



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας IV: Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης
Βιομηχανικών Διαδικασιών

Μελέτη της λειτουργίας Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (ΜΚΚ) ενός και δύο θαλάμων με συνθετικό και πραγματικό λύμα

Διπλωματική Εργασία

Ιντζές Ανέστης

Επιβλέπων καθηγητής: Λυμπεράτος Γεράσιμος

Αθήνα 2017

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο για την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο καινοτόμο και πρωτοποριακό αντικείμενο και την Δρα. Ασημίνα Τρεμούλη για την καθοριστική συμβολή της στην υλοποίηση της παρούσας εργασίας. Τέλος τον πιο σημαντικό συνεργάτη μου, τον αδερφό μου, Παύλο Ιντζέ, για τη συνδρομή του στην πειραματική διαδικασία και τη συμμετοχή του στη συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας.

Περιεχόμενα

Κατάλογος Γραφημάτων	5
Κατάλογος Πινάκων	6
Κατάλογος Εικόνων	7
Περίληψη	8
Abstract	9
Θεωρητικό Μέρος	10
1. Περιβάλλον.....	10
1.1. Περιβάλλον και παραγωγή ενέργειας	10
1.2. Επεξεργασία λυμάτων.....	11
2. Χρήσεις και πλεονεκτήματα των ΜΚΚ	12
2.1. Μονάδες βιολογικού καθαρισμού.....	12
2.2. Πλεονεκτήματα των ΜΚΚ.....	13
3. Αρχές λειτουργίας των ΜΚΚ.....	15
3.1. Η ανακάλυψη του βιοηλεκτρισμού	15
3.2. Η λειτουργία των ΜΚΚ	15
3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν το δυναμικό	17
4. Ηλεκτροπαραγωγοί μικροοργανισμοί	19
5. Δομή και βασικοί τύποι ΜΚΚ	21
5.1. Υλικά κατασκευής και δομικά μέρη	21
5.2. Μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου δύο θαλάμων	22
5.3. Μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου ενός θαλάμου	24
6. Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία της ΜΚΚ	25
6.1. Το pH	25
6.2. Η θερμοκρασία.....	26
6.3. Η αγωγιμότητα και η αλατότητα.....	26
6.4. Το υπόστρωμα.....	27
6.5. Η σύσταση των μικροοργανισμών	28
7. Άλλες εφαρμογές των ΜΚΚ.....	28
7.1. Παραγωγή υδρογόνου	28
7.2. Μικροβιακές Κυψελίδες αφαλάτωσης	29
7.3. Μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου μικροκλίμακας	29
7.4. Φωτοσυνθετικές ΜΚΚ	30
7.5. Οι ΜΚΚ ως βιοαισθητήρες	30

Πειραματικό Μέρος	32
8. Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου δύο θαλάμων.....	32
8.1. Πειραματική διάταξη	32
8.2. Εμβολιασμός και πειράματα.....	34
9. Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου ενός θαλάμου	36
9.1. Πειραματική διάταξη	36
9.2. Εμβολιασμός και πειράματα.....	38
9.2.1. Πρώτη περίοδος λειτουργίας.....	38
9.2.2. Δεύτερη περίοδος λειτουργίας	39
10. Αναλυτικές μέθοδοι	41
10.1. Καταγραφή δυναμικού και έντασης ρεύματος.....	41
10.2. Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου.....	41
10.3. Μέτρηση άλλων μακροτροφικών συστατικών	42
10.4. Μέτρηση pH και αγωγιμότητας	42
10.5. Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου.....	42
10.6. Υπολογισμός πυκνότητας ισχύος	43
10.7. Πειράματα πόλωσης	44
10.8. Υπολογισμός μέγιστης πυκνότητας ισχύος και εσωτερικής αντίστασης.....	45
10.9. Υπολογισμός απομάκρυνσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου	45
10.10. Υπολογισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών	45
Αποτελέσματα και Σχολιασμός	47
11. Μελέτη της λειτουργίας της MKK δύο θαλάμων	47
11.1. Επίδραση του pH.....	47
11.2. Επίδραση της θερμοκρασίας	50
12. Μελέτη της λειτουργίας της MKK ενός θαλάμου	56
12.1. Πρώτη περίοδος λειτουργίας.....	56
12.2. Δεύτερη περίοδος λειτουργίας.....	59
12.2.1. Εγκλιματισμός	59
12.2.2. Επίδραση της θερμοκρασίας	60
12.2.3. Επεξεργασία αστικού λύματος	63
12.2.4. Λειτουργία συνεχούς έργου με περιοδικές αλλαγές.....	65
12.2.5. Επίδραση αλατότητας και αγωγιμότητας.....	69
12.2.6. Σταθερότητα και σύγκριση με προηγούμενη περίοδο	74
Συμπεράσματα	76
Βιβλιογραφία	78

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1-1: Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού συμμετοχής των διαφόρων πηγών ενέργειας στην κάλυψη των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών από το 1966 έως και το 2016.....	10
Γράφημα 1-2: Γραφική απεικόνιση της ετήσιας μεταβολής παραγωγής ενέργειας (TWh) για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε διάφορες χώρες.....	11
Γράφημα 3-1: Σχηματική απεικόνιση των απωλειών σε μία ΜΚΚ, όπου φαίνονται οι περιοχές απωλειών ενεργοποίησης, ωμικές και συγκέντρωσης σε καμπύλη δυναμικού συναρτήσει ρεύματος (καμπύλη πόλωσης).....	18
Γράφημα 11-1: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ, πριν και μετά την επεξεργασία από τη ΜΚΚ, συναρτήσει του χρόνου. Σημειώνονται οι τιμές του pH για κάθε κύκλο	47
Γράφημα 11-2: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ, πριν και μετά την επεξεργασία από τη ΜΚΚ, συναρτήσει του χρόνου. Σημειώνονται οι θερμοκρασίες λειτουργίας κάθε κύκλου	51
Γράφημα 11-3: Οι καμπύλες δυναμικού που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας.....	53
Γράφημα 11-4: Οι καμπύλες ισχύος που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας.....	53
Γράφημα 12-1: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ στην έξοδο συναρτήσει του χρόνου. Φαίνεται ο διαχωρισμός των περιόδων τροφοδοσίας αστικού και τροποποιημένου αστικού λύματος.....	56
Γράφημα 12-2: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ (στην αρχή, κατά τη διάρκεια και στο τέλος των κύκλων) συναρτήσει του χρόνου.....	60
Γράφημα 12-3: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ (στην αρχή, κατά τη διάρκεια και στο τέλος των κύκλων) συναρτήσει του χρόνου. Φαίνεται ο διαχωρισμός για κάθε διαφορετική τιμή της επιβαλλόμενης θερμοκρασίας	61
Γράφημα 12-4: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ στην έξοδο συναρτήσει του χρόνου. Φαίνεται ο διαχωρισμός των περιόδων τροφοδοσίας αστικού και τροποποιημένου αστικού λύματος.....	63
Γράφημα 12-5: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ στην έξοδο συναρτήσει του χρόνου. Σημειώνονται οι περιοδικές αλλαγές του ανοδικού διαλύματος...65	65
Γράφημα 12-6: Οι καμπύλες δυναμικού που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν στο διάστημα μεταξύ των περιοδικών αλλαγών του ανοδικού διαλύματος.....	67
Γράφημα 12-7: Οι καμπύλες ισχύος που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν στο διάστημα μεταξύ των περιοδικών αλλαγών του ανοδικού διαλύματος.....	67

Γράφημα 12-8: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ στην έξοδο συναρτήσει του χρόνου. Σημειώνεται η σύσταση της τροφοδοσίας για κάθε περίοδο.....	69
Γράφημα 12-9: Οι καμπύλες δυναμικού που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αγωγιμότητας	72
Γράφημα 12-10: Οι καμπύλες ισχύος που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αγωγιμότητας	72
Γράφημα 12-11: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού συναρτήσει του χρόνου για το σύνολο της συνεχούς λειτουργίας με περιοδικές αλλαγές.....	74

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 5-1: Αναγράφονται συγκεντρωτικά τα χρησιμοποιούμενα υλικά ανά δομικό μέρος μίας ΜΚΚ και σημειώνεται ποια από αυτά είναι απαραίτητα για τους δύο τύπους ΜΚΚ που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη.....	22
Πίνακας 8-1: Οι ποσότητες των κύριων συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή της συνθετικής τροφοδοσίας	34
Πίνακας 8-2: Οι ποσότητες των συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων ιχνοστοιχείων Α, Β, Γ	35
Πίνακας 11-1: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας της ΜΚΚ δύο θαλάμων για τις τιμές pH που εξετάστηκαν	49
Πίνακας 11-2: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων από τα πειράματα πόλωσης της ΜΚΚ δύο θαλάμων για τις τιμές pH που εξετάστηκαν	49
Πίνακας 11-3: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας της ΜΚΚ δύο θαλάμων για τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.	52
Πίνακας 11-4: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων από τα πειράματα πόλωσης της ΜΚΚ δύο θαλάμων για θερμοκρασίες που εξετάστηκαν	54
Πίνακας 12-1: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας της ΜΚΚ ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια τροφοδοσίας με αστικό λύμα και τροποποιημένο αστικό λύμα με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών	58
Πίνακας 12-2: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας διαλείποντος έργου της ΜΚΚ ενός θαλάμου στους κύκλους κατά το τέλος του εγκλιματισμού και των πειραμάτων μεταβολής της θερμοκρασίας	62

Πίνακας 12-3: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας συνεχούς έργου της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια τροφοδοσίας με αστικό λύμα και τροποποιημένο αστικό λύμα	64
Πίνακας 12-4: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας συνεχούς έργου της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης περιοδικών αλλαγών του ανοδικού διαλύματος.....	66
Πίνακας 12-5: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων από τα πειράματα πόλωσης της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια των περιοδικών αλλαγών του ανοδικού διαλύματος.....	68
Πίνακας 12-6: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας συνεχούς έργου της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αγωγιμότητας και των πειραμάτων πόλωσης.....	71
Πίνακας 12-7: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας συνεχούς έργου της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αγωγιμότητας.....	71

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 3-1: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών λειτουργικών δομών μίας μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου.....	16
Εικόνα 4-1: Απεικόνιση TEM κυττάρων <i>Geobacter Sulfurreducens</i> ενωμένων με ινίδια (A), η δομική πρωτεΐνη PilA με Cn3D (B)	19
Εικόνα 5-1: Σχηματική αναπαράσταση μίας MKK δύο θαλάμων, με τα κυριότερα λειτουργικά μέρη και τις βασικότερες διεργασίες	23
Εικόνα 5-2: Σχηματική αναπαράσταση της απλούστερης δομής μίας MKK ενός θαλάμου, με τα κυριότερα λειτουργικά μέρη και τις βασικότερες διεργασίες.....	24
Εικόνα 7-1: Παράδειγμα MKK μικροκλίμακας παράλληλης ροής.....	30
Εικόνα 8-1: Φωτογραφία της MKK δύο θαλάμων κατά τη λειτουργία της. Σημειώνονται τα βασικότερα δομικά της μέρη	32
Εικόνα 9-1: Σχηματική απεικόνιση των βασικών λειτουργικών δομών της MKK ενός θαλάμου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας έρευνας. Κάτοψη (A), Τρισδιάστατη απεικόνιση (B).....	37
Εικόνα 9-2: Φωτογραφίες των διατάξεων τις καθόδου στις οποίες φαίνονται το ύφασμα GORE-TEX®, ο διάτρητος σωλήνας (A) και η ηλεκτροαγώγιμη πάστα με το ενσωματωμένο καλώδιο χαλκού (B).....	38
Εικόνα 9-3: Φωτογραφία της MKK ενός θαλάμου κατά τη λειτουργία της. Αναγράφονται τα κύρια μέρη	40

Περίληψη

Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ) μετατρέπουν τη δεσμευμένη χημική ενέργεια του υποστρώματος σε ηλεκτρική μέσω του μεταβολισμού αναερόβιων μικροοργανισμών που έχουν τη βιολογική ικανότητα να παράγουν ηλεκτρόνια. Αποδέκτης των ηλεκτρονίων είναι το ανοδικό ηλεκτρόδιο της ΜΚΚ ενώ συγχρόνως βιοαποικοδομείται οργανικό φορτίο και απομακρύνονται τοξικές ουσίες. Η ιδιότητα αυτή, καθιστά της ΜΚΚ έναν ιδιαίτερα ενδιαφέρον τρόπο επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων με άμεση παραγωγή καθαρής ενέργειας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν ΜΚΚ δύο και ενός θαλάμου, με την πρώτη να μελετάται ως προς την επίδραση του pH και της θερμοκρασίας και εντοπίστηκε ότι το βέλτιστο εύρος τιμών pH είναι μεταξύ 7 και 9. Η άνοδος της θερμοκρασίας, έως τους 35°C, φάνηκε να ενισχύει την παραγωγή δυναμικού και στους δύο τύπους ΜΚΚ. Η ΜΚΚ ενός θαλάμου μελετήθηκε σε δύο περιόδους για ποικίλα είδη τροφοδοσίας, αστικό λύμα, αστικό λύμα με προσθήκη ποσότητας ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών και με συνθετικό λύμα σε εύρος τιμών αγωγιμότητας, με προσθήκη επιπλέον ποσότητας άλατος (NaCl) ή μείωση της ποσότητας του ρυθμιστικού. Η παρουσία ρυθμιστικού αύξησε την αγωγιμότητα στο αστικό λύμα και επέφερε βελτίωση των μετρούμενων χαρακτηριστικών, μέχρι διπλασιασμού, της απόδοσης της κυψελίδας. Η προσθήκη άλατος προκάλεσε αύξηση της αγωγιμότητας από τα 12.25 mS/cm στα 17.24 mS/cm, χωρίς να παρατηρείται ανάλογη αξιοσημείωτη αύξηση της απόδοσης. Η σταθερότητα της απόδοσης ως προς το χρόνο μελετήθηκε και στις δύο περιόδους λειτουργίας της ΜΚΚ ενός θαλάμου και βρέθηκε ότι περιοδικές αλλαγές του ανοδικού διαλύματος σταθεροποιούν την απόδοση. Κάτα τη διάρκεια των περιοδικών αλλαγών το παραγόμενο δυναμικό παρέμεινε κοντά στις αρχικές τιμές για όλο το διάστημα ελέγχου της παραμέτρου αυτής, που ανήλθε σε 107 ημέρες, και η εσωτερική αντίσταση υπολογίστηκε στα 23 Ω. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η ΜΚΚ ενός θαλάμου είναι ικανή να επεξεργάζεται αστικό λύμα και να λειτουργεί για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς αξιόλογη μείωση της απόδοσης.

Abstract

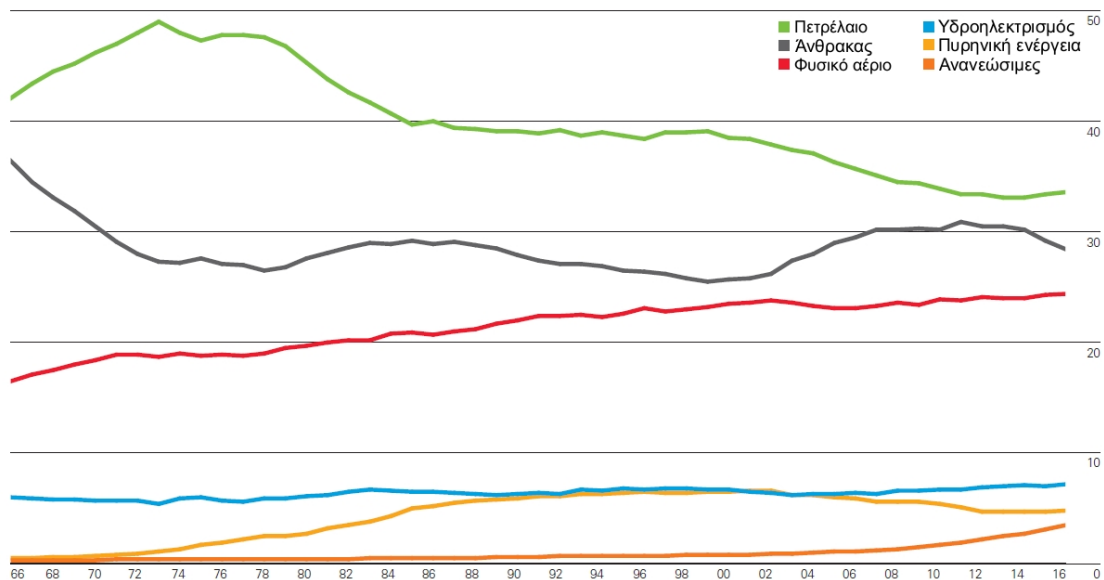
Microbial Fuel Cells (MFCs) convert the substrate-bound chemical energy to electrical through metabolic activities of anaerobic microorganisms who possess the ability to directly produce electrons. The final electron acceptor is the anodic electrode of the MFC, while simultaneously substrate is biodegraded and toxic substances are being remediated. The aforementioned characteristics render MFCs a particularly intriguing way of treating municipal and industrial wastewater combined with direct clean energy production. In this paper, a two and a single chamber MFCs have been studied, with the first being observed under different pH and temperature conditions and it was concluded that the optimal pH values are between 7 and 9. The increase of operating temperature, up to 35°C, was found to increase the voltage output for both MFCs. The single chamber MFC was studied for two intervals using various substrates, municipal wastewater, municipal wastewater enriched with phosphate buffer solution and with synthetic wastewater for a range of different anolyte conductivity values, achieved by the addition of salt (NaCl) or by reducing the amount of the added buffer solution. The presence of buffer solution led to an increase of conductivity for the municipal wastewater with a subsequent twofold increase of the observed yield characteristics. The adding of salt caused an increase of conductivity from 12.25 mS/cm to 17.24 mS/cm, not accompanied by a noteworthy improvement on performance. The long term stability of the single chamber MFC's performance was studied for both operational intervals and it was noted that periodic complete anolyte replacement contributes to stable performance. During the periodic replacements the observed voltage did not deviate considerably from the initially observed values, a trend that lasted for the 107 days during which this parameter was studied, with the internal resistance being calculated at 23 Ω . These results indicate that the single chamber MFC has the capability to treat municipal wastewater and to operate for a considerable amount of time without any remarkable decrease of performance.

Θεωρητικό Μέρος

1. Περιβάλλον

1.1. Περιβάλλον και παραγωγή ενέργειας

Από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι και σήμερα το μεγαλύτερο μέρος των ενεργειακών αναγκών του παγκόσμιου πληθυσμού καλύπτεται από την καύση στερεών, υγρών και αέριων υδρογονανθράκων. Η εξόρυξη υδρογονανθράκων, μίας περατής και μη ανανεώσιμης ποσότητας στην κλίμακα ζωής του ανθρώπου, καθίσταται ολοένα πιο δαπανηρή ως αποτέλεσμα της εξάντλησης των εύκολα προσβάσιμων κοιτασμάτων. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η αύξηση της εξάρτησης της παραγωγής από οικονομικούς δείκτες. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι ακριβότερη παραγωγή συνεπάγεται άνοδο των τιμών και επομένως μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε ταχέως αναπτυσσόμενες οικονομίες. Προβλέπεται ότι η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων θα προκαλέσει υστέρηση στην αγορά ήδη από το 2040 [1].



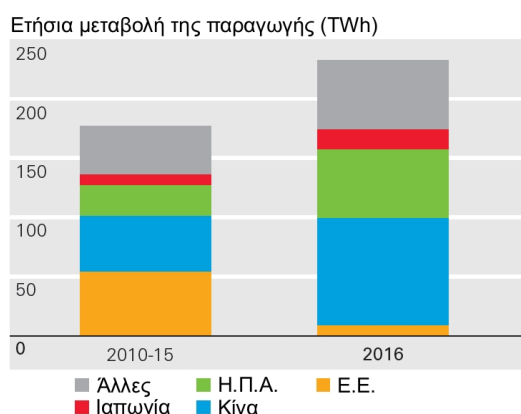
Γράφημα 1-1: Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού συμμετοχής των διαφόρων πηγών ενέργειας στην κάλυψη των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών από το 1966 έως και το 2016 [2].

Είναι πλέον γνωστός, αν όχι και εμφανής, ο αντίκτυπος της εξάρτησης αυτής στο περιβάλλον, την υγεία και την κοινωνία. Στο περιβάλλον, ο κορεσμός της ατμόσφαιρας με προϊόντα από την καύση υδρογονανθράκων εντείνει το φαινόμενο του θερμοκηπίου και οδηγεί σε παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας. Απόρροια της αύξησης αυτής φαίνεται να είναι η μεταβολή των καιρικών συνθηκών, η οποία είναι ιδιαίτερα εμφανής σε ορισμένες περιοχές του πλανήτη (π.χ. εδάφη με χαμηλό υψόμετρο, επιρρεπή σε ερημοποίηση) [3]. Η επιδείνωση των συνθηκών ζωής, ή ακόμη και η απώλεια ενδιαίτηματος για μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού, προκαλεί έντονα κοινωνικά φαινόμενα, όπως η μετανάστευση [4]. Στα παραπάνω έρχεται να προστεθεί η αρνητική επίδραση των παραγόμενων σωματιδίων και της κλιματικής αλλαγής στην υγεία.

Η πρόσφατη στροφή σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι ελπιδοφόρα. Πολλές χώρες, τόσο οι ανεπτυγμένες όσο και οι αναπτυσσόμενες, αντιλαμβάνονται την επιτακτική ανάγκη για παραγωγή καθαρής ενέργειας επενδύουν στην ηλιακή, την αιολική, την γεωθερμική και υδροηλεκτρική ενέργεια (καλύπτουν περίπου το 24% των ενεργειακών αναγκών της Ε.Ε.) [5]. Παρόλα αυτά οι προαναφερθείσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας υπόκεινται σε περιορισμούς. Με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τη διαθεσιμότητα και τη χωροθέτηση να αποτελούν τους σημαντικότερους. Οι αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις σε συνδυασμό με τους περιορισμούς των ανανεώσιμων πηγών δημιουργούν την ανάγκη για καινοτόμους τρόπους παραγωγής ενέργειας.

1.2. Επεξεργασία λυμάτων

Ένα ακόμη θέμα που απασχολεί τοπικές αλλά και διεθνείς κοινότητες είναι η ασφαλής διαχείριση των λυμάτων από αστικά κέντρα και βιομηχανίες. Η ραγδαία



Γράφημα 1-2: Γραφική απεικόνιση της ετήσιας μεταβολής παραγωγής ενέργειας (TWh) για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε διάφορες χώρες [2].

αύξηση και συσσώρευση πληθυσμού σε συνδυασμό με τις ολοένα αυξανόμενες καταναλωτικές ανάγκες εντείνουν το πρόβλημα [6]. Είναι γνωστό ότι λύματα με υψηλό οργανικό φορτίο ευθύνονται για το φαινόμενο του ευτροφισμού, την αύξηση του μικροβιακού φορτίου των υδάτων και για διαταραχές οικοσυστημάτων, λόγω αλλαγής των τροφικών σχέσεων των μικροοργανισμών και κατ' επέκταση του τροφικού πλέγματος [7]. Η διαχείριση των λυμάτων επιτυγχάνεται με επεξεργασία τους σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού, προκειμένου να μειωθεί το οργανικό τους φορτίο πριν καταλήξουν στο φυσικό περιβάλλον.

Ένας ιδιαίτερα ενδιαφέρον τρόπος είναι η επεξεργασία λυμάτων με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας μέσω χρήσης Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (ΜΚΚ). Οι ΜΚΚ εκμεταλλεύονται την ικανότητα ορισμένων αναερόβιων μικροοργανισμών να παράγουν ηλεκτρόνια για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Αν και οι ΜΚΚ υπόκεινται σε περιορισμούς, καθώς η απόδοση δεν είναι ευθέως ανάλογη της κλίμακας μεγέθους τους [8] και επειδή υπάρχει όριο στην ενέργεια που μπορεί να παραχθεί από έναν μικροοργανισμό [9], αποτελούν ένα ταχέως αναπτυσσόμενο και πολλά υποσχόμενο πεδίο. Το πλεονέκτημα των ΜΚΚ είναι ότι χρησιμοποιούν μία μέχρι πρότινος αχρησιμοποίητη ιδιότητα η οποία μπορεί να οδηγήσει στην απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από πηγές που μέχρι πρόσφατα αυτό δεν ήταν εφικτό. Επιπροσθέτως, η εφαρμογή τους επεκτείνεται και σε τομείς πέραν της ενέργειας όπως, η αφαλάτωση και η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Με αυτούς τους τρόπους οι ΜΚΚ ενισχύουν την προσπάθεια απεξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα αξιοποιώντας την δεσμευμένη χημική ενέργεια στο οργανικό φορτίο των λυμάτων.

2. Χρήσεις και πλεονεκτήματα των ΜΚΚ

2.1. Μονάδες βιολογικού καθαρισμού

Μία μονάδα βιολογικού καθαρισμού έχει ως στόχο τη μείωση του οργανικού φορτίου, των βαρέων μετάλλων και των τοξινών στην ποσότητα των λυμάτων που επεξεργάζεται. Η επεξεργασία πραγματοποιείται είτε με αερόβιους, είτε με αναερόβιους μικροοργανισμούς.

Η παραγωγή ενέργειας από τα κύτταρα μέσω οξείδωσης είναι μία ταχεία διαδικασία, έτσι η χρήση αερόβιων μικροοργανισμών χαρακτηρίζεται από εξίσου ταχεία μείωση του οργανικού φορτίου. Όμως, το διαλυμένο οξυγόνο στην ιλύ μιας μονάδας βιολογικού καθαρισμού είναι περιορισμένο, διότι απουσιάζουν φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, με αποτέλεσμα να απαιτείται συνεχής τροφοδοσία οξυγόνου και ανάδευση για την ομοιόμορφη κατανομή του στη δεξαμενή. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται δαπάνη μεγάλου ποσού ενέργειας, αυξάνοντας το κόστος της διαδικασίας [10].

Η χρήση αναερόβιων μικροοργανισμών για μείωση του οργανικού φορτίου οδηγεί στην παραγωγή βιοαερίου, πλούσιο σε μεθάνιο, το οποίο αφού καθαριστεί από προσμίξεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας. Ταυτόχρονα, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε εύρος θερμοκρασιών (30-50°C), καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεσόφιλοι ή θερμόφιλοι μικροοργανισμοί. Παρόλα αυτά, η βιοσυνθετική πορεία παραγωγής ενέργειας σε ανοξικές συνθήκες είναι μία σχετικά αργή διαδικασία, με άμεσο επακόλουθο τον αργό ρυθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου [10-12].

Η επεξεργασία των λυμάτων ευθύνεται για το 7.6% των παραγόμενων αερίων του θερμοκηπίου από βιομηχανίες, χωρίς να περιλαμβάνεται ο αντίκτυπος της παρεχόμενης ενέργειας [13].

2.2. Πλεονεκτήματα των MKK

Οι MKK χρησιμοποιούν τα αναερόβια ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια που αναπτύσσονται στην ιλύ με σκοπό την απευθείας παραγωγή ενέργειας. Αν και η χρήση τους υπόκειται στους ίδιους περιορισμούς που προαναφέρθηκαν στην αναερόβια χώνευση, ενέχουν πληθώρα πλεονεκτημάτων. Ειδικότερα, η χρήση MKK οδηγεί στην άμεση παραγωγή ενέργειας χωρίς να απαιτείται κάποια ιδιαίτερη επεξεργασία, όπως συμβαίνει για την παραγωγή μεθανίου, ενώ ταυτόχρονα το παραγόμενο ρεύμα αποτελεί μέτρο για την μεταβολική δραστηριότητα των μικροοργανισμών και την αποδοτικότητα της διάταξης σε πραγματικό χρόνο. Επίσης, μπορεί να αυτοσυντηρείται, επειδή τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια αναπαράγονται φυσικά στην ιλύ και ευδοκιμούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Επιπροσθέτως, οι ενεργειακές απαιτήσεις μίας ΜΚΚ περιορίζονται στην προσθήκη θρεπτικού υλικού και την ανάδευση και αναλογούν περίπου στο 10% της ενέργειας που παρέχεται στην αερόβια χώνευση.

Σημαντικό πλεονέκτημα των ΜΚΚ αποτελεί η δυνατότητα απομάκρυνσης νιτρικών, καθώς το απαιτούμενο ρεύμα για την αναγωγή τους ελαττώνεται όταν μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το ηλεκτρόδιο της καθόδου ως δότη ηλεκτρονίων (NO_3^- προς N_2). Η αντίδραση είναι εφικτή διότι το αναγωγικό δυναμικό του νιτρικού είναι παρόμοιο με αυτό του οξυγόνου και δρα ανταγωνιστικά προς αυτό [14]. Επίσης, οι ΜΚΚ έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποικοδόμηση αζωχρωμάτων, ιδιαίτερα τοξικών ενώσεων [15]. Ακόμη, πολλά ιόντα μετάλλων εξαιτίας του υψηλού αναγωγικού τους δυναμικού δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων και μπορούν να αναχθούν. Ένας ακόμη τρόπος απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με αξιοποίηση των ΜΚΚ είναι ο ηλεκτρικά υποκινούμενος καθαρισμός, στον οποίο το παραγόμενο από την κυψελίδα δυναμικό ωθεί τη μετακίνηση των κατιόντων των μετάλλων προς την κάθοδο διαμέσου του εδάφους [16]. Οι μέθοδοι αυτές έχουν εφαρμοστεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων όπως Zn, Cd, Cr, As, V, Pb και Sb [17-20]. Άξια αναφοράς είναι ακόμη η δυνατότητα απομάκρυνσης φωσφόρου κοντά στην κάθοδο υπό μορφή $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, λόγω του υψηλού pH που προκύπτει από την αναγωγή του οξυγόνου [18].

Πολλές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (π.χ. οξείδωση γλυκόζης) μπορούν να καταλυθούν και από απομονωμένα ένζυμα. Οι ενζυμικά καταλυόμενες βιοηλεκτροχημικές αντιδράσεις έχουν παρόμοια απόδοση με τις αντιδράσεις στις οποίες ο καταλύτης είναι μία ανόργανη ουσία και στα πλεονεκτήματα των ενζύμων συγκαταλέγονται το μειωμένο κόστος και το χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα για την παραγωγή τους. Τα καταλυτικά και τα σχετιζόμενα με τη μεταφορά ηλεκτρονίων ένζυμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ρεύματος κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν. Εντούτοις, η χρήση ενζύμων, παρακάμπτοντας την ανάγκη ύπαρξης ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών, επιφέρει περιορισμούς στη διαδικασία. Η δυσκολία απομόνωσης επαρκούς ποσότητας ενζύμων (ανάγκη γενετικά τροποποιημένων μικροοργανισμών), ακινητοποίησής τους πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, αδυναμίας επεξεργασίας πολύπλοκων ή μεταβαλλόμενων υποστρωμάτων και η σταδιακή

υποβάθμισή τους τα καθιστούν λιγότερο ελκυστικά από τη χρησιμοποίηση ζώντων μικροοργανισμών [21].

3. Αρχές λειτουργίας των MKK

3.1. Η ανακάλυψη του βιοηλεκτρισμού

Το φαινόμενο του βιοηλεκτρισμού, της ικανότητας δηλαδή των κυττάρων να πολώνονται και να δημιουργούν διαφορά δυναμικού μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού τους περιβάλλοντος, ανακαλύφθηκε το 1789 από τον Luigi Galvani. Ο Galvani παρατήρησε ότι εφαρμογή ενός ηλεκτρικά φορτισμένου μετάλλου στο ισχιακό νεύρο ενός νεκρού βατράχου προκαλούσε τη σύσπαση των μυών του ποδιού. Σχεδόν έναν αιώνα αργότερα, το 1911, ο Michael Cressé Potter ανακάλυψε ότι τα βακτήρια μπορούσαν να παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα [22]. Όμως η ανακάλυψή του δεν πυροδότησε πρόοδο ανάλογη με εκείνης του Galvani.

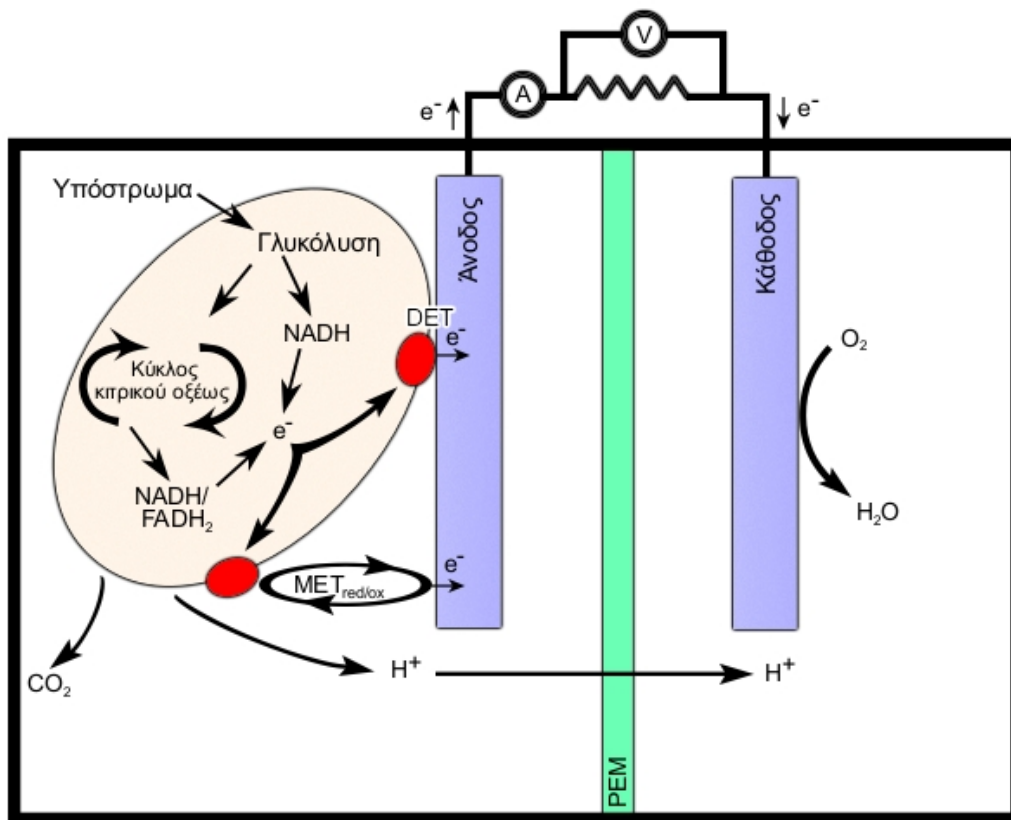
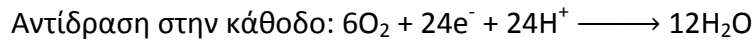
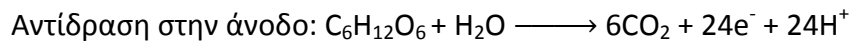
Με τη ραγδαία πρόοδο της ιατρικής και της βιολογίας που ακολούθησε, γνωρίζουμε σήμερα ότι πολλά κύτταρα χρησιμοποιούν το βιοηλεκτρισμό, όπως τα νευρικά, τα μυϊκά αλλά και ορισμένα βακτήρια. Η ικανότητα αυτή των κυττάρων έχει εκμεταλλευθεί και σε αυτή βασίζονται σύγχρονες διαγνωστικές τεχνικές, όπως το ηλεκτροκαρδιογράφημα, το ηλεκτρομυογράφημα και το ηλεκτροεγκεφαλογράφημα. Ξανά όμως η εκμετάλλευση της ικανότητας των προκαρυωτικών κυττάρων βρέθηκε να υπολείπεται. Στα τέλη του 20^{ου} αιώνα το ενδιαφέρον τόσο για το φαινόμενο, όσο και για τις εφαρμογές του εντάθηκε οδηγώντας στη δημιουργία των πρώτων MKK. Μόλις το 1999 αναγνωρίστηκε ότι δεν ήταν απαραίτητη η προσθήκη χημικών διαμεσολαβητών ή μορίων που φέρουν ηλεκτρόνια για να παραχθεί ρεύμα από μία MKK. Στις μέρες μας αποτελεί ένα εκτενώς και ταχέως μελετώμενο πεδίο [23].

3.2. Η λειτουργία των MKK

Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου είναι πολύπλοκα συστήματα που περιλαμβάνουν ταυτόχρονες βιολογικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες, με μεταφορά φορτίου, μάζας και ενέργειας. Ειδικότερα, η κατάλυση της αναερόβιας

αντίδρασης οξείδωσης του οργανικού υποστρώματος από μικροοργανισμούς έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρονίων, τα οποία μεταφέρονται με κυτταρικούς μηχανισμούς στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Εν συνεχεία, διέρχονται από εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα προς την κάθοδο παράγοντας ηλεκτρισμό.

Ενδεικτικά αναφέρεται η αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης



Εικόνα 3-1: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών λειτουργικών δομών μίας μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου. Παρουσιάζονται τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), ένα απλό εξωτερικό κύκλωμα και γενικές δράσεις. Στο κύτταρο εμφανίζονται οι βασικότερες μεταβολικές διεργασίες που συμμετέχουν στην παραγωγή και μεταφορά ηλεκτρονίων (DET: απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων, MET: διαμεσολαβούμενη μεταφορά ηλεκτρονίων)

Τα παραγόμενα πρωτόνια μεταναστεύουν προς το ηλεκτρόδιο της καθόδου διαμέσου του διαλύματος (μέσω μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων αν αυτή υπάρχει), διατηρώντας την ισορροπία φορτίου. Στην κάθοδο τα ηλεκτρόνια προκαλούν την αναγωγή ενός αποδέκτη ηλεκτρονίων (μέταλλα ή οξυγόνο). Στην

περίπτωση που ο αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο, τα πρωτόνια αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο με παράλληλη αναγωγή του οξυγόνου προς νερό. Σημειώνεται ότι η χρήση του οξυγόνου είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, καθώς έχει υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής και είναι ευρέως διαθέσιμο.

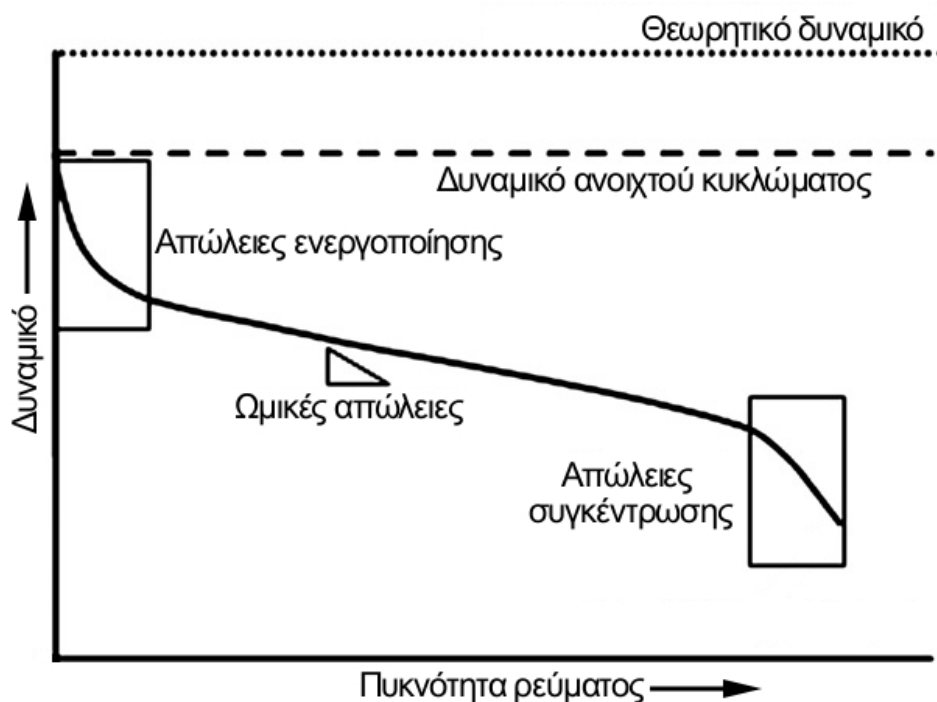
3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν το δυναμικό

Η μέγιστη θεωρητική διαφορά δυναμικού από την αναγωγή οξυγόνου στην κάθοδο και την οξείδωση γλυκόζης στην άνοδο είναι $E_{\max} = (0.805 \text{ V} - (-0.428 \text{ V})) = 1.233 \text{ V}$. Η απόδοση των ΜΚΚ είναι πάντα μικρότερη της θεωρητικά προβλεπόμενης, εξαιτίας απωλειών οφειλόμενων κυρίως σε τρία είδη αναντιστρεπτοτήτων, τις απώλειες ενεργοποίησης, τις ωμικές απώλειες και τις απώλειες συγκέντρωσης. Οι απώλειες αυτές συχνά αναφέρονται και ως υπερτάσεις [24].

Τα πειράματα πόλωσης αποτελούν σημαντικά εργαλεία για τον χαρακτηρισμό των ΜΚΚ και μπορούν να δώσουν στοιχεία για την συνεισφορά των διαφόρων τύπων απωλειών στην συνολική εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας. Στα πειράματα πόλωσης κατασκευάζεται καμπύλη (polarization curve) του δυναμικού συναρτήσει της έντασης, Γράφημα 3-1. Το δυναμικό που παρατηρείται στην κυψελίδα όταν επέρχεται μηδενισμός της έντασης του ρεύματος καλείται δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Voltage - OCV) και ισοδυναμεί με το μέγιστο ανακτήσιμο από την διάταξη. Η τιμή του παρατηρούμενου δυναμικού είναι $E_{\text{cell}} = OCV - IR_{\text{int}}$, όπου I είναι το παραγόμενο ρεύμα και R_{int} η συνολική εσωτερική αντίσταση της διάταξης, με το μετρούμενο δυναμικό να εξαρτάται συνήθως γραμμικά από την ένταση [25].

Οι απώλειες ενεργοποίησης προκύπτουν από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από το ένα μόριο φορέα (π.χ. γλυκόζη, φλαβίνες, κυτόχρωμα c) στο άλλο με τελικό αποδέκτη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό συμβαίνει διότι απαιτείται ενέργεια (ενέργεια ενεργοποίησης) για να είναι εφικτές οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Οι απώλειες ενεργοποίησης συνήθως παρουσιάζουν απότομη εκθετική αύξηση για χαμηλές τιμές της έντασης του ρεύματος, με σταθεροποίηση του ρυθμού μεταβολής για υψηλότερη ένταση. Ελαχιστοποίηση των απωλειών

αυτών μπορεί να επιτευχθεί με προσφορά θερμότητας, ταπείνωση της ενέργειας ενεργοποίησης, αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων και αύξηση των συγκεντρώσεων των μορίων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση [24, 26].



Γράφημα 3-1: Σχηματική απεικόνιση των απωλειών σε μία ΜΚΚ, όπου φαίνονται οι περιοχές απωλειών ενεργοποίησης, ωμικές και συγκέντρωσης σε καμπύλη δυναμικού συναρτήσει ρεύματος (καμπύλη πόλωσης) [27].

Η απώλεια δυναμικού που προκαλείται από την αντίσταση στη ροή του ηλεκτρικού φορτίου διαμέσου της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, εντός του διαλύματος και του ηλεκτροδίου (ανοδικού και καθοδικού) αποτελεί τις ωμικές υπερτάσεις. Οι ωμικές υπερτάσεις κυριαρχούν στις ενδιάμεσες πυκνότητες ρεύματος και μειώνονται γραμμικά κατά μήκος της καμπύλης, ακολουθώντας το νόμο του Ohm. Ελαττώνονται με χρήση μεμβρανών μικρότερης αντίστασης, αυξάνοντας την αγωγιμότητα του διαλύματος και με χρήση ηλεκτροδίων χαμηλότερης αντίστασης με όσο το δυνατόν μικρότερη απόσταση μεταξύ τους [24].

Οι απώλειες συγκέντρωσης οφείλονται στην δυσκολία μετακίνησης των χημικών ειδών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις. Οι υπερτάσεις συγκέντρωσης παρατηρούνται κυρίως όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή και οφείλονται στην αύξηση της συγκέντρωσης των θετικών φορτίων στην κάθοδο λόγω

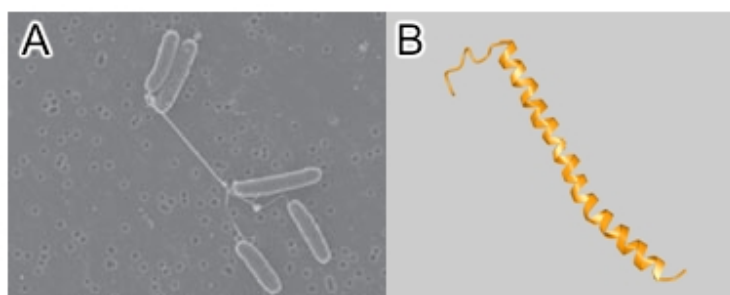
εξάντλησης του διαθέσιμου οξειδωτικού ή συσώρευσης των προϊόντων. Αντίστοιχο φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί και στην άνοδο, αλλά σε μικρότερη κλίμακα. Περιορισμός των απωλειών αυτών γίνεται συνήθως με αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου [27].

Λεπτομερέστερη ανάλυση της κατανομής των υπερτάσεων σε μια MKK μπορεί να γίνει και με άλλες μεθόδους, όπως κυκλική βολτομετρία (Cyclic Voltametry - CV) και φασματογραφία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS), για τις οποίες όμως είναι απαραίτητη η χρήση ποτενσιοστάτη.

4. Ηλεκτροπαραγωγοί μικροοργανισμοί

Ως ηλεκτροπαραγωγοί χαρακτηρίζονται οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί (κυρίως βακτήρια), οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να κωδικοποιούν το σχηματισμό οργανικών μορίων με τα οποία μπορούν να μετακινήσουν ηλεκτρόνια έξω από τον κυτταρικό χώρο. Τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από την γλυκόλυση ($\text{NAD}^+ \rightarrow \text{NADH}$) και τον κύκλο του κιτρικού οξέος ($\text{NAD}^+ \rightarrow \text{NADH}$ και $\text{FAD} \rightarrow \text{FADH}_2$). Τα βακτήρια προκειμένου να συνθέσουν ATP δημιουργούν μία διαφορά δυναμικού μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού της μεμβράνης με αποτέλεσμα τα μόρια φορείς των ηλεκτρονίων (NADH , FADH_2) να συγκεντρώνονται κοντά σε αυτή. Στα περισσότερα αναερόβια βακτήρια ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο εξωτερικό τους υπό μορφή διάφορων ανιόντων, αλλά στην περίπτωση των ηλεκτροπαραγωγών μεταφέρονται άμεσα με δύο κυρίως τρόπους.

Ο πρώτος είναι με απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων (Direct Electron Transfer - DET), η οποία πραγματοποιείται μέσω του κυτοχρώματος, μία αναγωγική πρωτεΐνη που περιέχει μία ομάδα σιδήρου (αίμη). Ειδικότερα, το εκτεθειμένο στην εξωτερική κυτταρική μεμβράνη κυτόχρωμα c έρχεται σε άμεση επαφή με το ηλεκτρόδιο άγοντας τα ηλεκτρόνια προς αυτό. Όμως και οι μικροοργανισμοί,



Εικόνα 3-2: Απεικόνιση TEM κυττάρων *Geobacter Sulfurreducens* ενωμένων με ινίδια (A) [28], η δομική πρωτεΐνη PiliA με Cn3D (B) [29].

οι οποίοι δεν έρχονται σε άμεση επαφή με το ηλεκτρόδιο, μπορούν να συνδέονται εμμέσως με αυτό και με γειτονικά κύτταρα, διαμέσου δομών γνωστών ως ινίδια, τα οποία σχηματίζουν ένα πυκνό δίκτυο ενώνοντας πολλά από τα κύτταρα του βιοφίλμ, αλλά και βοηθώντας στην αγκίστρωση των κυττάρων σε επιφάνειες. Τα ινίδια αποτελούνται από τη δομική πρωτεΐνη ινιδίνη, η οποία διατάσσεται ελικοειδώς γύρω από έναν υδρόφοβο πυρήνα [30, 31]. Συγκεκριμένα, τα εξωμεμβρανικά κυτοχρώματα c, τα σχετιζόμενα με τα ινίδια, του *Geobacter Sulfurreducens* φαίνεται να συμμετέχουν στη μεταφορά ηλεκτρονίων άλλου βακτηρίου (*Geobacter metallireducens*), αποδεικνύοντας έτσι την απευθείας διαειδική μεταφορά ηλεκτρονίων (Direct Interspecies Electron Transfer - DIET) [32, 33]. Στο *G. Sulfurreducens*, ένα εκτενώς μελετημένο δ-πρωτεοβακτήριο, τα τύπου IV ινίδια που σχηματίζει (μήκους 10-20μm), είναι αγώγιμα, με τη μεταφορά του φορτίου να γίνεται με τον ίδιο τρόπο που συμβαίνει στους νανοσωλήνες άνθρακα [34, 35]. Η αγωγιμότητα των ινιδίων συνεπάγεται ότι τα ηλεκτρόνια βρίσκονται διάσπαρτα σε όλο το μήκος των ινιδίων και δεν συγκεντρώνονται στα ειδικά οξειδοαναγωγικά κέντρα (π.χ. κυτόχρωμα c) [29].

Ο δεύτερος τρόπος μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι η διαμεσολαβούμενη μεταφορά ηλεκτρονίων (Mediated Electron Transfer - MET). Τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια εκκρίνουν διαλυτά μόρια (π.χ. φλαβίνες, πυοκυανίνη), τα οποία αλληλεπιδρούν με τα εκτεθειμένα στην εξωτερική μεμβράνη κυτοχρώματα και έχουν την ικανότητα να προσδένονται σε αυτά μέσω της αίμης, βοηθώντας στη μεταφορά των ηλεκτρονίων προς το ηλεκτρόδιο [36-38]. Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη των μορίων αυτών, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις προκαλεί σημαντική αύξηση του ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων αυξάνοντας την απόδοση μίας MKK και μειώνοντας τη μετρούμενη εσωτερική αντίσταση [39-41]. Παράλληλα, οι διαμεσολαβητές (π.χ. πυοκυανίνη), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες για προσδιορισμό του τρόπου μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον μικροβιακό πληθυσμό μίας MKK [42]. Σημειώνεται επίσης ότι, έκκριση φλαβινών έχει παρατηρηθεί και σε μύκητες (*Pichia Stititis*) [43]. Συμπερασματικά αξίζει να σημειωθεί ότι οι προαναφερθέντες τρόποι μεταφοράς ηλεκτρονίων συνδυάζονται τόσο σε κυτταρικό, όσο και σε διακυτταρικό επίπεδο.

Αν και στις περισσότερες ΜΚΚ (θερμοκρασία 30-40°C) ο μικροβιακός πληθυσμός αποτελείται από μεσόφιλα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια, ΜΚΚ έχουν μελετηθεί και με βιοφίλμ θερμόφιλων (*Thermincola potens* str. JR, *Thermincola ferriacetica*) σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (άνω των 50°C), όπου παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας [44-46]. Η απόδοση όμως μίας ΜΚΚ δεν εξαρτάται αποκλειστικά από την επικράτηση ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών στο βιοφίλμ. Μη ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια συνεισφέρουν στην παραγωγή ηλεκτρονίων μέσω ζυμωτικής διάσπασης πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους σε μικρότερα, απλούστερα μόρια, όπως η γλυκόζη. Με αυτόν τον τρόπο προσφέρουν το κατάλληλο θρεπτικό υπόστρωμα στα ηλεκτροπαραγωγά [47].

5. Δομή και βασικοί τύποι ΜΚΚ

5.1. Υλικά κατασκευής και δομικά μέρη

Στις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου διακρίνεται μία διάταξη ανόδου και μία καθόδου, αποτελούμενες από το θάλαμο και το ηλεκτρόδιο, πάντα παρουσία ηλεκτρολύτη. Στις πιο διαδεδομένες ΜΚΚ δύο θαλάμων είναι απαραίτητη η τοποθέτηση μεμβράνης ανταλλαγής κατιόντων (CEM) ή πρωτονίων (PEM) μεταξύ των θαλάμων, διότι το οξυγονωμένο διάλυμα της καθόδου δεν πρέπει να αναμιγνύεται με το ανοξικό της ανόδου, ενώ συγχρόνως πρέπει να είναι δυνατή η μεταφορά των παραγόμενων στην άνοδο πρωτονίων [25]. Συχνά, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της ΜΚΚ προστίθεται καταλύτης στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Το ρόλο του καταλύτη μπορεί να αναλάβει το αναπτυσσόμενο στην κάθοδο βιοφίλμ αερόβιων ή αναερόβιων μικροοργανισμών, όπου συνήθως δέκτης ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο ή νιτρικά και θειικά άλατα αντίστοιχα [25,48].

Πίνακας 5-1: Αναγράφονται συγκεντρωτικά τα χρησιμοποιούμενα υλικά ανά δομικό μέρος μίας MKK και σημειώνεται ποια από αυτά είναι απαραίτητα για τους δύο τύπους MKK που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη [25, 49-52].

Δομικά μέρη	Υλικά	Απαραίτητο για	
		MKK ενός θαλάμου	MKK δύο θαλάμων
Θάλαμος	Γυαλί, Plexiglas®, πολυουρεθάνη	•	•
Ηλεκτρόδιο Ανόδου	ύφασμα άνθρακα, βούρτσα ιών άνθρακα, τσόχα άνθρακα, χαρτί άνθρακα, πεπλεγμένος υαλώδης άνθρακας (RVC), κόκκοι γραφίτη, ράβδος γραφίτη, πλάκα γραφίτη, φύλλο γραφίτη, βούρτσα ιών γραφίτη, τσόχα γραφίτη, ενεργός άνθρακας	•	•
Ηλεκτρόδιο Καθόδου	όμοια με της ανόδου, πάστα γραφίτη, μέταλλα (Pt, Pt-black, μέταλλα επικαλυμμένα με Pt, MnO ₂)	•	•
Καταλύτης	λευκόχρυσος, μέλας λευκόχρυσος, ανιόντα και οξειδία μετάλλων (Fe ³⁺ , MnO ₂), Co-τέτρα-μεθυλική φαινυλοπορφυρίνη (CoTMPP), ενεργός άνθρακας (καθαρός ή σε συνδυασμό με άλλους καταλύτες)		
Μεμβράνη	Nafion, PDMS, φυσικό πολυμερές (eggshell membrane), κεραμικά		•

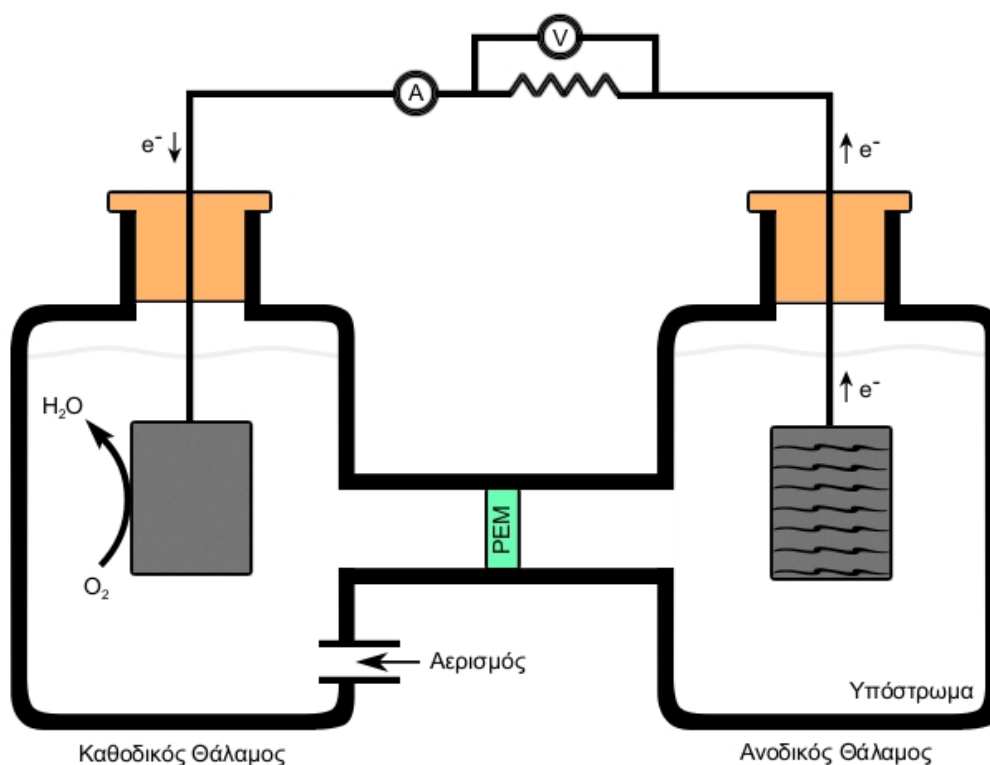
5.2. Μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου δύο θαλάμων

Γενικά στις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου διακρίνονται δύο κύριοι τύποι, οι MKK δύο θαλάμων και οι MKK ενός θαλάμου.

Τα σαφώς καθορισμένα και διαχωρισμένα δομικά μέρη των MKK δύο θαλάμων προσφέρονται για μελέτη των επιμέρους διεργασιών που λαμβάνουν χώρα, που τις καθιστά ελκυστικές για εργαστηριακή έρευνα. Στη βιβλιογραφία εντοπίζονται διάφορες αρχιτεκτονικές με συνηθέστερη αυτή του σχήματος 'H'. Η διάταξη αποτελείται από δύο θαλάμους, έναν της ανόδου και έναν της καθόδου.

Ο θάλαμος της ανόδου πληρώνεται με διάλυμα στο οποίο περιέχεται υπόστρωμα για τους ηλεκτροπαραγωγούς μικροοργανισμούς. Προκειμένου να επιτευχθεί η ροή ηλεκτρικού ρεύματος το βιοφίλμ αναπτύσσεται πάνω σε αγώγιμα υλικά (π.χ. ύφασμα άνθρακα, κόκκοι γραφίτη), τα οποία συνδέονται με το ανοδικό ηλεκτρόδιο. Η εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών πραγματοποιείται μέσω διοχέτευσης αερίου, συνήθως αζώτου.

Στον καθοδικό θάλαμο το ηλεκτρόδιο βρίσκεται βυθισμένο σε διάλυμα που περιέχει αποδέκτη ηλεκτρονίων, συνήθως οξυγόνο, σιδηροκυανιούχο ή υπερμαγγανικό. Για την αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας στην οποία λαμβάνει χώρα η αναγωγή χρησιμοποιείται αγώγιμο υλικό (π.χ. ύφασμα άνθρακα), με τον εκάστοτε καταλύτη να προστίθεται στην επιφάνεια αυτού.



Εικόνα 5-1: Σχηματική αναπαράσταση μίας MKK δύο θαλάμων, με τα κυριότερα λειτουργικά μέρη και τις βασικότερες διεργασίες. Φαίνονται οι δύο θάλαμοι, το καθοδικό και ανοδικό ηλεκτρόδιο, η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και ένα απλό εξωτερικό κύκλωμα.

Οι δύο θάλαμοι ενώνονται και στο σημείο επαφής τοποθετείται μία μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων (π.χ. Proton Exchange Membrane - PEM), για να διατηρηθεί η ομοιογένεια τα δύο διαλύματα βρίσκονται υπό συνεχή ανάδευση. Οι MKK δύο θαλάμων εξαιτίας της πολύπλοκης κατασκευής τους και της ανάγκης δύο

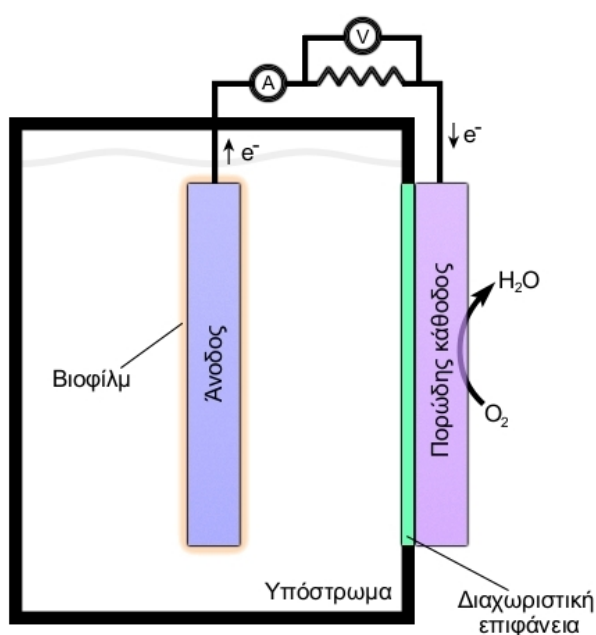
διαλυμάτων παρουσιάζουν δυσκολία στην αύξηση της κλίμακάς τους, που αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την αξιοποίηση των ΜΚΚ.

5.3. Μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου ενός θαλάμου

Μία άλλη συνήθης διάταξη είναι οι ΜΚΚ ενός θαλάμου. Σε αυτή, ο θάλαμος αποτελεί την άνοδο και ο ατμοσφαιρικός αέρας την κάθοδο.

Στον ανοδικό θάλαμο περιέχεται διάλυμα υποστρώματος και βιοφίλμ ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών, προσκολλημένο συνήθως σε αγώγιμα υλικά (π.χ. κόκκοι γραφίτη). Για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο της ανόδου από το σύνολο του όγκου της ΜΚΚ χρησιμοποιούνται αγώγιμα υλικά (π.χ. ράβδοι άνθρακα, βούρτσες άνθρακα). Ομοίως με τις ΜΚΚ δύο θαλάμων, προσθήκη αερίου αζώτου εξασφαλίζει αναερόβιες συνθήκες στο θάλαμο.

Η διάταξη της καθόδου αποτελείται από μία διαχωριστική επιφάνεια,



Εικόνα 5-2: Σχηματική αναπαράσταση της απλούστερης δομής μίας ΜΚΚ ενός θαλάμου, με τα κυριότερα λειτουργικά μέρη και τις βασικότερες διεργασίες. Φαίνεται ο ανοδικός θάλαμος, το καθοδικό και ανοδικό ηλεκτρόδιο, η διαχωριστική μεμβράνη και ένα απλό εξωτερικό κύκλωμα.

διαπερατή για τα πρωτόνια, με την εσωτερική της πλευρά εκτεθειμένη στο ανοδικό διάλυμα και με την εξωτερική να εφάπτεται στο καθοδικό ηλεκτρόδιο που βρίσκεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα (αποδέκτης ηλεκτρονίων το οξυγόνο), εξαλείφοντας την ανάγκη για ειδικό αερισμό. Σε αρκετές περιπτώσεις, η μηχανική στήριξη της διαχωριστικής επιφάνειας εξασφαλίζεται από κατασκευή ειδικών δομών.

Οι ΜΚΚ ενός θαλάμου βρίσκονται συνήθως σε λειτουργία συνεχούς έργου, όπου η απαραίτητη ανάδευση εξασφαλίζεται από τη ροή της τροφοδοσίας.

Ταυτόχρονα, η απλούστερη δομή τους και η μείωση του λειτουργικού κόστους παρέχουν τη δυνατότητα κατασκευής διατάξεων σε μεγάλη κλίμακα.

6. Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία της MKK

Η λειτουργία μίας Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου επηρεάζεται από πληθώρα παραμέτρων, όπως η απόσταση των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου, η απόσταση των γεωμετρικών μέσων των ηλεκτροδίων (δηλαδή η απόσταση του μέσου αυτών και όχι των πλησιέστερων τμημάτων τους) [53], αλλά και από την επιφάνεια κατ' όγκο του υλικού της ανόδου. Ακόμα επηρεάζεται από το είδος του αποδέκτη ηλεκτρονίων, ουσιών με υψηλό δυναμικό αναγωγής, δηλαδή μέταλλα ($K_3Fe(CN)_6$, $K_2Cr_2O_7$ κ.α.) ή συνηθέστερα οξυγόνο, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας και του χαμηλού κόστους. Σημαντική επιρροή ασκεί επίσης το υλικό της καθόδου (ύφασμα άνθρακα, ίνες άνθρακα, κόκκοι γραφίτη, επεξεργασμένες ή ενεργοποιημένες μορφές αυτών), το είδος του καταλύτη (Pt, MnO_2 , ενεργός άνθρακας) και η χρήση ή μη συνδετικού πολυμερούς (PTFE) [25, 54, 55]. Στις παραμέτρους περιλαμβάνεται ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, η ενδεχόμενη ανατροφοδοσία, ο τύπος της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων (πρωτονίων – PEM ή ανιόντων - AEM) [56], καθώς και στην περίπτωση απουσίας αυτής το είδος του διαχωριστικού υλικού [57].

Παρακάτω αναλύονται άλλοι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν της απόδοση μίας MKK και χρίζουν ιδιαίτερου ενδιαφέροντος στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, οι οποίοι είναι το pH, η θερμοκρασία, η αλατότητα, η αγωγιμότητα, ο τύπος του υποστρώματος και ο πληθυσμός των μικροοργανισμών.

6.1. Το pH

Το pH σε μία MKK μεταβάλλεται κατά τη λειτουργία της επειδή, ο μεταβολισμός του υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς συνοδεύεται από ταυτόχρονη παραγωγή πρωτονίων. Στις MKK δύο θαλάμων αυτό οδηγεί σε μείωση του pH στην περιοχή της ανόδου, ενώ στην κάθοδο η κατανάλωση πρωτονίων προκαλεί αύξηση του pH. Η διατήρηση του pH στην άνοδο σε ουδέτερες τιμές

παρέχει ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και η προσθήκη ρυθμιστικού στην κάθοδο εξασφαλίζει την διατήρηση της βαθμίδας pH σε κατάλληλα επίπεδα [58]. Στις MKK ενός θαλάμου η απώλεια πρωτονίων στην κάθοδο οδηγεί στην αύξηση του pH του ανοδικού διαλύματος. Για επιθυμητή τιμή λειτουργίας pH=7 κρίνεται κατάλληλο ένα ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (με pK_a περίπου 7.2) [59].

6.2. Η θερμοκρασία

Η θερμοκρασία λειτουργίας μίας MKK διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοσή της. Οι περισσότερες μελέτες MKK γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου (20-35°C), όπου κατά κανόνα υψηλότερη θερμοκρασία συνεπάγεται καλύτερη απόδοση. Έρευνες έχουν δείξει ότι μείωση της θερμοκρασίας από την περιοχή των 30°C προς τους 20°C οδηγεί σε πτώση της παραγόμενης ισχύος, ενώ μείωση κάτω από τους 15°C ενδέχεται να οδηγήσει στο μηδενισμό της. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί σχεδόν γραμμική σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας και της αποδιδόμενης ισχύος με σταδιακή μείωση από τους 30°C στους 4°C, με τους 10°C και 4°C να αποδίδουν σχεδόν αμελητέα ισχύ. Παράλληλα, η εκκίνηση της λειτουργίας των MKK στο προαναφερθέν εύρος θερμοκρασιών έδειξε ότι για μικρότερες θερμοκρασίες απαιτούταν περισσότερος χρόνος (έως και τετραπλάσιος) για την έναρξη παραγωγής ισχύος και στις θερμοκρασίες κάτω από 15-10°C να μην παρατηρείται εμφάνιση δυναμικού [60, 61]. Η τάση αυτή, αυξημένη απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες, επεκτείνεται και σε θερμοκρασίες άνω των 50°C, όταν ο μικροβιακός πληθυσμός της κυψελίδας αποτελείται από θερμοφίλους μικροοργανισμούς [44]. Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι στη βιβλιογραφία περιγράφονται και περιπτώσεις βελτίωσης της απόδοσης με μείωση της θερμοκρασίας [62].

6.3. Η αγωγιμότητα και η αλατότητα

Σε μία MKK η απόδοση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αγωγιμότητα του διαλύματος (ανόδου και καθόδου), επειδή μεγαλύτερες τιμές της διευκολύνουν τη μετανάστευση των πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο. Αύξηση της

αγωγιμότητας μπορεί να επιφέρει πολλαπλασιασμό της παραγόμενης πυκνότητας ρεύματος [61, 63]. Ακόμη και μικρές διαφορές στην αγωγιμότητα (3.2 με 3.0 mS/cm), με χρήση διαφορετικών ρυθμιστικών διαλυμάτων ίσων συγκεντρώσεων, δίνουν σημαντική διαφορά στην τιμή της ωμικής αντίστασης και της παραγόμενης ισχύος. Προσθήκη άλατος (NaCl) με σκοπό την εξίσωση της αγωγιμότητας των διαλυμάτων επιφέρει και εξίσωση της μέγιστης παραγόμενης ισχύος [59]. Όμως, υπερβολική αύξηση της αλατότητας επιδρά αρνητικά στους μικροοργανισμούς της κυψελίδας [64]. Προκύπτει λοιπόν ότι συνήθως αυξημένη αγωγιμότητα συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης ισχύος.

6.4. Το υπόστρωμα

Το υπόστρωμα φέρει το απαιτούμενο οργανικό φορτίο για το μεταβολισμό των μικροοργανισμών μίας MKK. Το αρχικό φορτίο και η κατανάλωσή του μετράται μέσω του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΧΑΟ, g/L). Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου κατά τη λειτουργία της MKK, γιατί ο υπολογισμός της πυκνότητας ισχύος και της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου στηρίζονται σε αυτό. Το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται για μεγαλύτερες αρχικές τιμές οργανικού φορτίου και μπορεί να φτάσει το 97% [63, 65]. Παρόλα αυτά για πολύ υψηλή συγκέντρωση παρατηρείται μείωση της απόδοσης που οφείλεται σε άμεση οξείδωση του υποστρώματος στην άνοδο και πιθανώς στην ενίσχυση της ανάπτυξης ανταγωνιστικών μικροοργανισμών [66].

Ποικίλα είδη υποστρωμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί σε MKK, με τιμές ΧΑΟ που κυμαίνονται από 0.0053 έως 5.57 g_{ΧΑΟ}/L. Μεταξύ αυτών συγκαταλέγονται, αστικό λύμα, απόβλητα από επεξεργασία οργανικών προϊόντων (γαλακτοβιομηχανία, κλωστοϋφαντουργία, βυρσοδεψία κ.α.), απορροή υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και συνθετικό λύμα, το οποίο μπορεί να έχει οποιαδήποτε επιθυμητά χαρακτηριστικά [67]. Η αγωγιμότητα των φυσικών υποστρωμάτων είναι συνήθως χαμηλή (3 mS/cm) και για επίτευξη υψηλών αποδόσεων στις MKK απαιτείται αύξησή της [61].

6.5. Η σύσταση των μικροοργανισμών

Όπως συμβαίνει με όλα τα φυσικά δείγματα (εδάφους, υδάτων) έτσι και στα δείγματα ιλύος, ένα ποσοστό των μικροοργανισμών δεν ταυτοποιείται (30% περίπου). Παρόλα αυτά έχει γίνει ταυτοποίηση σε πληθώρα ειδών με αποτέλεσμα να αναμένονται συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί στην ιλύ με επικρατέστερα τα α , β , γ , δ -Proteobacteria, Cytophaga, Flexibacter, Bacteroides και Clostridia [34, 39, 68, 69].

Η σύσταση των μικροοργανισμών σε μία MKK επηρεάζεται από τη λειτουργία της [69, 70]. Σε συνθήκες συνεχούς έργου, μέχρι και το 99% των μικροοργανισμών του αρχικού βιοφίλμ δύναται να απομακρυνθεί σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (20 ημερών) [68]. Προκύπτει επομένως, ότι στην περίπτωση όπου ο αρχικός εμβολιασμός έχει γίνει με καθαρές καλλιέργειες ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων και όταν η τροφοδοσία αποτελείται από αστικό λύμα, το σύνολο του μικροβιακού πληθυσμού της κυψελίδας μεταβάλλεται.

Επίσης, η χρησιμοποίηση καθαρής καλλιέργειας υστερεί από καλλιέργεια φυσικού δείγματος, με την αυξημένη βιοποικιλότητα της δεύτερης να προσφέρει αντοχή σε μεταβολές των συνθηκών όπως θερμοκρασία και σύσταση υποστρώματος. Ταυτόχρονα, η μεγαλύτερη ποικιλότητα ενεργών μορίων και μεταφορέων ηλεκτρονίων σε μεικτούς πληθυσμούς βελτιώνει την ηλεκτροπαραγωγική ικανότητα των MKK [71].

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών εξαρτάται και από τη χρήση μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Nafion), η οποία συντελεί στη μείωση του ολικού μικροβιακού πληθυσμού και της βιοποικιλότητας της ανόδου - σε σχέση με μία MKK ενός θαλάμου στην οποία δεν έχει χρησιμοποιηθεί μεμβράνη [72].

7. Άλλες εφαρμογές των MKK

7.1. Παραγωγή υδρογόνου

Η ίδια λογική που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικού δυναμικού σε μία MKK μπορεί να ακολουθηθεί και για την παραγωγή αέριου υδρογόνου. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια από τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια της ανόδου ενώνονται

με τα πρωτόνια προς σχηματισμό υδρογόνου μέσω μίας ενδόθερμης αντίδρασης. Η απαιτούμενη ενέργεια μπορεί να παρέχεται εξωγενώς ή από μία ΜΚΚ. Αν και οι διατάξεις αυτού του είδους αναφέρονται στη βιβλιογραφία με ποικίλες ονομασίες (BEAMR, BEC) μπορούν να χαρακτηριστούν επαρκώς ως Μικροβιακές Κυψελίδες Ηλεκτρόλυσης (ΜΚΗ) [25].

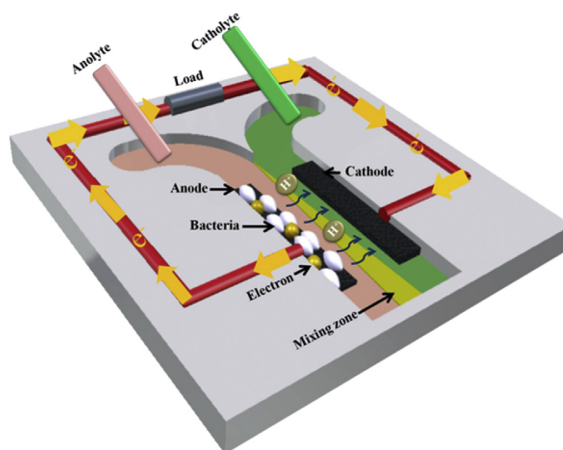
7.2. Μικροβιακές Κυψελίδες αφαλάτωσης

Οι εντεινόμενες κλιματικές αλλαγές και η ερημοποίηση εδαφών, με παράλληλη αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, δημιουργούν την επιτακτική ανάγκη ανάκτησης κάθε διαθέσιμου υδάτινου πόρου. Τροποποιημένες ΜΚΚ, με προσθήκη ενδιάμεσου θαλάμου μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού θαλάμου, και παρεμβολή μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων και κατιόντων, ονομάζονται Μικροβιακές Κυψελίδες Αφαλάτωσης (ΜΚΑ). Το παραγόμενο ηλεκτρικό πεδίο κατά τη λειτουργία της ΜΚΑ (κατ' αναλογία με τις ΜΚΚ) ωθεί τα ανιόντα προς την άνοδο και τα κατιόντα προς την κάθοδο, αφαλατώνοντας το διερχόμενο από τον μεσαίο θάλαμο διάλυμα [73]. Σημαντικότερο πλεονέκτημα των ΜΚΑ είναι η ταυτόχρονη επεξεργασία λυμάτων και εφαρμογή της παραγόμενης ενέργειας, υπό μορφή της διαφοράς δυναμικού, για αφαλάτωση, μια εξαιρετικά ενεργοβόρο διεργασία. Η εντεινόμενη έρευνα στην υποκατηγορία αυτή των ΜΚΚ έχει οδηγήσει σε αύξηση της χωρητικότητας των θαλάμων των διατάξεων σε δεκάδες λίτρα και στη δυνατότητα συμπαραγωγής υδρογόνου [74].

7.3. Μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου μικροκλίμακας

Ένας ακόμη αξιοσημείωτος τύπος ΜΚΚ είναι οι ΜΚΚ μικροκλίμακας. Οι διατάξεις αυτές είναι είτε ενός, είτε δύο θαλάμων με το μικρό μέγεθος να οδηγεί σε αύξηση απόδοσης, καθώς ελαχιστοποιούνται οι αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτροδίων και αυξάνεται ο λόγος επιφάνειας επαφής προς τον όγκο του διαλύματος. Σε αυτές του ενός θαλάμου ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι Κυψελίδες παράλληλης ροής, στις οποίες το ανοδικό και το καθοδικό διάλυμα ρέουν σε επαφή μεταξύ τους. Πιθανές εφαρμογές είναι η χρήση ως

βιοαισθητήρες ταχείας απόκρισης με χαμηλά όρια ανίχνευσης, η μελέτη ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών και η παροχή ενέργειας σε εμφυτεύματα. Παρόλα αυτά η κατασκευή σε μικροκλίμακα παρουσιάζει δυσκολίες στην κατασκευή και τη συντήρηση [75, 76].



Εικόνα 7-1: Παράδειγμα MKK μικροκλίμακας παράλληλης ροής [75].

7.4. Φωτοσυνθετικές MKK

Υπάρχουν MKK η λειτουργία των οποίων εκμεταλλεύεται τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Στην άνοδο αυτών των MKK βρίσκεται βιοφίλμ ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών και στην κάθοδο αναπτύσσονται φωτοσυνθετικοί, συνήθως άλγη. Τα παραγόμενα στην άνοδο ηλεκτρόνια κατευθύνονται στο καθοδικό ηλεκτρόδιο στο οποίο το παραγόμενο από την αντίδραση της φωτοσύνθεσης οξυγόνο αντιδρά με τα πρωτόνια προς σχηματισμό νερού. Παράλληλα, η παραγόμενη γλυκόζη, ή ακόμα και η άλγη [77], μπορεί να χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα από τους μικροοργανισμούς με το απαιτούμενο διοξείδιο του άνθρακα να παρέχεται στο σύστημα είτε φυσικά είτε τεχνητά, όπως επίσης και το απαραίτητο φάσμα φωτός (ηλιακό ή τεχνητό). Οι MKK αυτού του τύπου συναντιούνται σε διάταξη ενός, δύο ή και τριών θαλάμων, με την τελευταία να χρησιμοποιείται για αφαλάτωση. Οι πιθανές χρήσεις τους συνοψίζονται στην παραγωγή ενέργειας, την επεξεργασία λύματος, την καλλιέργεια άλγης, την απομάκρυνση διοξειδίου και την παραγωγή οξυγόνου [78].

7.5. Οι MKK ως βιοαισθητήρες

Βιοαισθητήρες με βάση τις MKK χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανίχνευση της οργανικής φόρτισης και τοξικότητας υδάτων, με νεότερες εφαρμογές να παρέχουν τη δυνατότητα ανίχνευσης ακόμη και συγκεκριμένων αλληλουχιών DNA

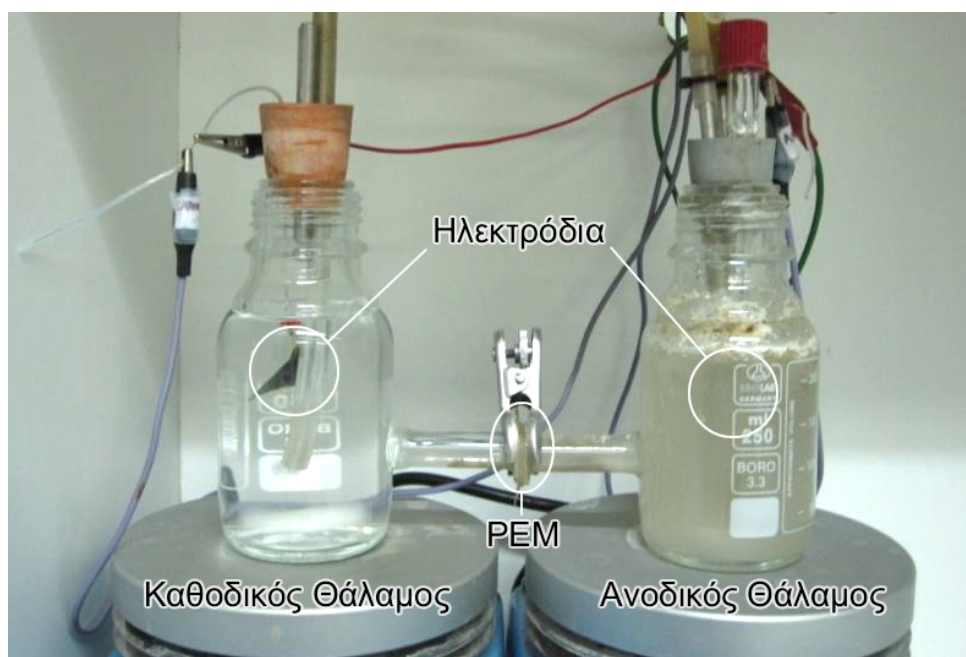
[79-81]. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματά τους συγκαταλέγονται η δυνατότητα χρήσης του ελεγχόμενου μέσου ως υπόστρωμα, της αυτόνομης αναγέννησής τους από επίδραση τοξικών ουσιών ή ακραίων συνθηκών (εφόσον δεν επέλθει πλήρης θανάτωση του βιοφίλμ) και στο γεγονός ότι δεν απαιτείται εξωτερική παροχή ενέργειας για την αποστολή ηλεκτρικού σήματος. Με χρόνους απόκρισης της τάξης των μερικών λεπτών είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και ως συστήματα ανίχνευσης σε άλλες διεργασίες [82]. Οι χαμηλές ανάγκες τους για λειτουργία και συντήρηση, καθιστούν τέτοια συστήματα ιδανικά για απευθείας παρακολούθηση παραμέτρων σε απομονωμένες περιοχές, ή την παροχή ενέργειας σε άλλους αισθητήρες [83, 84]. Εκτός από την μεταβολή της απόδοσης ανάλογα με τις διαφοροποιήσεις στο εξεταζόμενο μέσο, ο ρυθμός μείωσης της απόδοσης της διάταξης σε βάθος χρόνου, σε σχέση με τον αναμενόμενο, μπορεί να λειτουργήσει ως έναυσμα για περαιτέρω αναλυτικούς ελέγχους.

Πειραματικό Μέρος

8. Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου δύο θαλάμων

8.1. Πειραματική διάταξη

Η ΜΚΚ δύο θαλάμων που χρησιμοποιήθηκε αποτελούταν από δύο τροποποιημένες γυάλινες φιάλες Duran (χωρητικότητας 250 mL) συνδεδεμένες μεταξύ τους μέσω γυάλινου σωλήνα (κυψελίδα τύπου H). Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων (ΜΑΠ) - Proton Exchange Membrane (PEM) - (Nafion 117) συγκρατούταν μεταξύ των τμημάτων του σωλήνα, η ασφαλής σύνδεση των οποίων εξασφαλιζόταν με τη βοήθεια συνδετήρα, επιτρέποντας την ηλεκτρολυτική επαφή των δύο θαλάμων της.



Εικόνα 8-1: Φωτογραφία της ΜΚΚ δύο θαλάμων κατά τη λειτουργία της. Σημειώνονται τα βασικότερα δομικά της μέρη (ανοδικός και καθοδικός θάλαμος, ηλεκτρόδια και η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων – PEM).

Πριν τοποθετηθεί στην κυψελίδα, η ΜΑΠ είχε υποστεί επεξεργασία με υδατικό διάλυμα H_2O_2 0.1 M στους 80°C , και εμβάπτιση σε διάλυμα H_2SO_4 0.1 M, ακολουθούμενα από πλύση με απιονισμένο νερό, και τέλος φύλαξη σε απιονισμένο νερό μέχρι την χρήση της στην διάταξη.

Τα δύο ηλεκτρόδια της κυψελίδας, μεγέθους 2.3cm × 3cm το καθένα, είχαν παραμείνει βυθισμένα για μία ημέρα σε απιονισμένο νερό πριν την χρήση τους. Το ηλεκτρόδιο της καθόδου ήταν κατασκευασμένο από ύφασμα άνθρακα (carbon cloth) επικαλυμμένο με καταλύτη Pt (ETEK, επιφανειακής φόρτισης 0.5 mg/cm²), και αυτό της ανόδου ήταν κατασκευασμένο από χαρτί ινών άνθρακα (carbon fiber paper) (Toray, TGP-H-060, 10 wt% wet proofing).

Σύρματα χαλκού χρησιμοποιήθηκαν για να κλείσει το κύκλωμα, προσφέροντας ταυτόχρονα μηχανική στήριξη στα ηλεκτρόδια ώστε αυτά να αιωρούνται στο μέσο περίπου της κάθε φιάλης. Η συγκράτηση των ηλεκτροδίων στα σύρματα χαλκού, που βρίσκονταν εντός σωλήνων (fluorinated ethylene propylene) (εσωτερικής διαμέτρου 0.8mm), επετεύχθη με χρήση αγώγιμης εποξειδικής ρητίνης (RS, No: 186-3616).

Οι δύο φιάλες έφεραν πώμα υπό μορφή τάπας, από τις οποίες διέρχονταν τα σύρματα χαλκού. Στην άνοδο το στόμιο ήταν ερμητικά σφραγισμένο για διατήρηση των αναερόβιων συνθηκών και σωληνάκι (διαμέτρου 0.8 cm) για να επιτρέπει δειγματοληψία και τη διοχέτευση μίγματος N₂/CO₂. Στην κάθοδο τα σωληνάκια (διαμέτρου 0.8 cm) χρησίμευαν για εξαναγκασμό της κυκλοφορίας του παρεχόμενου με αντλία αέρα, ώστε να γίνεται καλός αερισμός του διαλύματος. Η ομοιογένεια του ανοδικού και καθοδικού διαλύματος εξασφαλιζόταν με τη βοήθεια μαγνητικών αναδευτήρων πάνω στους οποίους ήταν τοποθετημένες οι φιάλες.

Η όλη διάταξη βρισκόταν εντός θαλάμου, ο οποίος διέθεται θερμική αντίσταση για ρύθμιση της θερμοκρασίας και ανεμιστηράκι για την ομοιόμορφη κατανομή της στο χώρο.

Στο εξωτερικό κύκλωμα μεταξύ ανόδου και καθόδου παρεμβαλλόταν κουτί μεταβλητών αντιστάσεων (RS, No: 211-159) με την επιβαλλόμενη αντίσταση ρυθμισμένη στα 100 Ω, εκτός και αν αναφέρεται διαφορετικά. Για την μέτρηση του δυναμικού της κυψελίδας χρησιμοποιήθηκε σύστημα ανίχνευσης αναλογικού σήματος εισόδου (ADAM-4019+), το οποίο καταγραφόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη βοήθεια κατάλληλου προγράμματος. Η μέτρηση του ρεύματος γινόταν με πολύμετρο (Mastech, MY64).

8.2. Εμβολιασμός και πειράματα

Για την λειτουργία της MKK δύο θαλάμων είχε προηγηθεί εμβολιασμός με αναερόβια ιλύ από μονάδα βιολογικού καθαρισμού της Πάτρας με στόχο την ανάπτυξη βιοφίλμ ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Ο εμβολιασμός έγινε με προσθήκη ιλύος 10% v/v στα συνολικά 250 mL του διαλύματος της συνθετικής τροφοδοσίας της ανόδου.

Η προαναφερθείσα ιλύ είχε τα ακόλουθα κύρια χαρακτηριστικά: pH = 7.19 ± 0.07 , ΧΑΟ 0.7 ± 0.1 g_{ΧΑΟ}/L, ολικά αιωρούμενα στερεά - Total Suspended Solids (TSS) 30.15 ± 3.94 g/L, πτητικά αιωρούμενα στερεά - Volatile Suspended Solids (VSS) 14.86 ± 1.86 g/L.

Η τροφοδοσία της MKK δύο θαλάμων για όλους τους κύκλους των παρακάτω πειραμάτων ήταν συνθετική και αποτελείται από ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), άλατα (NaHCO_3 , KCl) και υπόστρωμα γλυκόζης ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), ώστε να επιτυγχάνεται οργανικό φορτίο 0.5 g_{ΧΑΟ}/L [85], με τις ποσότητες που δίνονται στον Πίνακα 8-1.

Πίνακας 8-1: Οι ποσότητες των κύριων συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή της συνθετικής τροφοδοσίας.

Συνθετικό Λύμα	
Συστατικά	Συγκέντρωση (g/L)
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.2884
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.4472
NaHCO_3	5
KCl	0.16

Η απαραίτητη ποσότητα ιχνοστοιχείων προερχόταν από τα υδατικά διαλύματα Α, Β, Γ (10 mL από το καθένα), με τη σύσταση που παρατίθεται στον Πίνακα 8-2 που ακολουθεί.

Πίνακας 8-2: Οι ποσότητες των συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων ιχνοστοιχείων Α, Β, Γ.

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

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της απόδοσης της MKK δύο θαλάμων σε εύρος τιμών pH από 6 έως 9 με βήμα 0.5 (6.5, 6.0, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0) χωρίς μεταβολή των υπόλοιπων συνθηκών, συνολικής διάρκειας δεκατριών κύκλων διαλείποντος έργου. Η ρύθμιση του pH έγινε με προσθήκη αραιού υδατικού διαλύματος NaOH για τις αλκαλικές τιμές και αραιού υδατικού διαλύματος HCl για τις όξιμες τιμές. Η εκκίνηση της ανωτέρω περιόδου λειτουργίας έγινε από τιμή pH = 7 και ολοκληρώθηκε με επαναφορά στην ίδια τιμή και διατήρησής της για τρεις κύκλους διαλείποντος έργου.

Η ΜΚΚ δύο θαλάμων μελετήθηκε ως προς την αποδοτικότητά της σε διάφορες θερμοκρασίες, διατηρώντας τις υπόλοιπες συνθήκες σταθερές (pH = 7). Αρχικά λειτουργούσε στους 30°C, κατόπιν η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 25°C, 35°C και 20°C, όπου και παρέμενε για δύο διαδοχικούς κύκλους με στόχο την εξασφάλιση μόνιμης κατάστασης. Σημειώνεται ότι η μετάβαση στις επιθυμητές θερμοκρασίες γινόταν σταδιακά μέσω ενδιάμεσων κύκλων προς αποφυγή θερμικού σοκ στους μικροοργανισμούς.

Στην φιάλη του ηλεκτροδίου της καθόδου χρησιμοποιούταν ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών και KCl όμοιο με αυτό της ανόδου. Αλλαγή του διαλύματος της καθόδου γινόταν ταυτόχρονα με την αλλαγή του διαλύματος στον ανοδικό θάλαμο, μεταξύ διαδοχικών κύκλων διαλείποντος έργου.

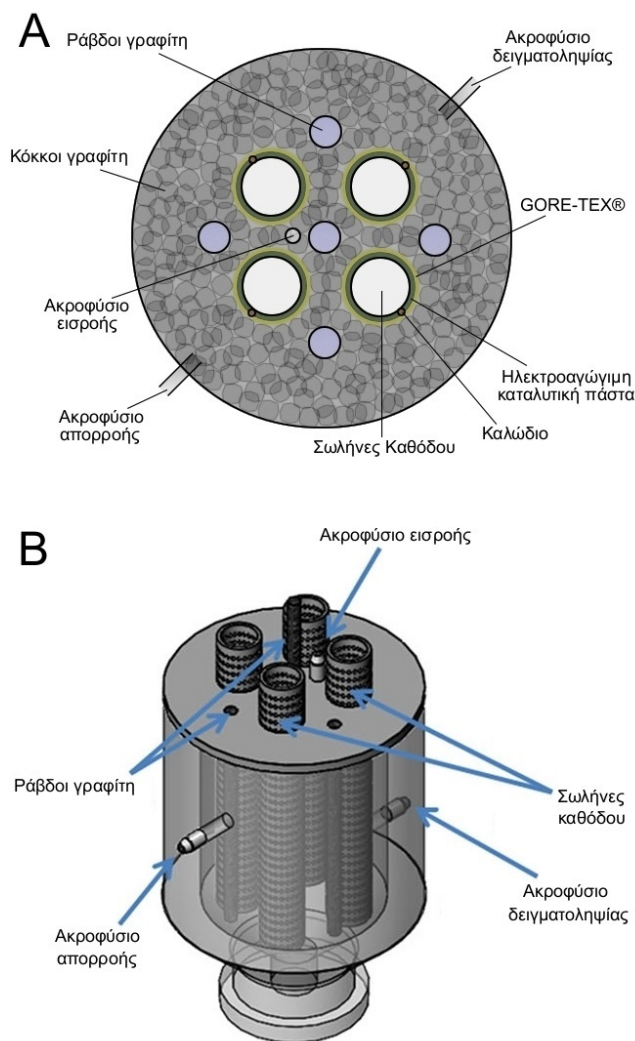
9. Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου ενός θαλάμου

9.1. Πειραματική διάταξη

Η ΜΚΚ που χρησιμοποιήθηκε ήταν ενός θαλάμου, χωρίς μεμβράνη, με την κάθοδο χωρισμένη σε τέσσερα τμήματα και εκτεθειμένη στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η κυψελίδα αποτελούταν από έναν κυλινδρικό τμήμα, κατασκευασμένο από Plexiglass® (ύψους 12.5 cm, διαμέτρου 10 cm και πάχους 0.2 cm), με κωνική βάση (ύψους 3.5 cm) και ένα κυκλικό τμήμα (διαμέτρου 10 cm και πάχους 1 cm) για τη σφράγιση της οροφής της κυψελίδας. Τέσσερις σωλήνες Plexiglass® (ύψους 16.5 cm, διαμέτρου 2 cm και πάχους 0.2 cm) τοποθετημένοι κατακόρυφα εντός του θαλάμου παρείχαν μηχανική στήριξη για την κάθοδο και το διαχωριστικό υλικό (GORE-TEX®) ανάμεσα σε αυτή και την άνοδο. Οι σωλήνες αυτοί έφεραν ομοιόμορφα κατανεμημένες οπές (διαμέτρου 0.2 cm, περίπου 1300 ανά σωλήνα) για να επιτυγχάνεται ικανοποιητική επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Στο κυλινδρικό τμήμα της κυψελίδας διανοίχθηκαν τρεις οπές (διαμέτρου 0.8 cm), μία για εκροή του ανοδικού διαλύματος (5.4 cm από την κορυφή του θαλάμου) και δύο σε χαμηλότερο επίπεδο για δειγματοληψία (υπερκείμενο υγρό και υγρό στην περιοχή της κλίνης του πληρωτικού υλικού). Η τροφοδοσία πραγματοποιούνταν

μέσω σωλήνα (διαμέτρου 0.8 cm), ο οποίος διερχόταν από την οροφή του θαλάμου και κατέληγε κοντά στον πυθμένα της κυψελίδας.

Η άνοδος της διάταξης απαρτιζόταν από κόκκους γραφίτη (graphite granules) και πέντε ράβδους γραφίτη (graphite rods). Οι κόκκοι γραφίτη (type 00514, Le Carbone, Belgium), με διαμέτρους που κυμαίνονταν από 1.5 έως 5 mm, χρησίμευαν τόσο για μηχανική υποστήριξη του βιοφίλμ, όσο και για τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς τις ράβδους γραφίτη. Οι ράβδοι γραφίτη (ύψους 13 cm και διαμέτρου 0.7 cm) διαπερνούσαν το στρώμα των κόκκων γραφίτη και συνδέονταν



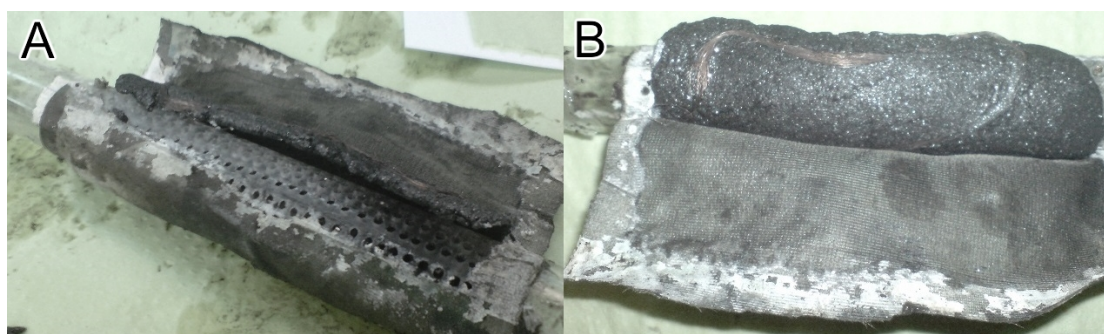
Εικόνα 9-1: Σχηματική απεικόνιση των βασικών λειτουργικών δομών της MKK ενός θαλάμου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας έρευνας. Κάτοψη (A), Τρισδιάστατη απεικόνιση (B).

μέσω χάλκινων καλωδίων μεταξύ τους και εν συνεχεία με την κάθοδο για μεταφορά των παραγόμενων ηλεκτρονίων προς αυτή.

Η κάθοδος διαχωριζόταν από την άνοδο με χρήση υφάσματος GORE-TEX® (μήκους 8.5 cm και πλάτους 8 cm), το οποίο κάλυπτε το υλικό της καθόδου και το συγκρατούσε σταθερά προσκολλημένο στους διάτρητους σωλήνες. Το ύφασμα GORE-TEX® αποτελείται από διαδοχικές, εξαιρετικά λεπτές στρώσεις ePTFE (expanded polytetrafluoroethylene), το οποίο διαθέτει 9 δισεκατομμύρια πόρους ανά in^2 και είναι αδιαπέραστο στα υγρά, επιτρέποντας όμως τη διέλευση

αερίων [114]. Το υλικό της καθόδου, μία ηλεκτροαγώγιμη και καταλυτική πάστα αποτελούμενη από αγωγίμη βαφή με βάση το γραφίτη (YSHIELD, HSF54) και MnO_2

ως καταλύτη (TOSH HELLAS A.I.C.) (32g και 8g αντίστοιχα) αφού πρώτα υπέστησαν επεξεργασία με υπερήχους (για 25 min) διαλελυμένα σε μίγμα οργανικού διαλύτη (16 mL, ethanol και 1,2-xylene σε αναλογία 1:1). Η πάστα χρησιμοποιήθηκε για επάλειψη του υφάσματος προς ωφέλιμη επιφάνεια 56.25 cm^2 ($7.5 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$) ανά τεμάχιο υφάσματος και επιφανειακή φόρτιση καταλύτη MnO_2 142.2 mg/cm^2 . Εν συνεχεία τα εκτεθειμένα άκρα μεγάλου μήκους των χάλκινων καλωδίων της καθόδου ενσωματώθηκαν στην νωπή πάστα και η προκύπτουσα δομή τυλίχθηκε στον διάτρητο σωλήνα.



Εικόνα 9-2: Φωτογραφίες των διατάξεων της καθόδου στις οποίες φαίνονται το ύφασμα GORE-TEX®, ο διάτρητος σωλήνας (A) και η ηλεκτροαγώγιμη πάστα με το ενσωματωμένο καλώδιο χαλκού (B).

Το κύκλωμα, όπως και στην περίπτωση της MKK δύο θαλάμων, έκλεινε μέσω κουτιού μεταβλητών αντιστάσεων ρυθμισμένο στα 100Ω , το οποίο παρεμβалλόταν μεταξύ των καλωδίων της ανόδου και της καθόδου. Η διάταξη του βιοαντιδραστήρα περικλειόταν σε θάλαμο, του οποίου η θερμοκρασία (30°C , εκτός κι αν αναφέρεται διαφορετικά) ρυθμιζόταν με θερμική αντίσταση και ανεμιστήρα για την ομοιόμορφη κατανομή της.

Η τροφοδοσία κατά τις περιόδους λειτουργίας συνεχούς έργου εξασφαλιζόταν με τη βοήθεια υδραυλικής περισταλτικής αντλίας με ρυθμό ροής 0.2 mL/min , όγκος που αντιστοιχεί σε υδραυλικό χρόνο παραμονής 15 ώρες.

9.2. Εμβολιασμός και πειράματα

9.2.1. Πρώτη περίοδος λειτουργίας

Για την λειτουργία της MKK ενός θαλάμου είχε προηγηθεί εμβολιασμός με αναερόβια ιλύ όμοια με αυτή του εμβολιασμού της MKK δύο θαλάμων προς συνολικό όγκο ανοδικού διαλύματος 180 mL . Επίσης, η τροφοδοσία συνθετικού

λύματος της MKK ενός θαλάμου είχε την ίδια σύσταση με αυτή που περιγράφηκε για την MKK δύο θαλάμων (Πίνακες 8-1 και 8-2). Όταν η κυψελίδα λειτουργούσε σε συνθήκες συνεχούς έργου, το διάλυμα της τροφοδοσίας βρισκόταν αποθηκευμένο στους 4°C μέχρι τη χρήση του, προς αποφυγή αλλοίωσής του [67].

Έπειτα από ένα διάστημα λειτουργίας με το συνθετικό λύμα, η τροφοδοσία αντικαταστάθηκε από αστικό λύμα με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά. Αγωγιμότητα 1.596mS/cm, pH = 7.63, ολικό ΧΑΟ 0.34g/L, διαλυτό ΧΑΟ 0.21g/L, TSS 0.45g/L, VSS 0.25g/L, ολικό άζωτο 63.8mg/L, νιτρικά (NO_3^-) 0.532mg/L και φωσφορικά (PO_4^{3-}) 5.62mg/L [86]. Η λήψη του αστικού λύματος έγινε από μονάδα βιολογικού καθαρισμού της Πάτρας, μετά το τμήμα εσχάρωσης, κατά τη θερινή περίοδο.

Η απόδοση της MKK ενός θαλάμου μελετήθηκε για 36 ημέρες με αστικό λύμα και κατόπιν προστέθηκαν ρυθμιστικό διάλυμα και άλατα με συγκεντρώσεις όπως αυτές αναφέρονται στον Πίνακα 8-1. Υπό τις νέες αυτές συνθήκες η κυψελίδα λειτούργησε για ακόμη 36 ημέρες και ύστερα επανήλθε προσωρινά για διάστημα 45 ωρών, ισοδύναμες με τρεις χρόνους χώρου παραμονής, στην πρότερη τροφοδοσία. Τέλος, λειτούργησε για άλλες 85 ώρες με το τροποποιημένο αστικό λύμα.

Με την ολοκλήρωση της ανωτέρω μελέτης η λειτουργία της MKK ενός θαλάμου διεκόπη προκειμένου να γίνει αντικατάσταση των κόκκων γραφίτη και αντικατάσταση του καταλύτη.

9.2.2. Δεύτερη περίοδος λειτουργίας

Πριν την έναρξη λειτουργίας της MKK ενός θαλάμου, η προϋπάρχουσα αγωγή καταλυτική πάστα απομακρύνθηκε και τοποθετήθηκε νέα με την ίδια προετοιμασία και σύσταση πάνω σε πανομοιότυπο τύπο υφάσματος (GORE-TEX®). Ταυτόχρονα έγινε αντικατάσταση των χάλκινων καλωδίων της διάταξης.

Αυτή τη φορά οι κόκκοι γραφίτη που χρησιμοποιήθηκαν είχαν υποστεί επεξεργασία προκειμένου να αφαιρεθούν μέταλλα και άλλες προσμίξεις από την επιφάνειά τους [87]. Αυτό επετεύχθει με εμβάπτιση σε πυκνό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl 32%) για 24 ώρες. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τέσσερις φορές μεταξύ των οποίων πραγματοποιούταν έκλυση των κόκκων γραφίτη με

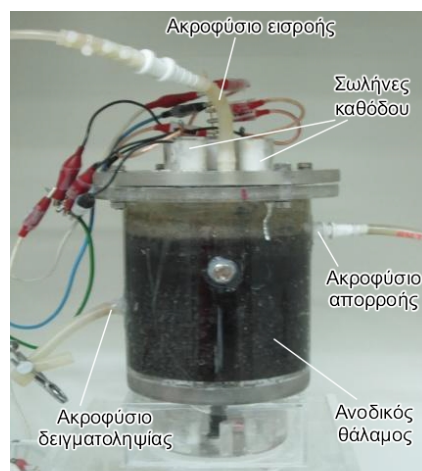
απιονισμένο νερό, όπου και παρέμειναν μέχρι να τοποθετηθούν στην κυψελίδα. Από τα 938 cm^3 ωφέλιμου χώρου της κυψελίδας το 70% περίπου καταλαμβάνονταν από τους κόκκους γραφίτη. Ο λόγος του κενού χώρου των κόκκων ήταν 0.53, με τον όγκο του υδατικού διαλύματος της κυψελίδας να ανέρχεται σε περίπου 350 mL.

Ο εμβολιασμός της MKK ενός θαλάμου πραγματοποιήθηκε με προσθήκη αναερόβιας ιλύος (από μονάδα βιολογικού καθαρισμού Πάτρας) με τα ακόλουθα κύρια χαρακτηριστικά. $\text{pH} = 7.03 \pm 0.15$, $\text{XAO} 0.39 \pm 0.13 \text{ g}_{\text{XAO}}/\text{L}$, ολικά αιωρούμενα στερεά - Total Suspended Solids (TSS) $29.15 \pm 3.74 \text{ g/L}$, πτητικά αιωρούμενα στερεά - Volatile Suspended Solids (VSS) $13.84 \pm 1.75 \text{ g/L}$. Ο εμβολιασμός ολοκληρώθηκε σε τέσσερις κύκλους διαλείποντος έργου συνολικής διάρκειας 238 ωρών και σε θερμοκρασία 32°C .

Ακολούθησαν έξι κύκλοι διαλείποντος έργου με τροφοδοσία συνθετικού λύματος (χαρακτηριστικών όπως αυτά αναφέρθηκαν στη λειτουργία της MKK δύο θαλάμων), στη διάρκεια των οποίων μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της κυψελίδας. Οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ήταν 32°C , 27°C και 29.5°C με παραμονή για δύο κύκλους στην κάθε τιμή.

Έπειτα η κυψελίδα τέθηκε σε λειτουργία συνεχούς έργου, με τροφοδοσία αστικού λύματος και εξετάστηκε η απόδοσή της σε διάστημα 176 ωρών. Ακολούθησαν 63 ώρες λειτουργίας με τροφοδοσία ενισχυμένη με προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5.2884 g/L και 3.4472 g/L αντίστοιχα) και 0.16 g/L KCl . Υπενθυμίζεται ότι το σύνολο του αστικού λύματος που χρησιμοποιήθηκε και στις δύο περιόδους λειτουργίας προήλθε από την ίδια δειγματοληψία.

Η λειτουργία της MKK εξακολούθησε να είναι συνεχούς έργου για 58 ημέρες ακόμα, με τη διαφορά ότι πλέον το αστικό λύμα αντικαταστάθηκε από συνθετικό, ενώ παράλληλα γινόταν περιοδική αντικατάσταση του διαλύματος της ανόδου (κάθε 240 ώρες περίπου). Στόχος των περιοδικών αλλαγών ήταν η αποφυγή



Εικόνα 9-3: Φωτογραφία της MKK ενός θαλάμου κατά τη λειτουργία της. Αναγράφονται τα κύρια μέρη.

συσσώρευσης μικροοργανισμών επιζήμιων για την απόδοση της κυψελίδας στο ανοδικό διάλυμα.

Η ΜΚΚ ενός θαλάμου μελετήθηκε επίσης υπό διαφορετικές συνθήκες αγωγιμότητας, η οποία μεταβλήθηκε, με προσθήκη NaCl (1g και 2g), με μισή ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος και απουσία αυτού από τη συνθετική τροφοδοσία. Η διάρκεια των πειραμάτων αυτών ήταν τουλάχιστον 48 ώρες για την κάθε περίπτωση.

Τέλος, η κυψελίδα λειτούργησε σε συνθήκες συνεχούς έργου και με τροφοδοσία συνθετικού λύματος χωρίς περιοδικές αλλαγές του ανοδικού διαλύματος για διάστημα 38 ημερών.

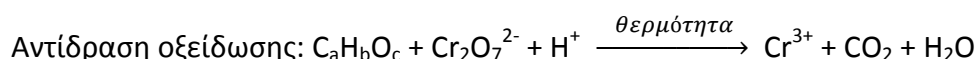
10. Αναλυτικές μέθοδοι

10.1. Καταγραφή δυναμικού και έντασης ρεύματος

Η μέτρηση του δυναμικού και της έντασης του ρεύματος γινόταν με σύστημα ανίχνευσης αναλογικού σήματος εισόδου (ADAM-4019+) και με πολύμετρο (Mastech, MY64), αντίστοιχα. Το δυναμικό καταγραφόταν ανά δεκάλεπτο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

10.2. Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου

Το οργανικό φορτίο ενός δείγματος αποβλήτων εκφράζεται με διάφορους τρόπους, κυριότερος των οποίων είναι το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand – COD). Το ΧΑΟ εκφράζει τη συγκέντρωση των οργανικών ουσιών ενός διαλύματος τα οποία μπορούν να οξειδωθούν με ισχυρό χημικό οξειδωτικό και υπολογίζεται από την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωσή τους [88].



Οι μετρήσεις ΧΑΟ πραγματοποιήθηκαν με COD test kit (HACH LANGE LCK 514) με βάση το διχρωμικό κάλιο. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε προσθήκη 10mL του δείγματος στο φιαλίδιο, έντονη ανάδευση, θέρμανση σε

κατάλληλο φουρνάκι στους 148°C για δύο ώρες και μέτρηση στο φασματομέτρο αυτού (HACH LANGE DR2800).

10.3. Μέτρηση άλλων μακροτροφικών συστατικών

Δύο εκ των βασικότερων συστατικών για την κυτταρική ανάπτυξη είναι το άζωτο και ο φώσφορος, οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι απαραίτητο να μετρηθούν πριν από την επεξεργασία αποβλήτων [88]. Η περιεκτικότητα του αστικού λύματος σε ολικό άζωτο, νιτρικά και φωσφορικά προσδιορίστηκε με test kit (HACH LANGE GmbH).

10.4. Μέτρηση pH και αγωγιμότητας

Οι μετρήσεις pH και αγωγιμότητας για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων τύπων τροφοδοσίας, καθώς και των συνθηκών εντός της MKK, πραγματοποιούνταν επί των δειγμάτων με χρήση ψηφιακού πεχαμέτρου (HACH) και αγωγιμόμετρου (HQ440d multi).

10.5. Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου

Μόνο ένα μέρος από τα ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την οξείδωση του υποστρώματος λαμβάνονται με τη μορφή ρεύματος. Ο λόγος του μέρους αυτού προς τα συνολικά παραγόμενα ηλεκτρόνια αποτελεί την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (coulombic efficiency – ϵ_{cb}) και δηλώνει την ικανότητα της MKK να ανακτά την ενέργεια που περιέχεται στο υπόστρωμα [25]. Ο υπολογισμός της σε λειτουργία διαλείποντος και σε λειτουργία συνεχούς έργου γίνεται με τους παρακάτω τύπους.

Λειτουργία διαλείποντος έργου:

$$\epsilon_{cb} = \frac{M \times \int_0^{t_k} Idt}{FbV \times \Delta COD}$$

Όπου: M , το μοριακό βάρος του αποδέκτη ηλεκτρονίων (O_2)

I , η ένταση του ρεύματος

t_k , η διάρκεια του κύκλου

F , η σταθερά Faraday ($F=96.485 \text{ C/mol}$)

b , ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται με το οξυγόνο ($b=4$)

V , ο όγκος του ανοδικού διαλύματος

ΔCOD , η διαφορά του $\text{XAO}_{\text{αρχικό}}$ μείον $\text{XAO}_{\text{τελικό}}$

Λειτουργία συνεχούς έργου:

$$\varepsilon_{cb} = \frac{M \times I_a}{Fbq \times \Delta COD}$$

Όπου: I_a , η μέση τιμή της έντασης του ρεύματος στην περίοδο λειτουργίας

q , η ογκομετρική παροχή

Συνήθως η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου εκφράζεται ως ποσοστό (ε_{cb}).

10.6. Υπολογισμός πυκνότητας ισχύος

Λόγω της μεγάλης διαφοροποίησης στη δομή και τα υλικά των ΜΚΚ είναι αναγκαίο η απόδοσή τους σε ηλεκτρικό ρεύμα να είναι εύκολα συγκρίσιμη. Αυτό εξασφαλίζεται με την αναγωγή της παραγόμενης ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου, ή ανά μονάδα όγκου του διαλύματος [24].

$$P = \frac{V^2}{X \times R}$$

Όπου: P , η επιφανειακή ή ογκομετρική πυκνότητα ισχύος

V , το δυναμικό

X , η μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου (ΜΚΚ δύο θαλάμων)

ή η μονάδα όγκου του ανοδικού διαλύματος (ΜΚΚ ενός θαλάμου)

R , η εξωτερικά επιβαλλόμενη αντίσταση

Επισημαίνεται, ότι για τον υπολογισμό της πυκνότητας ισχύος δεν υπάρχει καθορισμένο πρότυπο και στη βιβλιογραφία εμφανίζονται περιπτώσεις όπου ως

επιφάνεια λαμβάνεται αυτή του καθοδικού ηλεκτροδίου και ως όγκος αυτός του βιοαντιδραστήρα.

10.7. Πειράματα πόλωσης

Η καμπύλη πόλωσης είναι η απεικόνιση του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Για τη δημιουργία της καμπύλης λαμβάνονται οι τιμές του δυναμικού και της έντασης του ρεύματος του κυκλώματος για διάφορες τιμές επιβαλλόμενης εξωτερικής αντίστασης. Οι μετρήσεις για κάθε νέα τιμή της αντίστασης πρέπει να λαμβάνονται αφού έχει επέλθει ψευδομόνιμη κατάσταση σε ένα διάστημα μερικών λεπτών. Αναμονή για πλήρη σταθεροποίηση ενδέχεται να επιτρέψει την επίδραση και άλλων παραγόντων στην παραγόμενη ισχύ, όπως θερμοκρασία και εξάντληση υποστρώματος [24, 25]. Τα δεδομένα χρησιμοποιούνται και για το σχηματισμό καμπύλης πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της έντασης του ρεύματος.

$$P = \frac{I \times V}{X}$$

Όπου: I , η καταγραφόμενη ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος για κάθε τιμή της εξωτερικής αντίστασης

Στην παρούσα μελέτη, κατά τα πειράματα πόλωσης, ο χρόνος παραμονής σε κάθε διαφορετική τιμή αντίστασης ήταν τουλάχιστον 10min, ώστε να επέλθει ψευδομόνιμη κατάσταση. Στα πειράματα της ΜΚΚ δύο θαλάμων οι αντιστάσεις μεταβάλλονταν από 0 Ω έως 2000 kΩ και στη ΜΚΚ ενός θαλάμου από 0 Ω έως 80 kΩ. Την κάθε φορά, η μέγιστη αντίσταση ήταν αυτή για την οποία επερχόταν μηδενισμός της έντασης του παραγόμενου ρεύματος (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος – OCV). Υπενθυμίζεται ότι και οι δύο ΜΚΚ λειτουργούσαν με εξωτερικά επιβαλλόμενη αντίσταση 100 Ω, πριν και μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων πόλωσης.

10.8. Υπολογισμός μέγιστης πυκνότητας ισχύος και εσωτερικής αντίστασης

Για τις ΜΚΚ, στο ρόλο τους ως πηγές ενέργειας, σκοπός είναι η μεγιστοποίηση της παραγόμενης ισχύος. Αυτό επιτυγχάνεται όταν οι τιμές της εξωτερικής και της εσωτερικής αντίστασης ταυτίζονται. Στην παρούσα έρευνα η εσωτερική αντίσταση και η μέγιστη πυκνότητα ισχύος υπολογίζονται από την ανάλυση των καμπυλών. Από την καμπύλη πυκνότητας ισχύος (καμπύλη P-I) προσδιορίζεται η μέγιστη πυκνότητα (P_{max}), η οποία αντιστοιχεί στην τιμή της εσωτερικής αντίστασης (R_{int}). Εναλλακτικά, η εσωτερική αντίσταση μπορεί να εξαχθεί με υπολογισμό της κλίσης της καμπύλης πόλωσης (καμπύλη V-I), όταν αυτή είναι πρακτικά γραμμική [25].

10.9. Υπολογισμός απομάκρυνσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου (όπως αυτό εκφράζεται με το ΧΑΟ) κατά την επεξεργασία ποσότητας λύματος καθορίζει την αποδοτικότητα της διεργασίας και υπολογίστηκε με την παρακάτω σχέση.

$$\text{απομάκρυνση ΧΑΟ (\%)} = \frac{\text{ΧΑΟ}_{\text{αρχικό}} - \text{ΧΑΟ}_{\text{τελικό}}}{\text{ΧΑΟ}_{\text{αρχικό}}} \times 100\%$$

Όπου: $\text{ΧΑΟ}_{\text{αρχικό}}$, το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος (υποστρώματος) πριν την επεξεργασία του από τη ΜΚΚ

$\text{ΧΑΟ}_{\text{τελικό}}$, το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος μετά την επεξεργασία του από τη ΜΚΚ

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση λειτουργίας διαλείποντος έργου το δείγμα $\text{ΧΑΟ}_{\text{τελικό}}$ λαμβανόταν στο τέλος κάθε κύκλου, ενώ στη λειτουργία συνεχούς έργου το δείγμα λαμβανόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα.

10.10. Υπολογισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) υπολογίστηκαν για την ιλύ και το αστικό λύμα σύμφωνα με πρότυπη μέθοδο (ΑΡΗΑ

1998). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ομογενοποιημένο δείγμα 10mL διηθείται με ηθμό ινών υάλου σε αντλία κενού, ο οποίος ξηραίνεται στους 105°C ή πυρώνεται στους 550°C για προσδιορισμό των TSS και VSS αντίστοιχα [89].

Αρχικά, γίνεται καύση του ηθμού ινών υάλου στους 550°C για 15 λεπτά με σκοπό την απομάκρυνση προσμίξεων, ζύγιση και αποθήκευσή του σε ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθεί. Το δείγμα διηθείται στον προετοιμασμένο ηθμό με αντλία κενού και εν συνεχεία ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους στους 105°C για μία ώρα και τοποθετείται σε ξηραντήρα έως ότου επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθεί ζύγισή του με τη διαφορά του βάρους να αντιστοιχεί στα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS σε g/L).

$$TSS = \frac{(W_{105^{\circ}C} - W_{\eta\theta\mu\acute{o}\upsilon}) \times 1000}{V}$$

Όπου: $W_{105^{\circ}C}$, το βάρος του ηθμού και του καταλοίπου του δείγματος μετά την ξήρανση(σε mg)

$W_{\eta\theta\mu\acute{o}\upsilon}$, το βάρος του προξηραμένου ηθμού πριν τη διήθηση

V , ο όγκος του δείγματος (σε mL)

Κατόπιν, γίνεται καύση του ηθμού σε κλίβανο στους 550°C μέχρι σταθερού βάρους και τοποθέτησή του σε ξηραντήρα έως ότου επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, ζυγίζεται και η διαφορά του βάρους αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS σε g/L).

$$VSS = \frac{(W_{550^{\circ}C} - W_{105^{\circ}C}) \times 1000}{V}$$

Όπου: $W_{550^{\circ}C}$, το βάρος του ηθμού και του καταλοίπου μετά την καύση (σε mg)

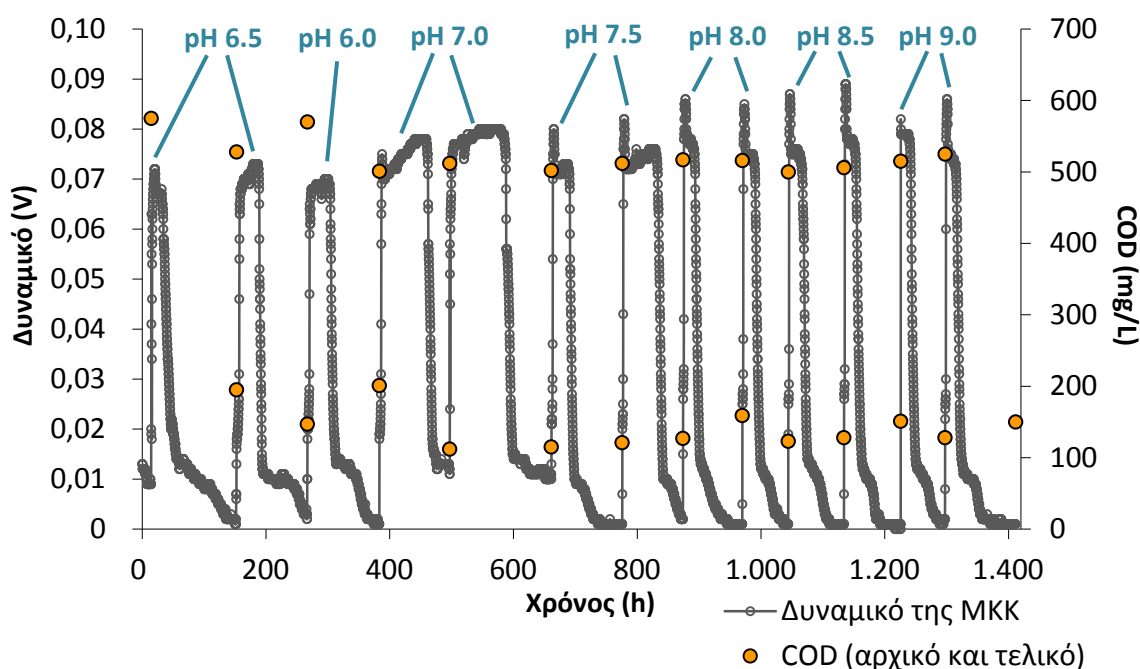
Στην παρούσα μελέτη η παραπάνω διαδικασία εφαρμόστηκε σε δείγματα αναερόβιας ιλύος και αστικού λύματος.

Αποτελέσματα και Σχολιασμός

11. Μελέτη της λειτουργίας της ΜΚΚ δύο θαλάμων

11.1. Επίδραση του pH

Η απόδοση της διάταξης μελετήθηκε υπό εύρος διαφορετικών τιμών pH (6 έως 9). Στο Γράφημα 11-1, το οποίο παρουσιάζεται παρακάτω, απεικονίζεται η εξάρτηση του δυναμικού της ΜΚΚ και η τιμή του ΧΑΟ σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας από την έναρξη των πειραμάτων. Κάθε κορυφή αποτελεί τη μέγιστη τιμή δυναμικού ενός κύκλου διαλείποντος έργου, όπως αυτός ορίζεται από δύο διαδοχικές μηδενικές τιμές. Η διάρκεια του κύκλου καθοριζόταν από την εξάντληση του υποστρώματος, η οποία γινόταν εμφανής από την πτώση του παραγόμενου δυναμικού (κάτω από 100mV) ή την σχεδόν οριζόντια κλίση της καμπύλης (κάτω από 200mV).



Γράφημα 11-1: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ, πριν και μετά την επεξεργασία από τη ΜΚΚ, συναρτήσει του χρόνου. Σημειώνονται οι τιμές του pH για κάθε κύκλο.

Οι τιμές του pH μελετήθηκαν για δύο συνεχόμενους κύκλους με εξαίρεση την ελαφρώς όξινη τιμή pH=6, στην οποία παρατηρήθηκε μείωση τόσο του

παραγόμενου δυναμικού, όσο και της απομάκρυνσης ΧΑΟ. Συγκεκριμένα το μέγιστο δυναμικό περιορίστηκε στα 0.070 V, έναντι των 0.073 V για pH=6.5, ενώ ταυτόχρονα το τελικό ΧΑΟ προσδιορίστηκε στα 0.201 g/L, σημαντικά υψηλότερο από τα 0.160 g/L για την αμέσως μεγαλύτερη τιμή pH.

Προκειμένου να μελετηθούν οι βασικές τιμές pH πραγματοποιήθηκε επαναφορά σε ουδέτερο pH, στο οποίο παρατηρήθηκε αυξημένος χρόνος επεξεργασίας του υποστρώματος με συνεχή όμως παραγωγή ισχύος. Το μέγιστο δυναμικό για αυτή την περίοδο καταγράφηκε στα 0.079 V. Στη βασική περιοχή (μέχρι και pH=9) το δυναμικό δεν παρουσίασε έντονες μεταβολές και κυμάνθηκε κοντά στα 0.076 V. Όμως, παρατηρείται μία τάση για μείωση του δυναμικού στη φάση μόνιμης κατάστασης ή μικρότερη παραμονή σε αυτή.

Το ποσοστό απομάκρυνσης ΧΑΟ έλαβε τη μεγαλύτερη τιμή 77.6% για ουδέτερο pH. Στη βασική περιοχή παρατηρήθηκε μείωση στο 75.5% για pH 7.5 και για τις υπόλοιπες πιο βασικές τιμές παρέμεινε περίπου στο 73%. Αντίθετα, στις ελαφρώς όξινες τιμές pH η απομάκρυνση ΧΑΟ παρουσίασε σταδιακή πτώση σε 71.0% και 64,7% για pH 6.5 και 6 αντίστοιχα.

Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (ϵ_{cb}), ήταν μέγιστη για pH 7, όπου και παρουσιάστηκε ο μέγιστος χρόνος επεξεργασίας (139 h), με παραμονή σε υψηλές τιμές παραγόμενου δυναμικού για περίπου 88 h. Για τις τιμές pH μικρότερες του 7 παρατηρήθηκε μείωση της ϵ_{cb} κατά $56\pm 3\%$. Παρόμοια μείωση εμφανίστηκε για pH=7.5, ενώ στις πιο βασικές τιμές το ποσοστό μείωσης ήταν $70\pm 5\%$ σε τελική τιμή από 7.2% έως 6.5%. Στις δύο όξινες τιμές η ϵ_{cb} ήταν παραπλήσια, διότι για pH=6 η μειωμένη απόδοση δυναμικού συνοδευόταν από μειωμένη απομάκρυνση ΧΑΟ. Η έντονη διακύμανση στην ϵ_{cb} , μεταξύ των κύκλων, εξηγείται από τους διαφορετικούς χρόνους επεξεργασίας του υποστρώματος, όπως αυτοί παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 11-1: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας της ΜΚΚ δύο θαλάμων για τις τιμές pH που εξετάστηκαν.

pH ανόδου (μέσοι όροι)	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
Αρχικό ΧΑΟ (g/L)	0.570	0.552	0.507	0.507	0.517	0.503	0.520
Τελικό ΧΑΟ (g/L)	0.201	0.160	0.114	0.124	0.141	0.140	0.139
Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)	64.7	71.0	77.6	75.5	72.7	72.3	73.3
Χρόνος επεξεργασίας (h)	108	121	139	104	82	80	79
Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ϵ_{cb} (%)	10.3	9.5	22.1	11.2	6.5	7.2	6.5
Μέγιστο δυναμικό (V)	0.070	0.073	0.079	0.074	0.077	0.077	0.077

Από τα πειράματα πόλωσης που διεξήχθησαν προέκυψε ότι η εσωτερική αντίσταση (R_{int}) δεν παρουσίασε ιδιαίτερη μεταβολή, με τη χαμηλότερη τιμή να είναι 1.76 k Ω για pH 7 και 6 και την υψηλότερη να ανέρχεται σε 1.90 k Ω για pH 8.5. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) παρουσίασε αύξηση της τάξεως του 3% ανά διαφορά 0.5 στην τιμή του pH, με εξαίρεση το ουδέτερο pH, το οποίο αντιστοιχούσε στις συνθήκες εγκλιματισμού και συνήθους λειτουργίας της ΜΚΚ.

Πίνακας 11-2: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων από τα πειράματα πόλωσης της ΜΚΚ δύο θαλάμων για τις τιμές pH που εξετάστηκαν.

pH ανόδου (Πειράματα πόλωσης)	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (V)	0.662	0.681	0.723	0.716	0.743	0.754	0.764
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος P_{max} (mW/m²)	37.7	37.2	44.8	43.7	46.4	47.4	50.6
Εσωτερική αντίσταση R_{int} (kΩ)	1.76	1.87	1.76	1.85	1.87	1.90	1.81

Παρατηρήθηκε ότι απομάκρυνση από το ουδέτερο pH για την άνοδο επέφερε σημαντικές αλλαγές στη συμπεριφορά της ΜΚΚ. Η μείωση του pH συνοδεύτηκε από ελάττωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, της μέγιστης πυκνότητας ισχύος και της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου, όπως παρατηρήθηκε και από τους Margaria et al. [90], Sasaki et al. [91] και Yuan et al. [92]. Οι ελαφρώς

όξινες τιμές pH δημιουργούν αντίξοες συνθήκες για την ανάπτυξη και επιβίωση των ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών του βιοφίλμ [66, 70].

Η αύξηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος με άνοδο της τιμής του pH διαπιστώθηκε και από τους Zhang et al. [27] και Mohan et al. [93]. Σε συνδυασμό με την αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος διακρίνεται και βελτίωση του μέγιστου παραγόμενου δυναμικού της MKK για τιμές pH μεγαλύτερες του 8 που συνάδει με τις παρατηρήσεις των Margaria et al. [90], οι οποίοι διαπίστωσαν βελτίωση της απόδοσης δυναμικού για ανοδικό pH στην περιοχή 8 με 10, με τους χρησιμοποιούμενους μικροοργανισμούς προσαρμοσμένους σε ουδέτερο pH, όπως και στην παρούσα έρευνα. Περαιτέρω άνοδος του pH έχει φανεί ότι προκαλεί ανεπανόρθωτη βλάβη στο βιοφίλμ, καθιστώντας αδύνατη την επανάκαμψή του ακόμα και μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα [90, 94, 95].

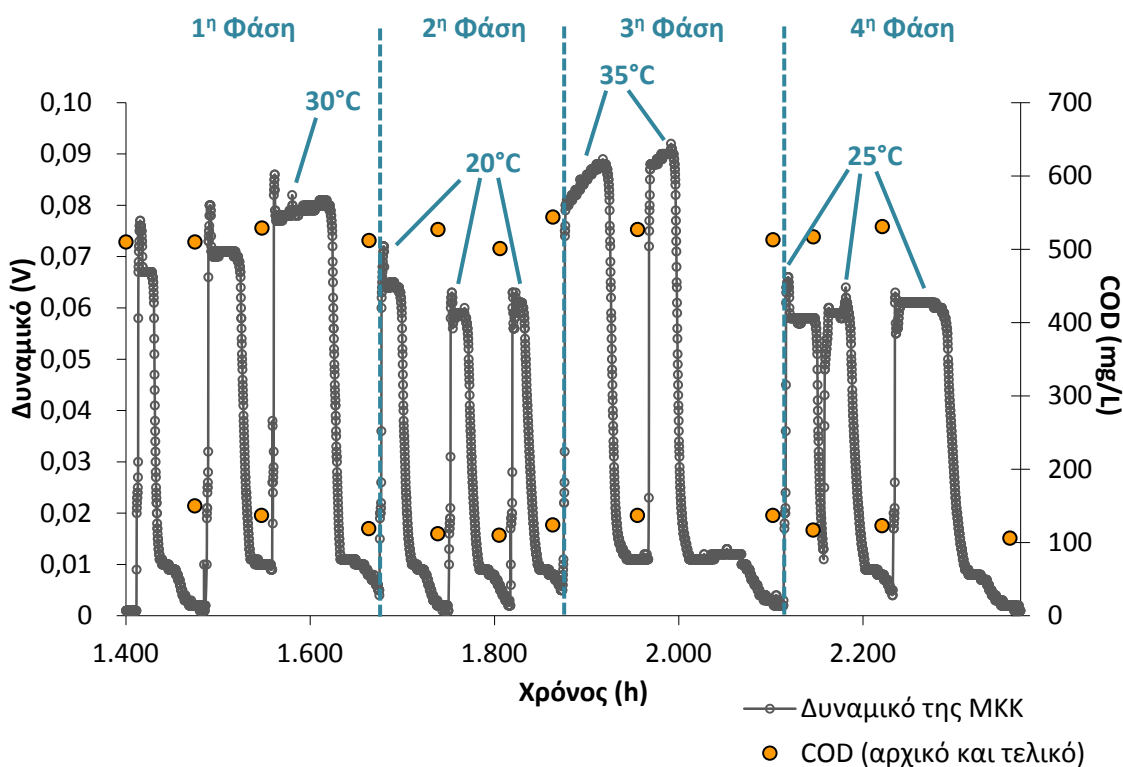
Στο παρόν πείραμα η ύπαρξη μη ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών, οι οποίοι προσαρμόστηκαν γρηγορότερα από τους ηλεκτροπαραγωγούς στη μεταβολή του pH, οδήγησε σε ταχύτερη κατανάλωση του υποστρώματος που είναι εμφανής από τη μείωση του χρόνου επεξεργασίας με ταυτόχρονη μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί προήλθαν από καλλιέργεια σε ουδέτερο pH και ο εγκλιματισμός της MKK πραγματοποιήθηκε σε pH 7, που συμφωνεί με ευρήματα των Patil et al. [95] και τα συμπεράσματα των Oliveira et al. [66]. Επίσης, οι Nam et al. [59] διαπίστωσαν ότι η βέλτιστη περιοχή pH για τη λειτουργία μίας MKK είναι αυτή που αντιστοιχεί στην τιμή pK_a του ρυθμιστικού διαλύματος που χρησιμοποιείται, 7.2 για το ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών της παρούσας μελέτης.

11.2. Επίδραση της θερμοκρασίας

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων μεταβολής του pH ακολούθησαν τρεις κύκλοι επαναφοράς στη λειτουργία με pH 7. Στον πρώτο από αυτούς ήταν εμφανής η επίδραση της παρατεταμένης παραμονής σε αλκαλικές τιμές pH στο βιοφίλμ της ανόδου και στον τρίτο η απόδοση της MKK είχε επανέλθει πλήρως.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας σε τέσσερις φάσεις, από αρχική τιμή λειτουργίας 30°C με στόχο τους 20°C, 35°C και 25°C αντίστοιχα,

όπως διαχωρίζονται στο Γράφημα 11-2. Η κυψελίδα παρέμεινε σε κάθε θερμοκρασία για δύο έως τρεις κύκλους διαλείποντος έργου με σκοπό την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων των πειραμάτων. Η λειτουργία της MKK για τη δεύτερη φάση (20°C) πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 22±2°C και για την τέταρτη φάση στους 25 με 26°C.



Γράφημα 11-2: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ, πριν και μετά την επεξεργασία από τη MKK, συναρτήσεως του χρόνου. Σημειώνονται οι θερμοκρασίες λειτουργίας κάθε κύκλου.

Στο Γράφημα 11-2 παρουσιάζεται η εξάρτηση του δυναμικού της MKK ως προς το χρόνο, καθώς και οι τιμές ΧΑΟ. Παρατηρείται ότι υψηλότερες θερμοκρασίες συνεπάγονται αύξηση του παραγόμενου δυναμικού, με τη μέγιστη τιμή να είναι 0.092 V και να εντοπίζεται στο δεύτερο κύκλο λειτουργίας στους 35°C. Η χαμηλότερη μέγιστη τιμή δυναμικού μετρήθηκε κατά τη δεύτερη φάση (20°C) στα 0.063 V. Στην πρώτη φάση (30°C) το μέγιστο δυναμικό ήταν 0.083 ± 0.003 V, 8% χαμηλότερο από αυτό της τρίτης φάσης (35°C) και στην τέταρτη (25°C) μειωμένο κατά 29% στα 0.064 V.

Το ποσοστό απομάκρυνσης του ΧΑΟ ήταν αυξημένο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες και έφτασε το 80.0% στον τελευταίο κύκλο της τέταρτης φάσης με τον μέσο όρο να βρίσκεται στο 77.8%. Στην πρώτη φάση, μετά την επιτυχή

επαναφορά από τα αλκαλικά pH, η απομάκρυνση μετρήθηκε στο 77.5% και στην δεύτερη φάση αυξήθηκε στο 78.6%. Τέλος, στην τρίτη φάση το ποσοστό απομάκρυνσης ΧΑΟ ήταν 76.2%.

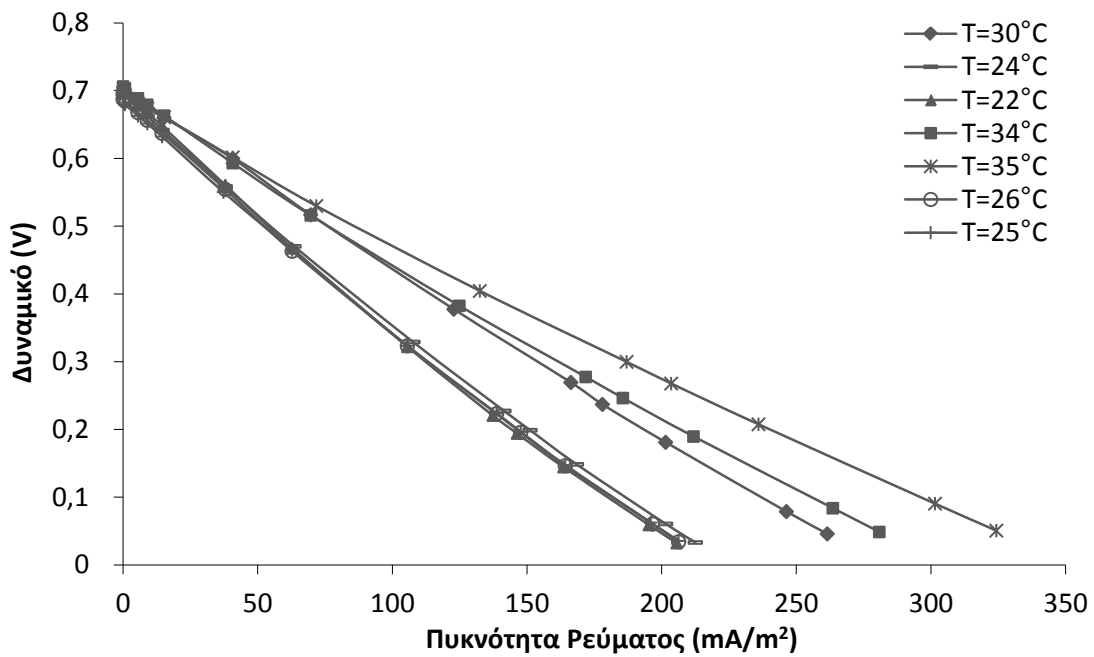
Η μέγιστη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου $\epsilon_{cb}=16.8\%$, παρατηρήθηκε στον τελευταίο κύκλο της πρώτης φάσης και ακολούθησε πτωτική πορεία με τη μείωση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, στη δεύτερη φάση η ϵ_{cb} ανήλθε στο 5.8%, στην τρίτη φάση στο 14.3% και στην τέταρτη στο 11.9%. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ η απομάκρυνση του ΧΑΟ παρέμεινε σχετικά σταθερή, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου στη δεύτερη φάση παρουσίασε 65% μείωση σε σχέση με τη συνήθη θερμοκρασία λειτουργίας της ΜΚΚ των 30°C.

Από τον πρώτο στον δεύτερο κύκλο της τρίτης φάσης ο χρόνος παραμονής σε υψηλό δυναμικό ελαττώθηκε κατά 50% με συνέπεια η περαιτέρω παραμονή στη συγκεκριμένη θερμοκρασία να κριθεί επισφαλής για τη διατήρηση του μικροβιακού πληθυσμού. Παρατηρήθηκε επίσης ότι, απαιτούταν μικρότερος χρόνος επεξεργασίας στις χαμηλές θερμοκρασίες.

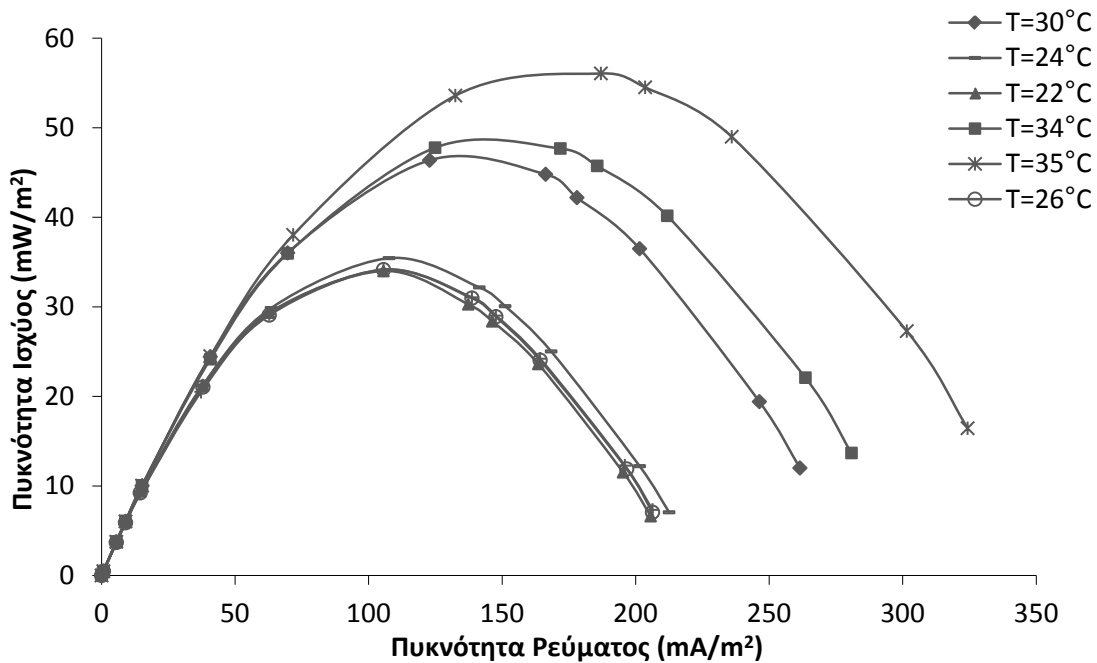
Πίνακας 11-3: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας της ΜΚΚ δύο θαλάμων για τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

A.A. κύκλου	1 ^{ος}	2 ^{ος}	3 ^{ος}	4 ^{ος}	5 ^{ος}	6 ^{ος}	7 ^{ος}	8 ^{ος}	9 ^{ος}
T κελιού (°C)	30	20	20	20	35	35	25	25	25
Αρχικό COD (g/L)	529	512	527	501	544	527	513	517	531
Τελικό COD (g/L)	119	112	110	124	137	118	117	123	106
Απομάκρυνση COD (%)	77.5	78.1	79.1	75.2	74.8	77.6	77.2	76.2	80.0
Χρόνος επεξεργασίας (h)	116	74	67	57	91	146	42	74	137
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου ϵ_{cb} (%)	16.8	5.8	4.8	4.6	14.3	11.3	6.6	6.9	11.9
Μέγιστο δυναμικό (V)	0.086	0.072	0.063	0.063	0.088	0.092	0.066	0.063	0.063

Σε όλες τις φάσεις πραγματοποιήθηκαν πειράματα πόλωσης, δύο για κάθε θερμοκρασία στόχο, με βάση τα οποία σχεδιάστηκαν οι καμπύλες πόλωσης και πυκνότητας ισχύος, όπως φαίνεται στα Γραφήματα 11-3 και 11-4.



Γράφημα 11-3: Οι καμπύλες δυναμικού που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας.



Γράφημα 11-4: Οι καμπύλες ισχύος που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας.

Από τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίστηκε η εσωτερική αντίσταση (R_{int}), όπως αυτή προκύπτει από την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης του Γραφήματος 11-3. Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι για χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας η R_{int} αυξάνεται, με την υψηλότερη τιμή να καταγράφεται στη δεύτερη φάση για τη θερμοκρασία των 22°C στα 3.24 kΩ. Στην τέταρτη φάση, στους 25°C, η εσωτερική αντίσταση ήταν 3.14 kΩ. Τέλος, στη φάση με την υψηλότερη θερμοκρασία (35°C) η R_{int} έλαβε την τιμή 1.99 kΩ, μειωμένη κατά 25% σε σχέση με αυτή στους 30°C, τη συνήθη θερμοκρασία λειτουργίας της MKK.

Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV), δηλαδή η τιμή του δυναμικού όταν μηδενίζεται η ένταση του ρεύματος, παρέμεινε ανεπηρέαστο από τις αλλαγές στη θερμοκρασία, στα 0.696 ± 0.010 V.

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (P_{max}), η οποία λαμβάνεται από το μέγιστο της καμπύλης του Γραφήματος 11-4, παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά από την εσωτερική αντίσταση, με μέγιστη τιμή 55.2 mW/m² στους 35°C. Η P_{max} έλαβε την τιμή 45.7 mW/m² στους 30°C, ενώ στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (φάσεις δύο και τέσσερα) παρέμεινε πρακτικά σταθερή κοντά στα 33.9 mW/m².

Πίνακας 11-4: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων από τα πειράματα πόλωσης της MKK δύο θαλάμων για θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

A.A. κύκλου	1 ^{ος}	3 ^{ος}	4 ^{ος}	5 ^{ος}	6 ^{ος}	8 ^{ος}	9 ^{ος}
Τ πειραμάτων πόλωσης (°C)	30	24	22	34	35	26	25
Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (V)	0.701	0.699	0.695	0.706	0.697	0.688	0.683
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος P_{max} (mW/m²)	45.7	33.5	34.9	47.1	55.2	33.6	33.6
Εσωτερική αντίσταση R_{int} (kΩ)	2.51	3.12	3.24	2.34	1.99	3.17	3.14

Από τα πειράματα επίδρασης της θερμοκρασίας προέκυψε σαφής σχέση μεταξύ αυξημένης απόδοσης και υψηλότερης θερμοκρασίας. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με πληθώρα μελετών, με τη βέλτιστη θερμοκρασία να επηρεάζεται σημαντικά από τη σύσταση του μικροβιακού πληθυσμού [66]. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες (προς τους 35°C) βελτιώνεται η αγωγιμότητα του ανοδικού και του καθοδικού διαλύματος και η μεταφορά μάζας, οδηγώντας σε μειωμένες ωμικές απώλειες και απώλειες συγκέντρωσης, που αποτελούν βασικές παραμέτρους που

επηρεάζουν την εσωτερική αντίσταση για την άνοδο [60]. Η μείωση της εσωτερικής αντίστασης, η αύξηση του παραγόμενου δυναμικού και η μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος με άνοδο της θερμοκρασίας συμφωνούν με τις παρατηρήσεις των Zhang et al. [96] και Tee et al. [97].

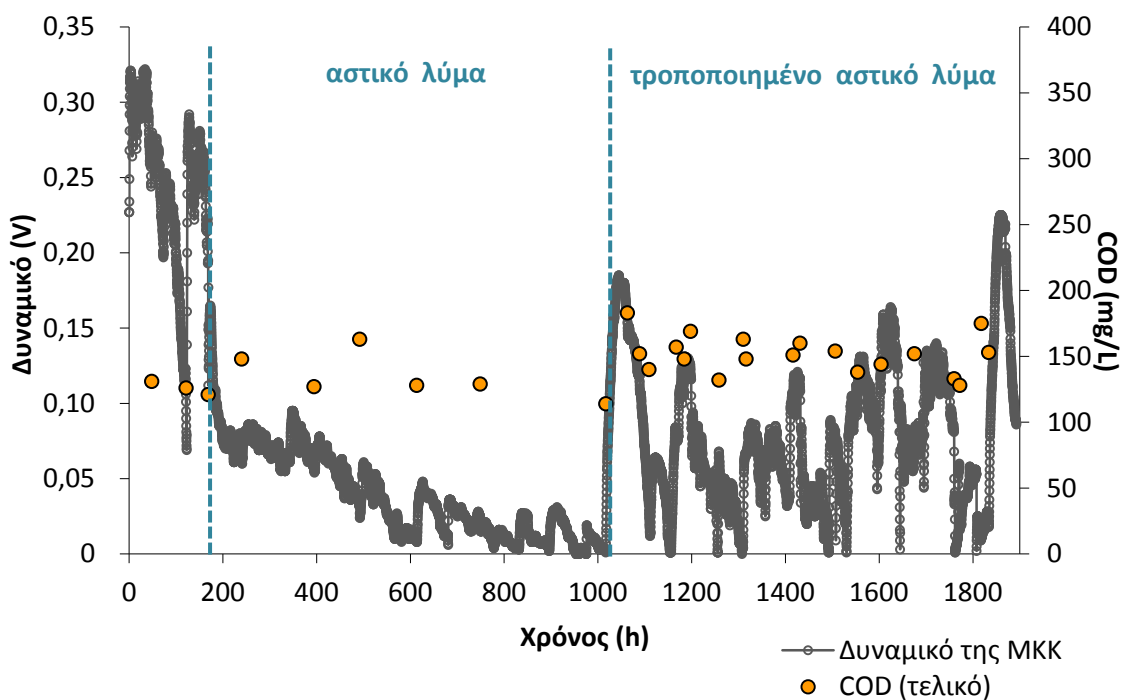
Στην παρούσα μελέτη παρουσιάστηκε βελτιωμένη απόδοση της MKK για θερμοκρασίες κοντά στους 30°C, με βέλτιστη παραγωγή δυναμικού στους 35°C. Η ελαττωμένη διάρκεια της φάσης ψευδομόνιμης κατάστασης με παραμονή στους 35°C υποστηρίζεται και από τη διαπίστωση των Choudhury et al. [98], ότι αύξηση μέχρι τους 37°C επιφέρει βελτίωση, αλλά στη συνέχεια παρουσιάζεται πτώση του παραγόμενου δυναμικού. Η παραγωγή δυναμικού στο σύνολο των θερμοκρασιών που μελετήθηκαν παρουσιάζει παραπλήσια συμπεριφορά με το ρυθμό ανάπτυξης των μεσόφιλων μικροοργανισμών για τις θερμοκρασίες αυτές, που χαρακτηρίζεται από σταθερή αύξηση και απότομη μείωση μετά τους 35-37°C [11].

Η διατήρηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του ΧΑΟ σε σταθερό επίπεδο και για τις μικρότερες θερμοκρασίες, με την παράλληλη διαφοροποίηση του παραγόμενου δυναμικού, υποδηλώνει την ανταγωνιστική κατανάλωση υποστρώματος από μη ηλεκτροπαραγωγούς μικροοργανισμούς.

12. Μελέτη της λειτουργίας της ΜΚΚ ενός θαλάμου

12.1. Πρώτη περίοδος λειτουργίας

Η ΜΚΚ ενός θαλάμου, στην πρώτη περίοδο λειτουργίας, μελετήθηκε σε συνθήκες συνεχούς έργου για 1700 ώρες με τροφοδοσία αστικού λύματος. Τις πρώτες 800 περίπου ώρες λειτουργίας, η τροφοδοσία αποτελούταν από ακατέργαστο αστικό λύμα. Της περιόδου αυτής είχε προηγηθεί λειτουργία με συνθετικό λύμα με τη σύσταση που δίνεται στον Πίνακα 8-1. Στη συνέχεια, για 875 ώρες, στην τροφοδοσία γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος, KCl και $NaHCO_3$, στις συγκεντρώσεις που περιγράφονται στον προαναφερθέντα πίνακα. Στην περίοδο αυτή περιλαμβάνονται 48 ώρες επαναφοράς σε τροφοδοσία χωρίς ρυθμιστικό.



Γράφημα 12-1: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ στην έξοδο συναρτήσει του χρόνου. Φαίνεται ο διαχωρισμός των περιόδων τροφοδοσίας αστικού και τροποποιημένου αστικού λύματος.

Κατά την λειτουργία της κυψελίδας με συνθετικό λύμα η ποσοστιαία μεταβολή του ΧΑΟ υπολογίστηκε στο 85.7%, με την κορυφή του δυναμικού να είναι στα 0.322 V και τη μέση τιμή στα 0.246 V. Την αλλαγή σε αστικό λύμα συνόδευσε μία περίοδος 40 ωρών στην οποία παρατηρείται σταδιακή εξάντληση του συνθετικού υποστρώματος και αντικατάστασής του από το αστικό λύμα με ραγδαία

πτώση του δυναμικού κατά περίπου 70%. Η πτωτική τάση συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια τροφοδοσίας με αστικό λύμα, μέχρι τελικής μέσης τιμής 0.012 V, μείωση 95.4% σε σχέση με τη λειτουργία αμέσως πριν από την αλλαγή της τροφοδοσίας. Η αγωγιμότητα του αστικού λύματος μετρήθηκε στα 1.596 mS/cm και το οργανικό φορτίο στα 245 g_{XAO}/L με ποσοστό απομάκρυνσης 47.5%.

Για να εξεταστεί η επίδραση της αγωγιμότητας στην απόδοση της MKK προστέθηκαν ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών, KCl και NaHCO₃ στο τροφοδοτούμενο αστικό λύμα, μεταβάλλοντας την αγωγιμότητα στα 10.25 mS/cm. Το μέσο δυναμικό αυξήθηκε κατά 222.2% και το μέγιστο κατά 194.7%, με τις αντίστοιχες τιμές του δυναμικού να είναι 0.036 V και 0.185 V. Συγχρόνως, το ποσοστό απομάκρυνσης XAO μειώθηκε στο 38.2%. Η επαναφορά σε ακατέργαστο αστικό λύμα απέδωσε παρόμοιες, με την προηγούμενη περίοδο, τιμές μέσου δυναμικού στα 0.037 V και ποσοστιαίας απομάκρυνσης XAO στο 47.8%.

Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (ϵ_{cb}) με χρήση συνθετικού λύματος ήταν 8.1%, με το αστικό λύμα παρατηρήθηκε αρχικά αύξηση στο 15.2% και έπειτα σταδιακή μείωση προς 2.3%. Η προσθήκη ρυθμιστικού και αλάτων, εξαιτίας της αύξησης του παραγόμενου δυναμικού και της ταυτόχρονης μείωσης της απομάκρυνσης XAO, οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ϵ_{cb} στο 21.3%. Σημειώνεται ότι τις τελευταίες 85 ώρες η κυψελίδα λειτούργησε με τροποποιημένο αστικό λύμα οργανικού φορτίου 314 g_{XAO}/L, πετυχαίνοντας ποσοστό απομάκρυνσης 51.3%, μέσο παραγόμενο δυναμικό 0.116 V και ϵ_{cb} 17.9%.

Πίνακας 12-1: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας της ΜΚΚ ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια τροφοδοσίας με αστικό λύμα και τροποποιημένο αστικό λύμα με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (SW: συνθετικό λύμα, WF: είσοδος λύματος, W: λύμα, WB: λύμα με ρυθμιστικό διάλυμα).

Είδος λειτουργίας	Συνεχούς έργου								
	1^η	2^η	3^η	4^η	5^η	6^η	7^η	8^η	9^η
Α.Α. περιόδου	1^η	2^η	3^η	4^η	5^η	6^η	7^η	8^η	9^η
Τροφοδοσία	SW	WF	W	W	W	W	WB	W	WB
ΔCOD (g/L)	754	97	118	100	116	131	94	117	161
Απομάκρυνση COD (%)	85.7	39.6	48.2	40.8	47.3	53.5	38.2	47.8	51.3
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου ϵ_{cb} (%)	8.1	26.1	15.2	10.0	4.6	2.3	21.3	7.8	17.9
Μέση πυκνότητα ισχύος P_{max} (W/m^3)	3.372	0.578	0.288	0.090	0.026	0.008	0.357	0.075	0.742
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος P_{max} (W/m^3)	5.760	1.741	0.501	0.338	0.128	0.053	1.901	0.200	2.813
Μέσο δυναμικό (V)	0.246	0.102	0.072	0.040	0.021	0.012	0.080	0.037	0.116
Μέγιστο δυναμικό (V)	0.322	0.177	0.095	0.078	0.048	0.031	0.185	0.060	0.225

Η προσθήκη ρυθμιστικού φωσφορικών και αλάτων αύξησε την αγωγιμότητα και ακολούθησε ταχεία ανάκαμψη του δυναμικού και αύξηση κατά μία τάξη μεγέθους της παραγόμενης ισχύος, συμπεριφορά που παρατηρήθηκε και από τους Nam et al. [59] και Feng et al. [63]. Η άμεση αύξηση του δυναμικού υποδηλώνει ότι στο ηλεκτρόδιο της ανόδου είχε παραμείνει ικανός πληθυσμός ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών, οι οποίοι προηγουμένως πιθανώς να χρησιμοποιούσαν το υπόστρωμα για άλλες βιολογικές διεργασίες, όπως αναφέρουν οι Venkata Mohan et al. [93].

Αρχικά, τις πρώτες 30 ώρες λειτουργίας με αστικό λύμα (δύο υδραυλικοί χρόνοι παραμονής – HRT), η πτώση του παραγόμενου δυναμικού μπορεί να αποδοθεί στη σταδιακή απομάκρυνση των αλάτων και του ρυθμιστικού που περιέχονταν στον αντιδραστήρα, καθώς και στη σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας.

Κατά τις τελευταίες 56 ώρες η ΜΚΚ λειτούργησε με ελαφρώς αυξημένο ΧΑΟ, αιτία του οποίου ήταν ότι το αστικό λύμα είχε αποθηκευτεί για πιο μεγάλο χρονικό διάστημα στους 4°C (συνήθως μία έως δύο ημέρες), προκαλώντας διάσπαση αιωρούμενων σωματιδίων και αύξηση του διαθέσιμου οργανικού φορτίου [68].

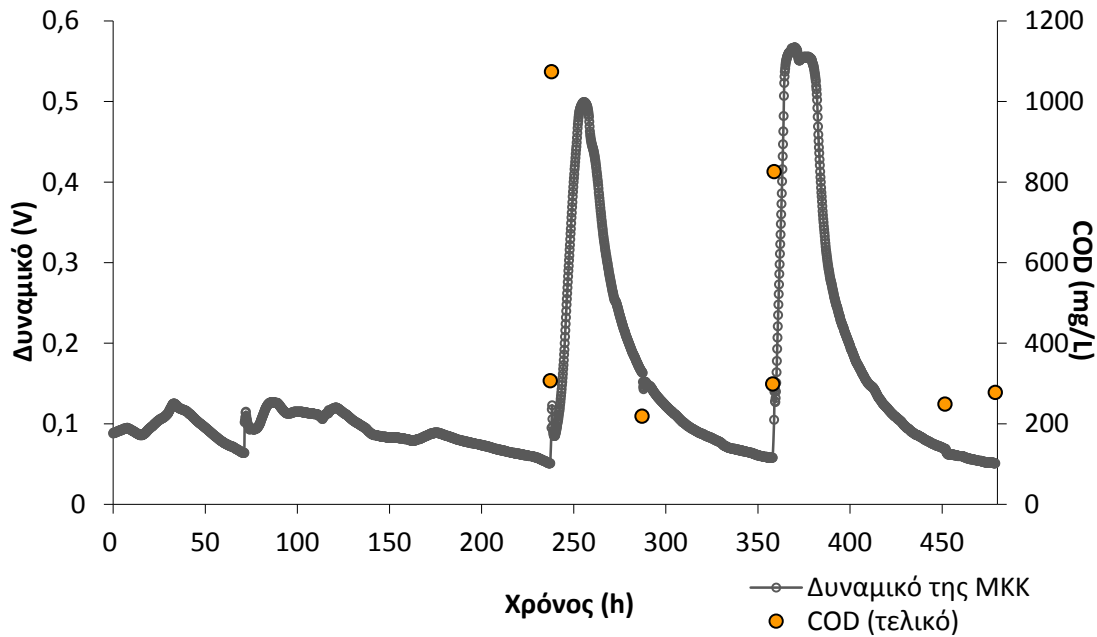
Η παράλληλη σταθερή απομάκρυνση του ΧΑΟ οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο ανοδικό διάλυμα υπήρχαν μη ηλεκτροπαραγωγοί μικροοργανισμοί [99]. Η παρατήρηση της ακανόνιστης αυξομείωσης της καμπύλης του δυναμικού, παρόλο που οι συνθήκες λειτουργίας της ΜΚΚ παρέμεναν σταθερές, παραπέμπει στη μια από τις δύο καμπύλες απεικόνισης πληθυσμού συναρτήσεως του χρόνου, όπως προκύπτουν από την εξίσωση Lotka-Volterra [100]. Συγκεκριμένα, πρόκειται για αυτή του θηράματος, σε μία σχέση θηράματος-θηρευτή. Οι Holmes et al. [101] διερεύνησαν την επίδραση πρωτόζωων ως θηρευτών στις ΜΚΚ, βρίσκοντας ότι η παρουσία τους ήταν δυνατόν να οδηγήσει σε έντονες διακυμάνσεις της απόδοσης και να μειώσει το παραγόμενο δυναμικό μέχρι και 91%.

12.2. Δεύτερη περίοδος λειτουργίας

12.2.1. Εγκλιματισμός

Μετά την πρώτη περίοδο λειτουργίας έγινε αντικατάσταση των ηλεκτροδίων της καθόδου με νέα ίδιων χαρακτηριστικών και του ηλεκτροδίου της ανόδου, το οποίο υπεβλήθη σε επιπλέον επεξεργασία. Ειδικότερα, οι κόκκοι γραφίτη, που αποτελούσαν τον κύριο όγκο του ηλεκτροδίου, υπέστησαν κατεργασία με διάλυμα υδροχλωρίου και ακολούθησε εμβολιασμός με ιλύ, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 9.2.2..

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κύκλοι εγκλιματισμού διαλείποντος έργου, με υπόστρωμα γλυκόζης 0.8g_{ΧΑΟ}/L, ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών και αλάτων στις συγκεντρώσεις που δίνονται στον Πίνακα 8-1 και 10% v/v εμβόλιο αναερόβιας ιλύος. Στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται το παραγόμενο δυναμικό κατά τη διάρκεια των κύκλων έναρξης λειτουργίας της ΜΚΚ.

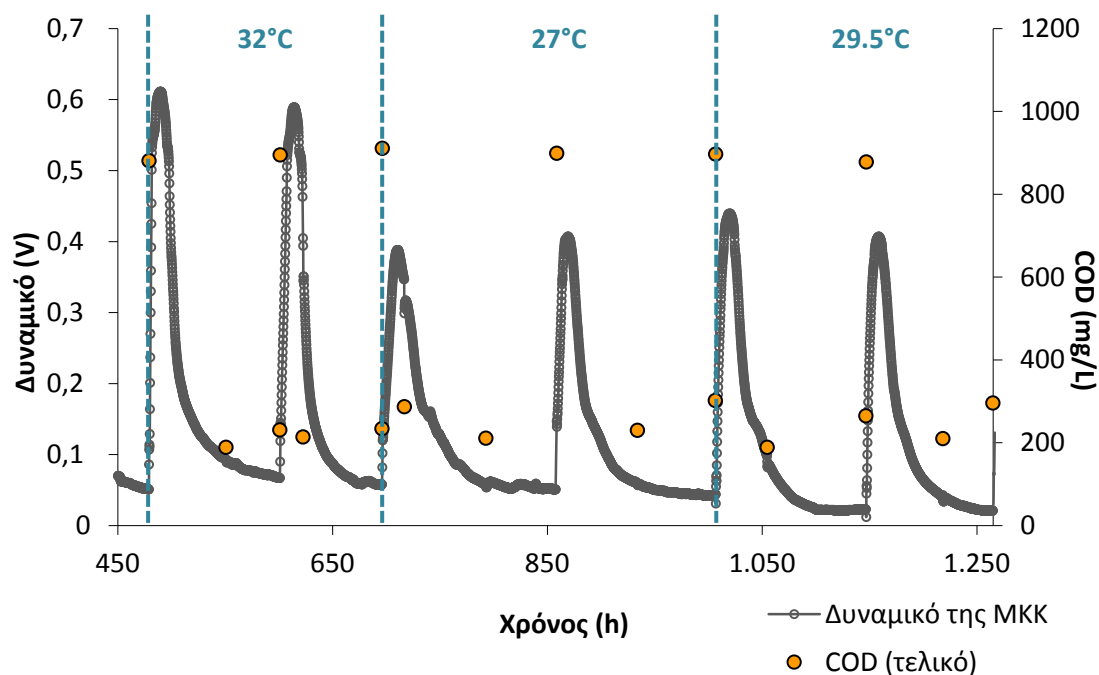


Γράφημα 12-2: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ (στην αρχή, κατά τη διάρκεια και στο τέλος των κύκλων) συναρτήσει του χρόνου.

Στον δεύτερο κύκλο το ανοδικό ηλεκτρόδιο αποικήθηκε επιτυχώς από ηλεκτροπαραγωγούς μικροοργανισμούς και η παραγωγή ρεύματος ξεκίνησε στον τρίτο κύκλο, ύστερα από 236 ώρες λειτουργίας, με το δυναμικό να φτάνει τα 0.499 V και τα 0.567 V στον τέταρτο κύκλο με εμβολιασμό (σε λειτουργία διαλείποντος έργου). Η παραγωγή αξιόλογου δυναμικού σε αυτό το χρονικό διάστημα και σε αυτόν τον κύκλο συνάδει με τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [59, 101]. Οι δύο τελευταίοι κύκλοι εγκλιματισμού διήρκησαν 120 ώρες έκαστος.

12.2.2. Επίδραση της θερμοκρασίας

Ακολούθησαν δύο κύκλοι διαλείποντος έργου στην ίδια θερμοκρασία (32°C), χωρίς να πραγματοποιείται εμβολιασμός. Ως αποτέλεσμα της σταθερής απόδοσης, ο εγκλιματισμός κρίθηκε ολοκληρωμένος και πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας. Οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ήταν 27°C και 29.5°C, με μέτρο σύγκρισης τους δύο προηγούμενους κύκλους στη συνήθη θερμοκρασία λειτουργίας των 32°C. Κάθε τιμή της θερμοκρασίας μελετήθηκε για δύο συνεχόμενους κύκλους, οι οποίοι παρουσιάζονται στο Γράφημα 12-3.



Γράφημα 12-3: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ (στην αρχή, κατά τη διάρκεια και στο τέλος των κύκλων) συναρτήσει του χρόνου. Φαίνεται ο διαχωρισμός για κάθε διαφορετική τιμή της επιβαλλόμενης θερμοκρασίας.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω γράφημα, το μέγιστο δυναμικό καταγράφηκε για τους 32°C και ανήλθε στα 0.611 V. Στους 27°C παρουσίασε πτώση 35% έναντι 30% για τους 29.5°C. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του ΧΑΟ δεν παρουσίασε αξιοσημείωτη μεταβολή και έδειξε να μην επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη θερμοκρασία, με ελαφρά μόνο μείωση 7.5% για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (ϵ_{cb}) ήταν 26.1% για τους 32°C, στους 27°C παρέμεινε σε παρόμοιες τιμές, στο 25.2%, και στους 29.5°C παρατηρήθηκε μείωση στο 20.1%. Η συγκριτικά υψηλή τιμή ϵ_{cb} για τους 27°C οφείλεται στον αυξημένο χρόνο επεξεργασίας. Η μέγιστη τιμή πυκνότητας ισχύος (P_{max}) που καταγράφηκε στους κύκλους διαλείποντος έργου ήταν 10.72 W/m³ και αντιστοιχούσε στους 32°C. Συγκεκριμένα, η διάρκεια των δύο πρώτων κύκλων ήταν 122 (παρόμοια με τους κύκλους εμβολιασμού) και 95 ώρες. Στην χαμηλότερη θερμοκρασία οι κύκλοι ήταν 162 και 149 ωρών, ενώ στους 29.5°C ο χρόνος επεξεργασίας ελαττώθηκε στις 140 και 118 ώρες.

Πίνακας 12-2: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας διαλείποντος έργου της ΜΚΚ ενός θαλάμου στους κύκλους κατά το τέλος του εγκλιματισμού και των πειραμάτων μεταβολής της θερμοκρασίας (Inoc.: κύκλος εγκλιματισμού).

Είδος λειτουργίας	Διαλείποντος έργου							
A.A. κύκλου	Inoc.	Inoc.	1^{ος}	2^{ος}	3^{ος}	4^{ος}	5^{ος}	6^{ος}
T κελιού (°C)	32	32	32	32	27	27	29.5	29.5
ΔCOD (g/L)	775	548	650	661	641	597	632	582
Απομάκρυνση COD (%)	72.2	66.3	73.8	73.9	70.4	66.4	70.5	66.3
Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ϵ_{cb} (%)	23.0	37.6	29.8	22.4	26.7	23.7	20.4	19.8
Μέση πυκνότητα ισχύος P_{max} (W/m³)	0.86	1.14	0.98	0.95	0.44	0.35	0.33	0.37
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος P_{max} (W/m³)	7.16	9.24	10.72	9.97	4.33	4.76	5.56	4.76
Μέσο δυναμικό (V)	0.173	0.199	0.185	0.182	0.124	0.111	0.107	0.113
Μέγιστο δυναμικό (V)	0.499	0.567	0.611	0.589	0.388	0.407	0.440	0.407

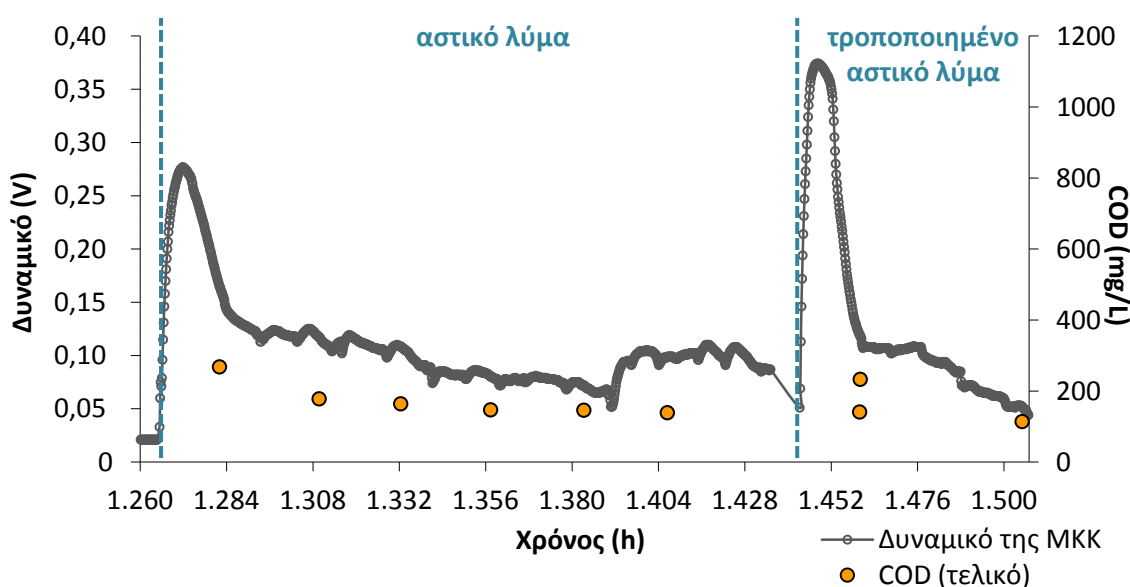
Από τις παραπάνω μετρήσεις διαπιστώνεται, όπως και στην περίπτωση των αντίστοιχων πειραμάτων για τη ΜΚΚ δύο θαλάμων, ότι άνοδος της θερμοκρασίας επιφέρει βελτίωση σε όλα τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της ΜΚΚ. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες παρατηρήσεις ο χρόνος επεξεργασίας αυξήθηκε με μείωση της θερμοκρασίας, χωρίς σημαντική μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του ΧΑΟ, γεγονός που συμβαδίζει με την επιβράδυνση του μεταβολισμού όπως αναφέρεται και από τους Oliveira et al. [66]. Αξίζει να σημειωθεί πως στις χαμηλότερες θερμοκρασίες υπήρξε βελτίωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου που καταδεικνύει βέλτιστη αν και αργή αξιοποίηση της περιεχόμενης στο υπόστρωμα ενέργειας.

Η μικρή διακύμανση της μέσης απόδοσης δυναμικού και ισχύος υποδηλώνει ότι το εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκε βρισκόταν εντός ευνοϊκών τιμών για τον ηλεκτροπαραγωγό πληθυσμό που αποτελούσε το βιοφίλμ [97]. Η παρατήρηση αυτή υποστηρίζεται και από τους Patil et al. [103] και Cheng et al. [60],

οι οποίοι διαπίστωσαν ότι εγκλιματισμός σε θερμοκρασίες άνω των 30°C οδηγεί σε σχηματισμό βιοφίλμ με ικανοποιητική απόδοση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

12.2.3. Επεξεργασία αστικού λύματος

Μετά την ολοκλήρωση των παραπάνω πειραμάτων η MKK τέθηκε σε λειτουργία συνεχούς έργου με τροφοδοσία αστικού λύματος, χαρακτηριστικών όπως αναφέρονται στην παράγραφο 9.. Σκοπός ήταν να συγκριθεί η απόδοση της κυψελίδας με την πρώτη περίοδο λειτουργίας, που περιγράφηκε στην παράγραφο 11.1..



Γράφημα 12-4: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ στην έξοδο συναρτήσει του χρόνου. Φαίνεται ο διαχωρισμός των περιόδων τροφοδοσίας αστικού και τροποποιημένου αστικού λύματος.

Κατά τη λειτουργία με αστικό λύμα, διάρκειας 185 ωρών, παρατηρήθηκε μέγιστο δυναμικό 0.227 V και μέσο δυναμικό 0.110 V, 200% υψηλότερο από αυτό που μετρήθηκε (0.037 V) στην πρώτη περίοδο λειτουργίας της MKK. Για τις επόμενες 65 ώρες στο τροφοδοτούμενο αστικό λύμα προστέθηκε ρυθμιστικό διάλυμα και άλατα (Πίνακας 8-1). Το μέγιστο δυναμικό αυξήθηκε στα 0.374 V, με τη μέση τιμή να είναι 0.132 V, 65% μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της πρώτης περιόδου (0.080 V).

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του ΧΑΟ αυξήθηκε με την προσθήκη ρυθμιστικού κατά 30% περίπου στο 50.6%. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση

με την πρώτη περίοδο λειτουργίας, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη σύσταση του μικροβιακού πληθυσμού ή στις αλλαγές στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, όπως αναμενόταν, ήταν μεγαλύτερη για το αστικό λύμα σε σύγκριση με το τροποποιημένο, με τις τιμές ϵ_{cb} να είναι 28.2% και 14.1%.

Πίνακας 12-3: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας συνεχούς έργου της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια τροφοδοσίας με αστικό λύμα και τροποποιημένο αστικό λύμα (PBS: ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών).

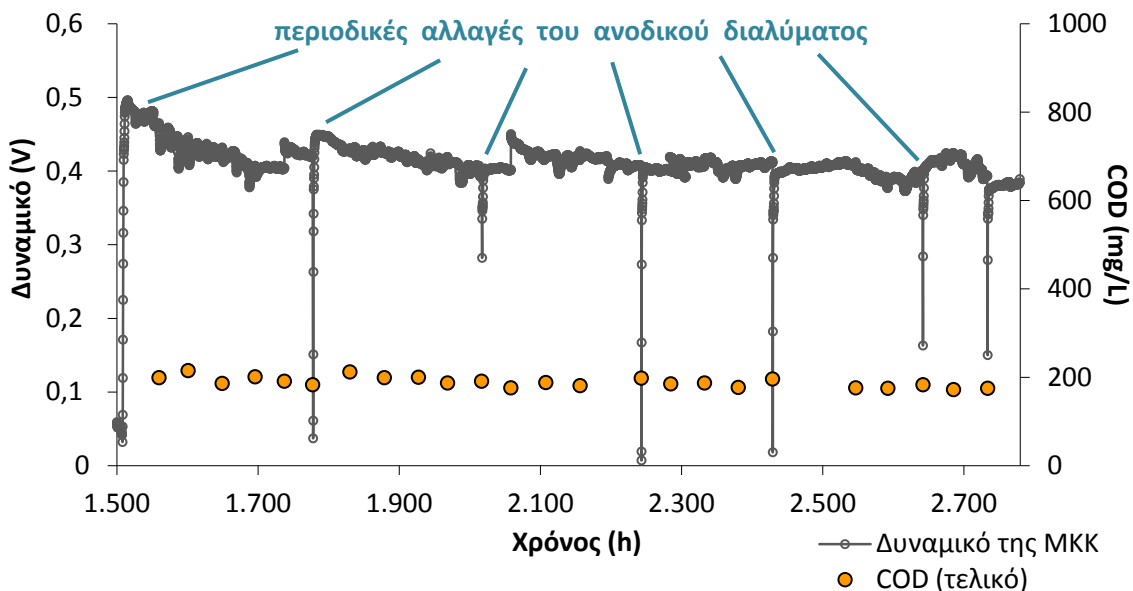
Τροφοδοσία	αστικό λύμα	αστικό λύμα με PBS
<i>ΔCOD (g/L)</i>	98	127
<i>Απομάκρυνση COD (%)</i>	39.0	50.6
<i>Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ϵ_{cb} (%)</i>	28.2	14.1
<i>Μέση πυκνότητα ισχύος P_{max} (W/m³)</i>	0.35	0.50
<i>Μέσο δυναμικό (V)</i>	0.110	0.132
<i>Μέγιστο δυναμικό (V)</i>	0.227	0.374
<i>Αγωγιμότητα (mS/cm)</i>	1.34	6.78

Η επεξεργασία του αστικού λύματος με προσθήκη ρυθμιστικού είχε ως αποτέλεσμα αύξηση του μέσου δυναμικού και της πυκνότητας ισχύος, παρατήρηση που συνάδει με τα ευρήματα των Min et al. [61], οι οποίοι βρήκαν ότι προσθήκη ρυθμιστικού φωσφορικών, παρόμοιας συγκέντρωσης με αυτό της παρούσας έρευνας, οδήγησε σε αντίστοιχα αποτελέσματα.

Οι Liu et al. [99] σε μελέτη της επίδρασης προσθήκης ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών διαφόρων συγκεντρώσεων (100mM, 50mM, 25mM, 0) σε λύμα διαπίστωσαν πως σε όλες τις περιπτώσεις στην αρχή παρουσιαζόταν υψηλότερη παραγωγή δυναμικού, το οποίο στη συνέχεια σταθεροποιούνταν σε χαμηλότερη τιμή. Το μέγιστο αυτό αναφέρθηκε υψηλότερο, για συγκέντρωση παραπλήσια με της παρούσας μελέτης, από ότι αυτό στην περίπτωση χρησιμοποίησης καθαρού λύματος με δυναμικό περίπου 0.410 V και 0.280 V αντίστοιχα.

12.2.4. Λειτουργία συνεχούς έργου με περιοδικές αλλαγές

Στην πρώτη περίοδο λειτουργίας της MKK είχε παρατηρηθεί σημαντική μείωση του παραγόμενου δυναμικού συναρτήσει του χρόνου, η οποία είχε αποδοθεί σε μεταβολή της σύστασης του μικροβιακού πληθυσμού στον ανοδικό θάλαμο. Προκειμένου να αποφευχθεί παρόμοιο φαινόμενο, στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν περιοδικές πλήρεις αντικαταστάσεις του ανοδικού διαλύματος καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας της κυψελίδας. Επειδή σκοπός αυτής της φάσης των πειραμάτων ήταν η μελέτη της σταθερότητας της MKK χρησιμοποιήθηκε συνθετικό λύμα αντί του αστικού, ώστε να είναι ελεγχόμενη η σύστασή του, όπως αυτή αναφέρεται στην παράγραφο 11.2.1.. Οι αντικαταστάσεις αυτές γίνονταν κάθε δέκα ημέρες περίπου, και η πρώτη από αυτές πραγματοποιήθηκε κατά την 63^η ημέρα λειτουργίας, με τις υπόλοιπες να ακολουθούν στην 75^η, 85^η, 93^η, 98^η και 110^η ημέρα. Παρουσιάζονται παρακάτω στο Γράφημα 12-5, στο οποίο επίσης απεικονίζονται το δυναμικό και το οργανικό φορτίο (σε $g_{\text{ΧΑΟ}}/L$) σε συνάρτηση με το χρόνο.



Γράφημα 12-5: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ στην έξοδο συναρτήσει του χρόνου. Σημειώνονται οι περιοδικές αλλαγές του ανοδικού διαλύματος.

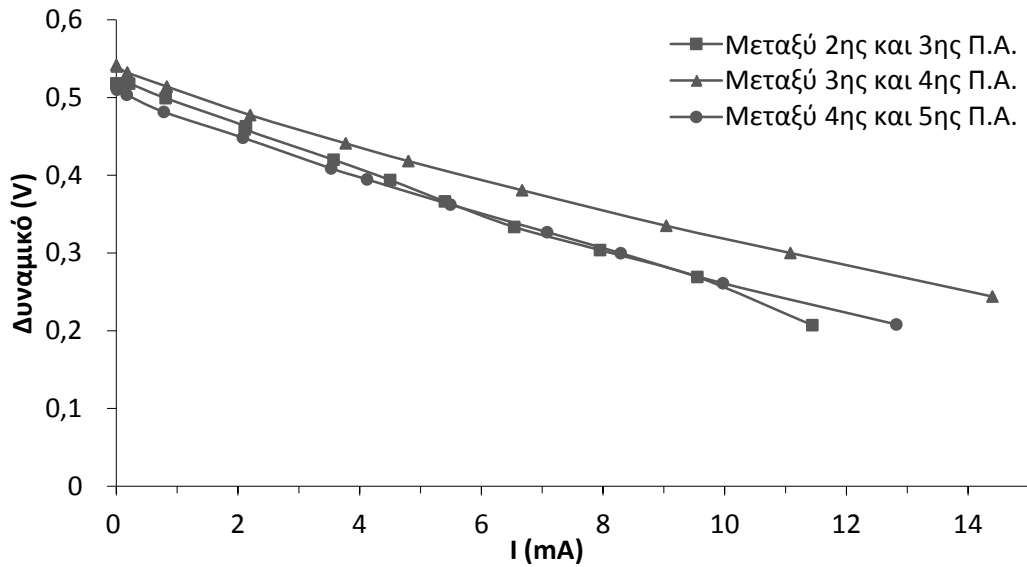
Σε διάστημα 56 ημερών πραγματοποιήθηκαν έξι περιοδικές αλλαγές, με την απόδοση της MKK να αξιολογείται για καθεμία από αυτές τις περιόδους. Παρατηρήθηκε εξαιρετική σταθερότητα σε όλες τις παραμέτρους χαρακτηρισμού

της MKK. Συγκεκριμένα, το μέσο δυναμικό ήταν 0.413 ± 0.015 V και το μέγιστο δυναμικό κυμαινόταν από 0.413 V έως 0.496 V. Αντίστοιχη σταθερότητα παρουσίασε και η ποσοστιαία απομάκρυνση του ΧΑΟ, η οποία έλαβε μέσες τιμές από 78.2% έως 80.7%. Η τάση αυτή αντικατοπτρίζεται και στην απόδοση ηλεκτρικού φορτίου με τιμές ϵ_{cb} από 13.5% έως 15.2%. Τα δεδομένα ανά περίοδο δίνονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 12-4.

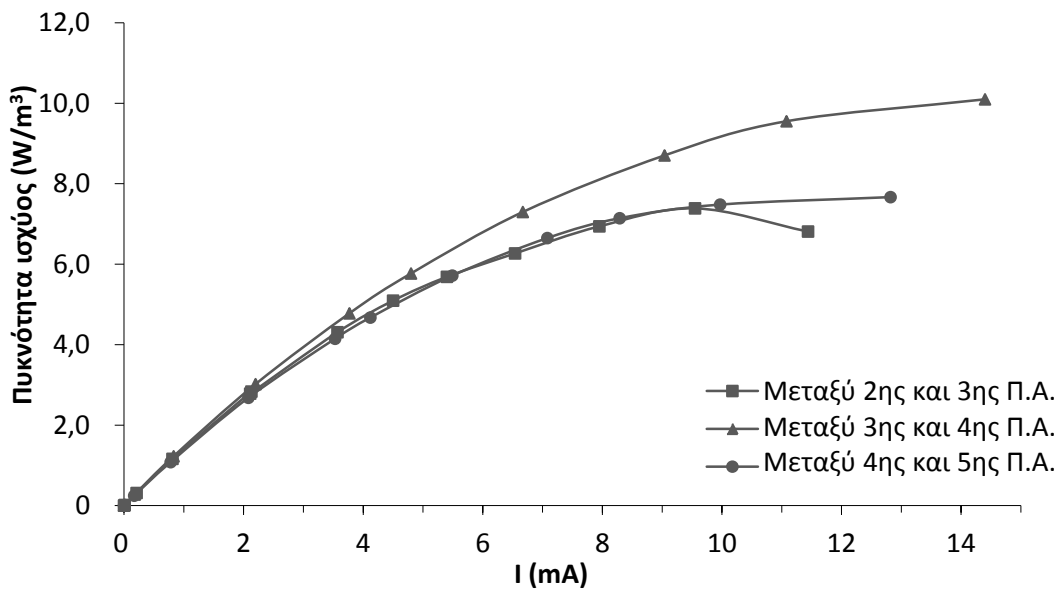
Πίνακας 12-4: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας συνεχούς έργου της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης περιοδικών αλλαγών του ανοδικού διαλύματος.

Είδος λειτουργίας	Συνεχούς έργου					
	1^η	2^η	3^η	4^η	5^η	6^η
A.A. περιοδικής αλλαγής						
ΔCOD (g/L)	705	709	703	712	720	725
Απομάκρυνση COD (%)	78.2	78.2	79.2	79.3	80.2	80.7
Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ϵ_{cb} (%)	13.5	15.2	14.8	14.4	14.0	14.6
Μέση πυκνότητα ισχύος κύκλου P (W/m³)	5.31	5.06	4.92	4.70	4.55	4.80
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος κύκλου P_{max} (W/m³)	7.07	5.79	5.82	5.04	4.90	5.16
Μέσο δυναμικό κύκλου (V)	0.430	0.420	0.414	0.405	0.398	0.409
Μέγιστο δυναμικό κύκλου (V)	0.496	0.449	0.450	0.419	0.413	0.424

Στο διάστημα λειτουργίας μεταξύ των περιοδικών αλλαγών πραγματοποιήθηκαν πειράματα πόλωσης, από τα οποία προέκυψαν οι καμπύλες πόλωσης και οι καμπύλες πυκνότητας ισχύος που παρατίθενται στα Γραφήματα 12-6 και 12-7. Συγκεκριμένα, διεξήχθησαν στις 1944 ώρες λειτουργίας, στις 2058 ώρες και στις 2283 ώρες, πραγματοποίηση μετά την δεύτερη, τρίτη και τέταρτη περιοδική αλλαγή αντίστοιχα.



Γράφημα 12-6: Οι καμπύλες δυναμικού που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν στο διάστημα μεταξύ των περιοδικών αλλαγών του ανοδικού διαλύματος (Π.Α.: Περιοδική Αλλαγή).



Γράφημα 12-7: Οι καμπύλες ισχύος που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν στο διάστημα μεταξύ των περιοδικών αλλαγών του ανοδικού διαλύματος (Π.Α.: Περιοδική Αλλαγή).

Η εσωτερική αντίσταση (R_{int}) της ΜΚΚ ενός θαλάμου υπολογίστηκε από την κλίση του γραμμικού τμήματος των καμπυλών πόλωσης στα $23 \pm 3 \Omega$. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ήταν σχετικά σταθερό με τιμές από 0.513 V έως 0.542 V. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, που αντιστοιχούσε σε εσωτερική αντίσταση 20 Ω ,

ανήλθε στα 10.10 W/m^3 . Η P_{\max} στα άλλα δύο πειράματα πόλωσης ήταν παρόμοια με τιμές 7.39 W/m^3 και 7.67 W/m^3 .

Πίνακας 12-5: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων από τα πειράματα πόλωσης της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια των περιοδικών αλλαγών του ανοδικού διαλύματος.

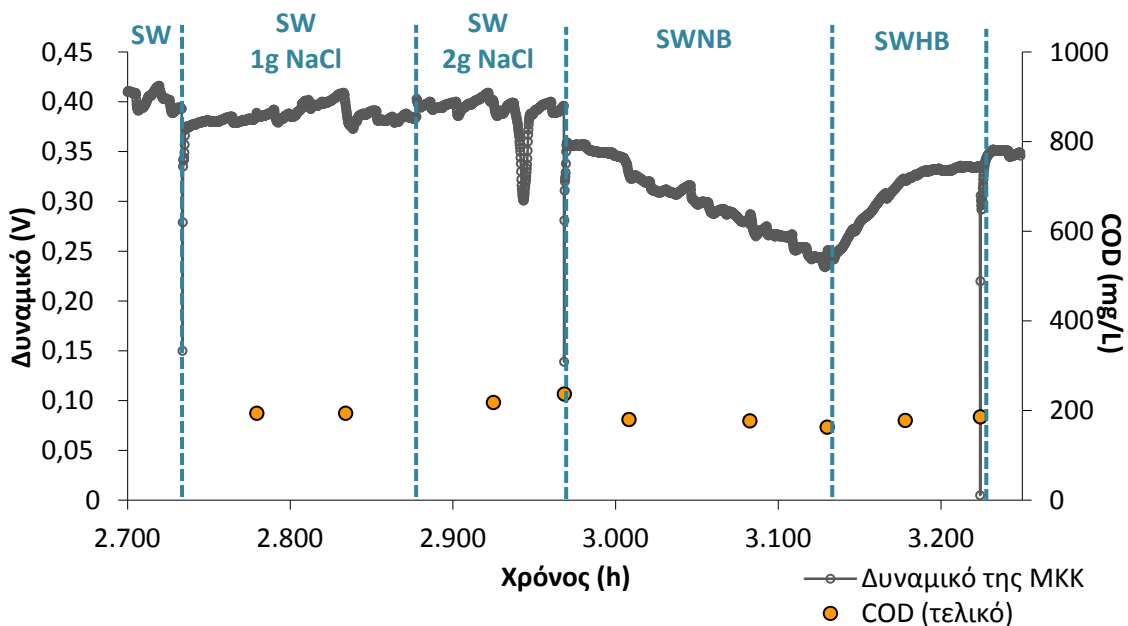
Πειράματα πόλωσης						
A.A. περιοδικής αλλαγής	1^η	2^η	3^η	4^η	5^η	6^η
Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (V)	-	0.518	0.542	0.513	-	-
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος $P_{\max} (\text{W/m}^3)$	-	7.39	10.10	7.67	-	-
Εσωτερική αντίσταση $R_{int} (\Omega)$	-	26	20	22	-	-

Παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη σταθερότητα της απόδοσης της MKK για όλο το χρονικό διάστημα λειτουργίας σε συνθήκες συνεχούς έργου με περιοδικές αλλαγές του ανοδικού διαλύματος. Ο όγκος του ανοδικού διαλύματος, όπως αυτός μετρούταν σε κάθε περιοδική αλλαγή παρέμεινε αναλλοίωτος (348 mL), σε αντίθεση με την πρώτη περίοδο, κατά την λήξη της οποίας ο όγκος είχε μειωθεί στα 180 mL. Η πιο πιθανή αιτία είναι η αποφυγή φραγμού του κενού χώρου στους κόκκους γραφίτη, καθώς μεγάλο πάχος του βιοφίλμ οδηγεί σε μείωση της απόδοσης, όπως έδειξε έρευνα των Santoro et al. [104]. Επίσης, οι Yang et al. [105] διαπίστωσαν ότι η ύπαρξη κόκκων γραφίτη με υψηλό πορώδες προκαλεί αύξηση του πληθυσμού του ηλεκτροπαραγωγού βακτηρίου *Geobacter*.

Από τα πειράματα πόλωσης που διενεργήθηκαν η εσωτερική αντίσταση βρέθηκε περίπου στα 23 Ω . Σύμφωνα με τους Ahn και Logan [57], MKK με χαμηλή εσωτερική αντίσταση είναι κατάλληλες για επεξεργασία αστικού λύματος, παρατήρηση που επιβεβαιώνεται και από την παρούσα μελέτη. Η χαμηλή εσωτερική αντίσταση μπορεί να αποδοθεί στην κατεργασία των κόκκων γραφίτη με οξύ, παρόμοια διαδικασία με αυτή που ακολούθησαν οι Chen et al. [106], οι οποίοι διαπίστωσαν αύξηση των μικροπόρων στη επιφάνεια του γραφίτη και μείωση της ωμικής αντίστασης.

12.2.5. Επίδραση της αγωγιμότητας

Για να διερευνηθεί η επίδραση της αγωγιμότητας στην απόδοση της μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου το συνθετικό λύμα της τροφοδοσίας τροποποιήθηκε με προσθήκη άλατος ή με μείωση των συγκεντρώσεων των συστατικών πέραν της γλυκόζης. Για κάθε διαφορετική σύσταση τροφοδοσίας, η MKK λειτούργησε για τουλάχιστον 90 ώρες, μέχρι σταθεροποίησης του δυναμικού. Η απόδοση του δυναμικού της κυψελίδας και του μετρούμενου στη έξοδο ΧΑΟ συναρτήσει του χρόνου φαίνονται στο γράφημα που ακολουθεί.



Γράφημα 12-8: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού και του ΧΑΟ στην έξοδο συναρτήσει του χρόνου. Σημειώνεται η σύσταση της τροφοδοσίας για κάθε περίοδο (SW: συνθετική τροφοδοσία – 12.25 mS/cm, SW 1g NaCl: συνθετική τροφοδοσία με προσθήκη 1g NaCl – 15.46 mS/cm, SW 2g NaCl: συνθετική τροφοδοσία με προσθήκη 2g NaCl – 17.24 mS/cm, SWNB: συνθετική τροφοδοσία χωρίς ρυθμιστικό – 4.10 mS/cm, SWHB: συνθετική τροφοδοσία με μισή ποσότητα ρυθμιστικού – 9.13 mS/cm).

Αρχικά, στα συστατικά του συνθετικού λύματος προστέθηκε 1g NaCl, με την αγωγιμότητα να μεταβάλλεται από 12.25 mS/cm σε 15.46 mS/cm, ενώ με 2g NaCl να ανέρχεται στα 17.24 mS/cm. Η αύξηση της ποσότητας NaCl δεν επέφερε αλλαγή στο μέσο δυναμικό, το οποίο έλαβε τιμή 0.390 V με μέγιστο 0.409 V. Μικρή διαφορά εντοπίστηκε στην ποσοστιαία απομάκρυνση του ΧΑΟ, 78.3% για 1g NaCl και 74.7% για τα 2g NaCl. Η διαφορά αυτή οδήγησε σε μικρή αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου κατά 6% για τα 2g NaCl.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η λειτουργία με συνθετική τροφοδοσία, χωρίς ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών, για 162 ώρες με αγωγιμότητα 4.10 mS/cm (SWNB). Το μέσο δυναμικό παρουσίασε σταδιακή πτώση από 0.349 V σε 0.303 V και κατέληξε στα 0.259 V. Το ποσοστό απομάκρυνσης του ΧΑΟ υπολογίστηκε στο 80.7%.

Ακολούθως, για τις επόμενες 93 περίπου ώρες λειτουργίας, γλυκόζη και άλατα στις συνήθεις συγκεντρώσεις και συστατικά ρυθμιστικού φωσφορικών της μισής συγκέντρωσης από αυτή που αναγράφεται στον Πίνακα 8-1, αποτέλεσαν το τροφοδοτούμενο διάλυμα, αγωγιμότητας 9.13 mS/cm (SWHB). Το δυναμικό παρουσίασε άνοδο, αρχικώς στα 0.284 V και σταθεροποιήθηκε στα 0.330 V, κοντά στην τιμή που εμφάνιζε τις πρώτες ώρες χρησιμοποίησης μόνο γλυκόζης. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του ΧΑΟ παρέμεινε στα ίδια επίπεδα, κοντά στο 79.8%.

Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (ϵ_{cb}) με χρήση τροφοδοσίας χωρίς ρυθμιστικό περιορίστηκε σταδιακά στο 8%, ενώ με την ενισχυμένη σύσταση των 9.13 mS/cm η ϵ_{cb} ανήλθε στο 11.7%, τιμή παραπλήσια με την αρχική της προηγούμενης φάσης.

Πίνακας 12-6: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας συνεχούς έργου της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αγωγιμότητας και των πειραμάτων πόλωσης (SW: συνθετική τροφοδοσία, SW 1g NaCl: συνθετική τροφοδοσία με προσθήκη 1g NaCl, SW 2g NaCl: συνθετική τροφοδοσία με προσθήκη 2g NaCl).

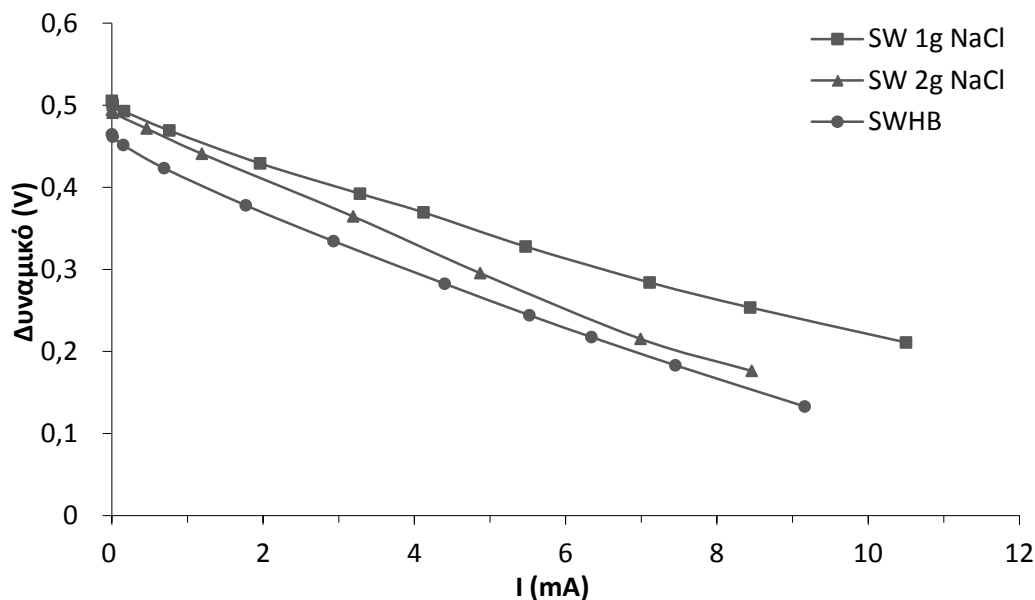
Τροφοδοσία	SW	SW 1g NaCl	SW 1g NaCl	SW 2g NaCl	SW 2g NaCl
ΔCOD (g/L)	725	704	702	680	661
Απομάκρυνση COD (%)	80.7	78.4	78.2	75.7	73.6
Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ϵ_{cb} (%)	14.6	14.4	13.9	15.0	15.0
Μέση πυκνότητα ισχύος P_{max} (W/m³)	4.80	4.45	4.24	4.54	4.21
Μέσο δυναμικό (V)	0.409	0.393	0.384	0.398	0.383
Αγωγιμότητα (mS/cm)	12.25	15.44	15.48	17.14	17.33
Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (V)	-	-	0.505	-	0.494
Εσωτερική αντίσταση R_{int} (Ω)	-	-	26	-	39
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος P_{max} (W/m³)	-	-	6.36	-	4.32

Πίνακας 12-7: Συγκεντρωτικός πίνακας αριθμητικών δεδομένων για τις κύριες παραμέτρους αποτίμησης της λειτουργίας συνεχούς έργου της MKK ενός θαλάμου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αγωγιμότητας (SWNB: συνθετική τροφοδοσία χωρίς ρυθμιστικό, SWHB: συνθετική τροφοδοσία με μισή ποσότητα ρυθμιστικού).

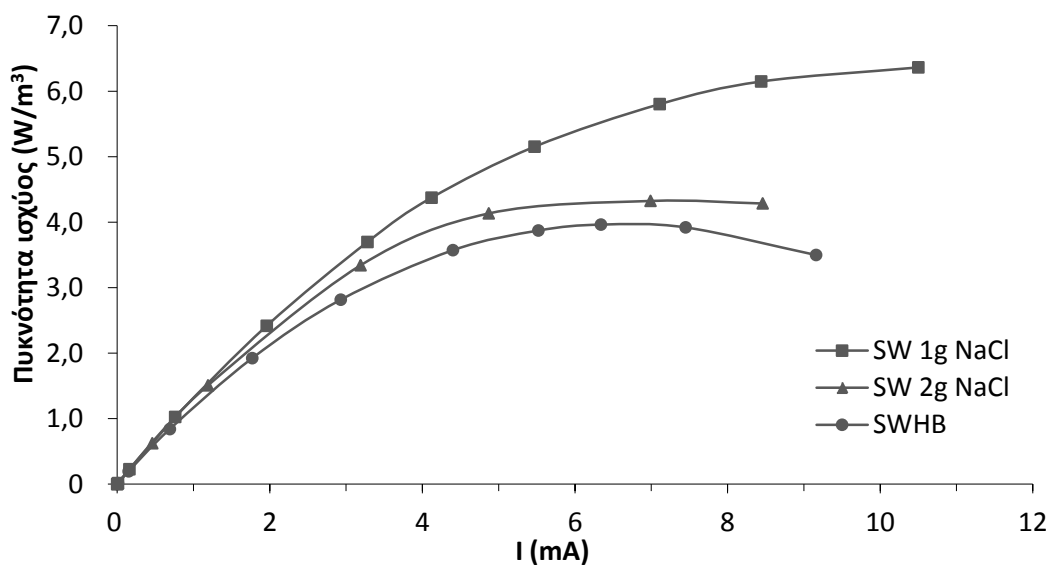
Τροφοδοσία	SWNB	SWNB	SWNB	SWHB	SWHB
ΔCOD (g/L)	718	721	735	720	712
Απομάκρυνση COD (%)	80.0	80.3	81.8	80.2	79.3
Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ϵ_{cb} (%)	11.4	9.8	8.0	11.1	11.7
Μέση πυκνότητα ισχύος P_{max} (W/m³)	3.50	2.64	1.92	2.31	3.12
Μέσο δυναμικό (V)	0.349	0.303	0.259	0.284	0.330
Αγωγιμότητα (mS/cm)	4.11	4.08	4.12	9.04	9.26

Τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν για τις παραπάνω μεταβολές της αγωγιμότητας και σύστασης του ανοδικού διαλύματος οδήγησαν στη

δημιουργία των καμπυλών πόλωσης και πυκνότητας ισχύος των Γραφημάτων 12-9 και 12-10. Σημειώνεται ότι πειράματα πόλωσης διενεργήθηκαν μόνο στις περιπτώσεις όπου υπήρξε σταθεροποίηση του δυναμικού.



Γράφημα 12-9: Οι καμπύλες δυναμικού που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αγωγιμότητας (SW 1g NaCl: συνθετική τροφοδοσία με προσθήκη 1g NaCl, SW 2g NaCl: συνθετική τροφοδοσία με προσθήκη 2g NaCl, SWHB: συνθετική τροφοδοσία με μισή ποσότητα ρυθμιστικού).



Γράφημα 12-10: Οι καμπύλες ισχύος που προέκυψαν από τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αγωγιμότητας (SW 1g NaCl: συνθετική τροφοδοσία με προσθήκη 1g NaCl, SW 2g NaCl: συνθετική τροφοδοσία με προσθήκη 2g NaCl, SWHB: συνθετική τροφοδοσία με μισή ποσότητα ρυθμιστικού).

Από την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος των καμπυλών πόλωσης υπολογίστηκε η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας, η οποία παρουσίασε σημαντικές μεταβολές για τις διάφορες τιμές αγωγιμότητας. Ειδικότερα, η R_{int} για το πρώτο διάστημα ήταν παρόμοια με αυτή για τη συνήθη τροφοδοσία, στα 26 Ω, ενώ αύξηση της ποσότητας NaCl προξένησε άνοδο της εσωτερικής αντίστασης κατά 50% και για την τροφοδοσία αγωγιμότητας 9.13 mS/cm (SWHB) βρέθηκε στα 35 Ω.

Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) ήταν σχεδόν το ίδιο και για τις δύο συγκεντρώσεις NaCl, στα 0.505 V και 0.494 V αντίστοιχα, με τη σύσταση μειωμένης αγωγιμότητας να παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή στα 0.465 V. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος παρουσίασε πτώση, η οποία ήταν εντονότερη όσο η σύσταση της τροφοδοσίας απομακρυνόταν από την συνήθη. Συγκεκριμένα, για το 1g NaCl η P_{max} βρέθηκε 6.36 W/m³, για τα 2g NaCl στα 4.32 W/m³ και P_{max} για το SWHB στα 3.96 W/m³.

Επειδή ο εμβολιασμός της MKK πραγματοποιήθηκε με αναερόβια ιλύ και όχι με καθαρή καλλιέργεια συγκεκριμένων ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών, το βιοφίλμ που αναπτύχθηκε ήταν πιθανώς αρκετά σύνθετο, ώστε οι μικρές σχετικά αλλαγές στη αγωγιμότητα με την προσθήκη NaCl να μην επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στο παραγόμενο δυναμικό.

Με την αφαίρεση του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, η αλατότητα και η αγωγιμότητα μειώθηκαν με αποτέλεσμα την πτώση της απόδοσης της MKK, συμπέρασμα το οποίο ταυτίζεται με αυτό των Lefebvre et al. [64] και De Schamphelaire et al. [107] που διαπίστωσαν ότι αλατότητα κάτω από 5 g/L έχει αρνητική επίδραση στις MKK (2-3 g/L στην παρούσα μελέτη). Προσθήκη της μισής ποσότητας ρυθμιστικού φωσφορικών και άνοδος της αλατότητας στα περίπου 5 g/L συνοδεύτηκε από σταδιακή επαναφορά της κυψελίδας κοντά στα προηγούμενα επίπεδα δυναμικού.

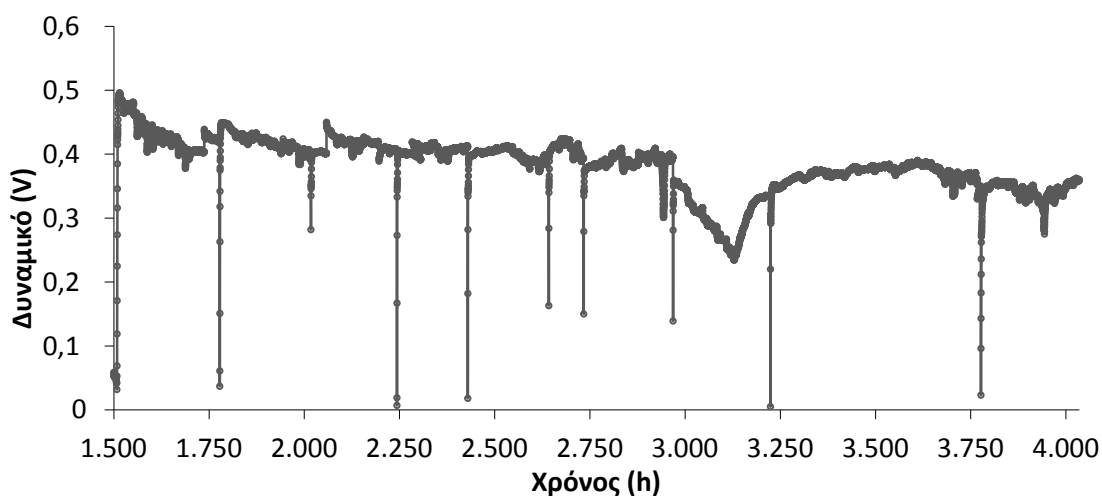
Η προσθήκη του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών στο συνθετικό λύμα κατά τη λειτουργία της MKK συνέβαλε στη διατήρηση της σταθερότητας του pH του ανοδικού διαλύματος (pH 7.7). Το pH μειώθηκε σταδιακά στο 6.4 όταν η MKK λειτούργησε χωρίς ρυθμιστικό διάλυμα. Πιθανότατα, αυτό οφείλεται στην παραγωγή πρωτονίων κατά την αντίδραση της ηλεκτροχημικής οξειδωσης του υποστρώματος, η οποία προκαλεί σταδιακή οξίνιση του ανοδικού διαλύματος

(pH = 6.44), χωρίς να αποκλείεται η πιθανότητα παραγωγής πρωτονίων που σχετίζεται με άλλα είδη μικροοργανισμών. Η συσσώρευση πρωτονίων στο ανοδικό διάλυμα μπορεί να αποδοθεί σε αργή και ελλιπή διάχυση στην περιοχή της καθόδου [66], μέσω του διαχωριστικού υφάσματος στην παρούσα διάταξη.

Η μείωση του δυναμικού και της ϵ_{cb} που παρατηρήθηκε απουσία ρυθμιστικού και συνοδεύτηκε από μεταβολή του pH προς τις πιο όξινες τιμές μπορεί να αποδοθεί επίσης και στην επίδραση της χαμηλότερης τιμής του pH στην ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων [66, 108, 109]. Η τάση βελτίωσης της απόδοσης σε ελαφρώς βασικές τιμές pH, και μείωση σε ελαφρώς όξινες, έχει παρατηρηθεί και για άλλες MKK ενός θαλάμου με κάθοδο αέρα μεικτής καλλιέργειας μικροοργανισμών που ήταν προσαρμοσμένοι σε ουδέτερο pH [110].

12.2.6. Σταθερότητα και σύγκριση με προηγούμενη περίοδο

Τις τελευταίες 811 ώρες η MKK λειτούργησε με τροφοδοσία συνθετικού λύματος της συνήθους σύστασης, συνεχίζοντας τις περιοδικές αλλαγές μέχρι τη λήξη της λειτουργίας. Σκοπός της περιόδου αυτής ήταν να εξακριβωθεί η σταθερότητα της απόδοσης σε κατά το δυνατόν μεγαλύτερο διάστημα, το οποίο ανήλθε σε 107 ημέρες λειτουργίας συνεχούς έργου με παρεμβολή των πειραμάτων εκτίμησης της επίδρασης της αγωγιμότητας. Η γραφική απεικόνιση του δυναμικού συναρτήσει του χρόνου της περιόδου αυτής παρατίθεται στο Γράφημα 12-11.



Γράφημα 12-11: Γραφική απεικόνιση της απόδοσης δυναμικού συναρτήσει του χρόνου για το σύνολο της συνεχούς λειτουργίας με περιοδικές αλλαγές.

Παρατηρήθηκε ότι υπήρξε μικρή μείωση του δυναμικού, σε σχέση με τις πρώτες 51 ημέρες διεξαγωγής των περιοδικών αλλαγών, με τις τιμές να κυμαίνονται από 0.365 V έως 0.378 V, που αντιστοιχεί σε 12% μείωση του μέσου δυναμικού σε διάστημα 107 ημερών. Σε προηγούμενη περίοδο συνεχούς λειτουργίας χωρίς περιοδικές αλλαγές το δυναμικό μειώθηκε κατά 50% σε διάστημα 55 ημερών [111]. Συγχρόνως, η ποσοστιαία απομάκρυνση του ΧΑΟ δεν μειώθηκε και παρέμεινε σταθερή περίπου στο 80%. Σε ΜΚΚ παρατηρείται συχνά αξιόλογη μείωση της απόδοσης με την πάροδο του χρόνου και στις συνθήκες λειτουργίας συνεχούς έργου είναι εντονότερη από ότι σε αυτές διαλείποντος έργου [112, 113], γεγονός που αποφεύχθηκε με την πραγματοποίηση των περιοδικών αλλαγών.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν δύο μικροβιακές Κυψελίδες καυσίμου, ενός και δύο θαλάμων. Στη μικροβιακή κυψελίδα δύο θαλάμων μελετήθηκε η επίδραση του pH της ανόδου και της θερμοκρασίας σε συνθήκες διαλείποντος έργου για σύνολο 2561 ωρών (106 ημερών). Η μικροβιακή κυψελίδα ενός θαλάμου εξετάστηκε για δύο διαφορετικές περιόδους λειτουργίας. Κατά την πρώτη, διάρκειας 2208 ωρών (92 ημέρες) μελετήθηκε η απόδοση της κυψελίδας με αστικό λύμα σε συνεχή λειτουργία. Στη δεύτερη περίοδο, εξετάστηκε αρχικά η επίδραση της θερμοκρασίας σε συνθήκες διαλείποντος έργου, πειράματα διάρκειας 53 ημερών. Στη συνέχεια, για τις υπόλοιπες 2770 ώρες (115 ημέρες), μελετήθηκε η σταθερότητα της απόδοσης και αξιολογήθηκε η λειτουργία της κυψελίδας για ποικίλες άλλες παραμέτρους (αστικό και συνθετικό λύμα, αγωγιμότητα και περιοδικές αλλαγές ανοδικού διαλύματος) σε συνθήκες συνεχούς έργου.

Στα πειράματα παρατηρήθηκε αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος (P_{max} από 37.7 σε 50.6 mW/cm) με αύξηση του pH από 6 προς 9, με βέλτιστη όμως απόδοση (ϵ_{cb} 22.1%) στην τιμή pH 7, για την οποία ήταν προσαρμοσμένοι οι μικροοργανισμοί.

Από την μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην MKK δύο θαλάμων διαπιστώθηκε βελτίωση της παραγωγής ισχύος για τις υψηλότερες θερμοκρασίες (μέγιστο 55.2mW/m² για τους 35°C) και αντιστρόφως ανάλογη σχέση για την εσωτερική αντίσταση, η οποία παρουσίασε ελάχιστο στην ίδια θερμοκρασία. Παραπλήσια ήταν και η συμπεριφορά της MKK ενός θαλάμου σε μικρότερο εύρος θερμοκρασιών. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η χρήση MKK σε περιοχές με θερμό κλίμα ευνοείται από την ελάττωση των ενεργειακών αναγκών για διατήρηση της διάταξης στο βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος.

Για την MKK ενός θαλάμου διαπιστώθηκε ότι μικρές σχετικά μεταβολές στην αγωγιμότητα, με προσθήκη NaCl, δεν είχαν ιδιαίτερη επίδραση στην απόδοση. Αντίθετα, φάνηκε ότι χαμηλές τιμές αγωγιμότητας επηρέαζαν σημαντικά τη συνολική απόδοση της κυψελίδας, για 4.08 mS/cm ήταν 0.234 V και ϵ_{cb} 8% με

πτωτική τάση, έναντι 0.335 V και ϵ_{cb} 11.7% για 9.26mS/cm. Συγκριτικά, για τη συνήθη αγωγιμότητα ήταν 0.412 V και ϵ_{cb} 14.5%.

Η χρησιμοποίηση στην άνοδο επεξεργασμένων κόκκων γραφίτη με βελτιωμένο πορώδες, είχε ως αποτέλεσμα σχεδόν τριπλάσια απόδοση της κυψελίδας (0.110 V και ϵ_{cb} 28.2%, έναντι 0.036 V και ϵ_{cb} 8.0%) κατά τη χρήση αστικού λύματος. Η σχετικά μικρή επίδραση της αύξησης της αγωγιμότητας σε συνδυασμό με την χαμηλή εσωτερική αντίσταση της διάταξης, δείχνουν ότι παρόμοια διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επεξεργασία αστικού λύματος χαμηλής σχετικά αγωγιμότητας. Προτείνεται περαιτέρω έρευνα για την σταθερότητα της απόδοσης σε βάθος χρόνου, παράλληλα με την αύξησή της, υπό ανάλογες συνθήκες λειτουργίας.

Η περιοδική αλλαγή (ανά 10 ημέρες) του ανοδικού διαλύματος διαπιστώθηκε ότι συνέβαλλε στη διατήρηση υψηλής απόδοσης (12% μείωση στο δυναμικό) σε λειτουργία συνεχούς έργου για διάστημα 107 ημερών. Η πραγματοποίηση περιοδικών αλλαγών και η κατεργασία των κόκκων γραφίτη με οξύ συνέβαλαν στη διατήρηση της εσωτερικής αντίστασης σε χαμηλές τιμές (R_{int} 20-30 Ω). Προτείνεται η διερεύνηση της βέλτιστης συχνότητας περιοδικών αλλαγών και του ακριβούς τρόπου με τον οποίο αυτές επιδρούν στην απόδοση της κυψελίδας.

Βιβλιογραφία

- [1] Iñigo Capellán-Peréz, Margarita Mediavilla, Carlos de Castro, Óscar Carpintero, Luis Javier Miguel. (2014). *Fossil fuel depletion and socio-economic scenarios: An integrated approach*, Energy 77, 641-666
- [2] BP Statistical Review of World Energy (2017)
- [3] Vera Ruffato-Ferreira, Renata da Costa Barreto, Antonio Oscar Júnior, Wanderson Luiz Silva, Daniel de Berrêdo Viana, José Antonio Sena do Nascimento, Marcos Aurélio Vasconcelos de Freitas. (2017). *A foundation for the strategic long-term planning of the renewable energy sector in Brazil: Hydroelectricity and wind energy in the face of climate change scenarios*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 72, 1124-1137
- [4] Richard Black, W. Neil Adger, Nigel W. Arnell, Stefan Dercon, Andrew Geddes, David S.G. Thomas. (2011). *The effect of environmental change on human migration*, Global Environmental Change, 21S, S3-S11
- [5] Nicolae Scarlat, Jean-François Dallemand, Fabio Monforti-Ferrario, Manjola Banja, Vincenzo Motola. (2015). *Renewable energy policy framework and bioenergy contribution in the European Union - An overview from National Renewable Energy Action Plans and Progress Reports*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51, 969-985
- [6] Seto K. C., S. Dhakal, A. Bigio, H. Blanco, G. C. Delgado, D. Dewar, L. Huang, A. Inaba, A. Kansal, S. Lwasa, J. E. McMahon, D. B. Müller, J. Murakami, H. Nagendra, and A. Ramaswami, 2014: Human Settlements, Infrastructure and Spatial Planning. In: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

- [7] Dominic Englert, Jochen P. Zubrod, Ralf Schulz, Mirco Bundschuh. (2013). *Effects of municipal wastewater on aquatic ecosystem structure and function in the receiving stream*, Science of the Total Environment, 454-455, 401-410
- [8] Zheng Ge and Zhen He. (2016). *Long-term performance of a 200 liter modularized microbial fuel cell system treating municipal wastewater: treatment, energy, and cost*, Environ. Sci.: Water Res. Technol, 2, 274
- [9] Jeffreys S. McLean, Greg Wanger, Yuri A. Gorby, Martin Wainstein, Jeff McQuaid, Shun Ichi Ishii, Orianna Bretschger, Haluk Beyenal and Kenneth H. Nealson. (2010). *Quantification of Electron Transfer Rates to a Solid Phase Electron Acceptor through the Stages of Biofilm Formation from Single Cells to Multicellular Communities*, Environ. Sci. Technol, 44, 2721-2727
- [10] Χαράλαμπος Σταμάτης. (2011). *Αρχές Βιοτεχνολογίας*, Πανεπιστημιακό τυπογραφείο Ιωαννίνων
- [11] Gerard J. Tortora, Berdell R. Funke, Christine L. Case. (2006). *Microbiology*, Pearson Benjamin Cummings
- [12] Δ.Α. Κυριακίδη. (2002). *Βιοτεχνολογία*, Ζήτη
- [13] Fishedick M., J. Roy, A. Abdel-Aziz, A. Acquaye, J. M. Allwood, J.-P. Ceron, Y. Geng, H. Kheshgi, A. Lanza, D. Perczyk, L. Price, E. Santalla, C. Sheinbaum, and K. Tanaka, 2014: Industry. In: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
- [14] Haishu Sun, Shengjun Xu, Guoqiang Zhuang, Xuliang Zhuang. (2016). *Performance and recent improvement in microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal: A review*, Journal of Environmental Sciences, 39, 242-248

- [15] Komal Solanki, Sindhu Subramanian, Suddhasatwa Basu. (2013). *Microbial fuel cells for azo dye treatment with electricity generation: A review*, *Bioresource Technology*, 131, 564-571
- [16] Nuzahat Habibul, Yi Hu, Guo-Ping Sheng. (2016). *Microbial fuel cell driving electrokinetic remediation of toxic metal contaminated soils*, *Journal of Hazardous Materials*, 318, 9-14
- [17] N. Touach, V.M. Ortiz-Martínez, M.J. Salar-García, A. Benzaouak, F. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, N. Labjar, S. Louki, M. El Mahi, E.M. Lotfi. (2016). *Influence of the preparation method of MnO₂-based cathodes on the performance of single-chamber MFCs using wastewater*, *Separation and Purification Technology*, 171, 174-181
- [18] Veera Ganeswar Gude. (2016). *Wastewater treatment in microbial fuel cells-an overview*, *Journal of Cleaner Production*, 122, 287-307
- [19] Liting Hao, Baogang Zhang, Ming Cheng, Chuanping Feng. (2015). *Effects of various organic carbon sources on simultaneous V(V) reduction and bioelectricity generation in single chamber microbial fuel cells*, *Bioresource Technology*, 201, 105-110
- [20] Yunlong Li, Baogang Zhang, Ming Cheng, Yalong Lia, Liting Haoa, Huaming Guo. (2016). *Spontaneous arsenic (III) oxidation with bioelectricity generation in single-chamber microbial fuel cells*, *Journal of Hazardous Materials*, 306, 8-12
- [21] Haoran Yuana, Lifang Denga, Yong Chena, Yong Yuan. (2016). *MnO₂/Polypyrrole/MnO₂ multi-walled-nanotube-modified anode for high-performance microbial fuel cells*, *Electrochimica Acta*, 196, 280-285
- [22] Potter, M.C. Potter. (1911). *Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds*, *Royal Society (Formerly Proceedings of the Royal Society)*, 84, 260-276
- [23] Kim, B.H., Park, D.H., Shin, P.K., Chang, I.S. and Kim, H.J. (1999). Mediator-less biofuel cell, U.S. Patent 5976719

- [24] Bruce E. Logan, Bert Hamelers, Bene Rozendal, Uwe Schröder, Jurg Keller, Stefano Freguia, Peter Aelterman, Willy Verstraete and Korneel Rabey. (2006). *Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology*, Environmental Science & Technology, 40, 5181-5192
- [25] Bruce E. Logan. (2007). *Microbial Fuel Cells*, Wiley
- [26] Zhang Pei-Yuan, Liu Zhong-Liang. (2010). *Experimental study of the microbial fuel cell internal resistance*, Journal of Power Sources, 195, 8013-8018
- [27] Guodong Zhang, Qingliang Zhao, Yan Jiao, Kun Wang, Duu-Jong Lee, Nanqi Ren. (2011). *Efficient electricity generation from sewage sludge using biocathode microbial fuel cell*, Water Research, 46, 43-52
- [28] Bruce E. Logan, John M. Regan. (2006). *Microbial Challenges and harnessing the metabolic activity of bacteria can provide energy for a variety of applications, once technical and cost obstacles are overcome*, Environmental Science & Technology, September 1, 5172-5180
- [29] Patrick N. Reardon and Karl T. Mueller. (2013) *Structure of the Type IVa Major Pilin from the Electrically Conductive Bacterial Nanowires of Geobacter sulfurreducens*, The Journal of Biological Chemistry, 288, 29260-29266
- [30] Βασίλης Μαρμαράς, Μαρία Λαμπροπούλου-Μαρμαρά. (2005). *Βιολογία κυττάρου μοριακή προσέγγιση*, Typorama
- [31] Nani Van Gerven, Gabriel Waksman and Han Remaut. (2011). *Pili and Flagella: Biology, Structure, and Biotechnological Applications*, Progress in Molecular Biology and Translational Science, 103, 21-71
- [32] Smith J, Lovley DR, Tremblay PL. (2013). *Outer cell surface component essential for Fe (III) oxide reduction by Geobacter metallireducens*, Appl Environ Microbiol, 79, 901-7

- [33] Chen S, Rotaru AE, Liu F, Philips J, Woodard TL, Nevin KP, Lovley DR. (2014). *Carbon cloth stimulates direct interspecies electron transfer in syntrophic co-cultures*, *Bioresour Technol*, 173, 82-6
- [34] Malvankar NS, Yalcin SE, Tuominen MT, Lovley DR. (2014). *Visualization of charge propagation along individual pili proteins using ambient electrostatic force microscopy*, *NatNanotechnol*, 9, 1012-7
- [35] Nevin KP, Richter H, Covalla SF, Johnson JP, Woodard TL, Orloff AL, Jia H, Zhang M, Lovley DR. (2008). *Power output and columbic efficiencies from biofilms of Geobacter sulfurreducens comparable to mixed community microbial fuel cells*, *EnvironMicrobiol*, 10, 2505-14
- [36] Malvankar NS, Lovley DR. (2012). *Microbial nanowires: a new paradigm for biological electron transfer and bioelectronics*, *Chem Sus Chem*, 5, 1039-46
- [37] Okamoto A, Kalathil S, Deng X, Hashimoto K, Nakamura R, Nealsen KH. (2014). *Cell- secreted flavins bound to membrane cytochromes dictate electron transfer reactions to surfaces with diverse charge and pH*, *Sci Rep*, 4, 5628
- [38] Wang Z, Shi Z, Shi L, White GF, Richardson DJ, Clarke TA, Fredrickson JK, Zachara JM. (2015). *Effects of soluble flavin on heterogeneous electron transfer between surface exposed bacterial cytochromes and iron oxides*, *Geochim Cosmochim Acta*, 163, 299-310
- [39] Bruce E. Logan and John M. Regan. (2006). *Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells*, *Trends in Microbiology*, Vol14, No.12
- [40] Evan D. Brutinel and Jeffrey A. Gralnick. (2012). *Shuttling happens: soluble flavin mediators of extracellular electron transfer in Shewanella*, *Appl Microbiol Biotechnol*, 93, 41-48
- [41] Erica L. Wilson, Younggy Kim. (2016). *The yield and decay coefficients of exoelectrogenic bacteria in bioelectrochemical systems*, *Water Research*, 94, 233-239

- [42] K. Rabaey, N. Boon, S.D. Siciliano, M. Verhaege, W. Verstraete. (2004). *Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer*, Appl. Environ. Microbiol., 70, 5373-5382
- [43] Wu S, Xiao Y, Wang L, Zheng Y, Chang K, Zheng Z, Zhao F. (2014). *Extracellular electron transfer mediated by flavins in Gram-positive Bacillus sp. WS-XY1 and Yeast Pichia stipitis*. Electrochim Acta, 146, 564-7
- [44] Jong, B. C., Kim, B. H., Chang, I. S., Liew, P. W., Choo, Y. F., and Kang, G. S. (2006). *Enrichment, performance, and microbial diversity of a thermophilic mediatorless microbial fuel cell*, Environ. Sci. Technol., 40, 6449-6454
- [45] Wrighton, K. C., Agbo, P., Warnecke, F., Weber, K. A., Brodie, E. L., DeSantis, T. Z., Hugenholtz, P., Andersen, G. L., and Coates, J. D. (2008). *A novel ecological role of the Firmicutes identified in thermophilic microbial fuel cells*, ISME J., 2, 1146-1156
- [46] Marshall, C. W. and May, H. D. (2009). *Electrochemical evidence of direct electrode reduction by a thermophilic Gram-positive bacterium, Thermicola ferriacetica*, Energy Environ. Sci., 2, 699-705
- [47] Lu L., Xing D, Ren N. (2012). *Pyrosequencing reveals highly diverse microbial communities in microbial electrolysis cells involved in enhanced H₂ production from waste activated sludge*, Water Res, 46, 2425-34
- [48] Kien Ben Liew, Wan Ramli Wan Daud, Mostafa Ghasemi, Jun Xing Leong, Swee Su Lim, Manal Ismail. (2014). *Non-Pt catalyst as oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: A review*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 870-4883
- [49] Zejie Wang, Gurumurthy Dummi Mahadevan, Yicheng Wu, Feng Zhao. (2017). *Progress of air-breathing cathode in microbial fuel cells*, Journal of Power Sources, 1-11
- [50] Fang Zhang, Shaoan Cheng, Deepak Pant, Gilbert Van Bogaert, Bruce E. Logan. (2009). *Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell*, Electrochemistry Communications, 11, 2177-2179

- [51] Mostafa Ghasemi, Wan Ramli Wan Daud, Sedky H.A. Hassan, Sang-Eun Oh, Manal Ismail, Mostafa Rahimnejad e, Jamaliah Md Jahim. (2013). *Nano-structured carbon as electrode material in microbial fuel cells: A comprehensive review*, Journal of Alloys and Compounds, 580, 245-255
- [52] Siti Mariam Daud, Byung Hong Kim, Mostafa Ghasemi, Wan Ramli Wan Daud. (2015). *Separators used in microbial electrochemical technologies: Current status and future prospects*, Bioresource Technology, 195, 170-179
- [53] Vanessa Lanas, Yongtae Ahn, Bruce E. Logan. (2013). *Effects of carbon brush anode size and loading on microbial fuel cell performance in batch and continuous mode*, Journal of Power Sources, 247, 228-234
- [54] Yi Liu, Kexun Li, Baochao Ge, Liangtao Pu, Ziqi Liu. (2016). *Influence of Micropore and Mesoporous in Activated Carbon Air-cathode Catalysts on Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells*, Electrochimica Acta, 214, 110-118
- [55] Shuai Luo, Zhen He. (2016). *Ni-Coated Carbon Fiber as an Alternative Cathode Electrode Material to Improve Cost Efficiency of Microbial Fuel Cells*, Electrochimica Acta, 222, 338-346
- [56] Xiaoyuan Zhanga, Shaoan Chengb, Xia Huang, Bruce E. Logan. (2009). *Improved performance of single-chamber microbial fuel cells through control of membrane deformation*, Biosensors and Bioelectronics, 25, 1825-1828
- [57] Yongtae Ahn and Bruce E. Logan. (2012). *A multi-electrode continuous flow microbial fuel cell with separator electrode assembly design*, Appl Microbiol Biotechnol, 93, 2241-2248
- [58] Smita S. Kumar, Suddhasatwa Basu, Narsi R. Bishnoi. (2017). *Effect of cathode environment on bioelectricity generation using a novel consortium in anode side of a microbial fuel cell*, Biochemical Engineering Journal, 121, 17-24
- [59] Joo-Youn Nam, Hyun-Woo Kim, Kyeong-Ho Lim, Hang-Sik Shin, Bruce E. Logan. (2009). *Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells*, Biosensors and Bioelectronics, 25, 1155-1159

- [60] Shaoan Cheng, Defeng Xing, Bruce E. Logan. (2010). *Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures*, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 1913-1917
- [61] Booki Min, Oscar Benito Roman, Irini Angelidaki. (2008). *Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance*, *Biotechnol Lett*, 30, 1213-1218
- [62] Wang X, Feng YJ, Lee H. (2008). *Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell*, *Water Sci Technol.*, 57, 1117-1121
- [63] Yujie Feng, Xin Wang, Bruce E. Logan, He Lee. (2008). *Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells*, *Appl Microbiol Biotechnol*, 78, 873-880
- [64] Olivier Lefebvre, Zi Tan, Shailesh Kharkwal, How Y. Ng. (2012). *Effect of increasing anodic NaCl concentration on microbial fuel cell performance*, *Bioresource Technology*, 112, 336-340
- [65] Zhuwei Du, Haoran Li, Tingyue Gu. (2007). *A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy*, *Biotechnology Advances*, 25, 464-482
- [66] V.B. Oliveira, M. Simões, L.F. Melo, A.M.F.R. Pinto. (2013). *Overview on the developments of microbial fuel cells*, *Biochemical Engineering Journal*, 73, 53-64
- [67] Prashant Pandey, Vikas N. Shinde, Rajendra L. Deopurkar, Sharad P. Kale, Sunil A. Patil, Deepak Pant. (2016). *Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery*, *Applied Energy*, 168, 706-723
- [68] Joana Madjarov, Anna Prokhorova, Thorsten Messinger, Johannes Gescher, Sven Kerzenmacher. (2016). *The performance of microbial anodes in municipal wastewater: Pre-grown multispecies biofilm vs. natural inocula*, *Bioresource Technology*, 221, 165-171

- [69] Rui Sun, Defeng Xing, Jianna Jia, Qian Liu, Aijuan Zhou, Sunwen Bai, Nanqi Ren. (2014). *Optimization of high-solid waste activated sludge concentration for hydrogen production in microbial electrolysis cells and microbial community diversity analysis*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 19912-19920
- [70] Abhijeet P. Borolea, Choo Y. Hamilton, Tatiana A. Vishnivetskaya, David Leak, Calin Andras, Jennifer Morrell-Falvey, Martin Keller, Brian Davison. (2009). *Integrating engineering design improvements with exoelectrogen enrichment process to increase power output from microbial fuel cells*, Journal of Power Sources, 191, 520-527
- [71] Ying Liu, Dandan Deng, Xiaoji Lan. (2014). *A Highly Efficient Mixed-culture Biofilm as Anodic Catalyst and Insights into Its Enhancement through Electrochemistry by Comparison with G. sulfurreducens*, Electrochimica Acta, 155, 327-334
- [72] Yun-Yeong Lee, Tae Gwan Kim, Kyung-suk Cho. (2015). *Effects of proton exchange membrane on the performance and microbial community composition of air-cathode microbial fuel cells*, Journal of Biotechnology, 211, 130-137
- [73] Younggy Kim, Bruce E. Logan. (2012). *Microbial desalination cells for energy production and desalination*, Desalination, 308, 122-130
- [74] Surajbhan Sevda, Heyang Yuan, Zhen He, Ibrahim M. Abu-Reesh. (2015). *Microbial desalination cells as a versatile technology: Functions, optimization and prospective*, Desalination, 371, 9-17
- [75] Yang Yang, Dingding Ye, Jun Li, Xun Zhu, Qiang Liao, Biao Zhang. (2016). *Microfluidic microbial fuel cells: from membrane to membrane free*, Journal of Power Sources, 324, 113-125
- [76] Seokheun Choi. (2015). *Microscale microbial fuel cells: Advances and challenges*, Biosensors and Bioelectronics, 69, 8-25
- [77] X.A. Walter, J. Greenman, B. Taylor, I.A. Ieropoulos. (2015). *Microbial fuel cells continuously fuelled by untreated fresh algal biomass*, Algal Research, 11, 103-107

- [78] Beenish Saba, Ann D. Christy, Zhongtang Yu, Anne C. Cod. (2017). *Sustainable power generation from bacterio-algal microbial fuel cells (MFCs): An overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 73, 75-84
- [79] Dengbin Yua, Lu Baic, Junfeng Zhai, Yizhe Wang, Shaojun Dong. (2017). *Toxicity detection in water containing heavy metal ions with a self-powered microbial fuel cell-based biosensor*, Talanta, 168, 210-216
- [80] Maryam Asghary, Jahan Bakhsh Raooof, Mostafa Rahimnejad, Reza Ojani. (2016). *A novel self-powered and sensitive label-free DNA biosensor in microbial fuel cell*, Biosensors and Bioelectronics, 82, 173-176
- [81] Luciana Peixoto, Booki Min, Gilberto Martins, António G. Brito, Pablo Kroff, Pier Parpot, Irimi Angelidaki, Regina Nogueira. (2011). *In situ microbial fuel cell-based biosensor for organic carbon*, Bioelectrochemistry, 81, 99-103
- [82] Hui Jia, Guang Yang, Jie Wang, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Hongwei Zhang, Xinbo Zhang. (2016). *Performance of a microbial fuel cell-based biosensor for online monitoring in an integrated system combining microbial fuel cell and upflow anaerobic sludge bed reactor*, Bioresource Technology, 218, 286-293
- [83] Bingchuan Liu, Alyssa Weinstein, Michael Kolln, Caleb Garrett, Lei Wang, Amvrossios Bagtzoglou, Udayarka Karra, Yan Li, Baikun Li. (2015). *Distributed multiple-anodes benthic microbial fuel cell as reliable power source for subsea sensors*, Journal of Power Sources, 286, 210-216
- [84] Firas Khaled, Olivier Ondel, Bruno Allard. (2016). *Microbial fuel cells as power supply of a low-power temperature sensor*, Journal of Power Sources, 306, 354-360
- [85] Skiadas I.V., Lyberatos G. (1998). *The Periodic anaerobic baffled reactor*, Water Science Technology, 38, 401-408
- [86] Asimina Tremouli, Michalis Martinos, Symeon Bebelis, Gerasimos Lyberatos. (2016). *Performance assessment of a four-air cathode single-chamber microbial fuel cell under conditions of synthetic and municipal wastewater treatments*, J Appl Electrochem, 46, 515-525

- [87] Stefano Freguia, Korneel Rabaey, Zhiguo Yuan, Jurg Keller. (2007). *Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells*, *Electrochimica Acta*, 53, 598-603
- [88] Michael L. Shuler, Fikret Kargi. (2005). *Μηχανική βιοδιεργασιών*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ
- [89] APHA, AWWA, WEF. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th edn. American Public Health Association, Washington, DC
- [90] Valentina Margaria, Tonia Tommasi, Simona Pentassuglia, Valeria Agostino, Adriano Sacco, Caterina Armato, Angelica Chiodoni, Tiziana Schilir, Marzia Quaglio. (2017). *Effects of pH variations on anodic marine consortia in a dual chamber microbial fuel cell*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 1820-1829
- [91] Daisuke Sasaki, Kengo Sasaki, Yota Tsuge and Akihiko Kondo. (2016). *Comparative metabolic state of microflora on the surface of the anode electrode in a microbial fuel cell operated at different pH conditions*, *AMB Expr*, 6, 125
- [92] Yong Yuan, Bo Zhao, Shungui Zhou, Shengkui Zhong, Li Zhuang. (2011). *Electrocatalytic activity of anodic biofilm responses to pH changes in microbial fuel cells*, *Bioresource Technology*, 102, 6887-6891
- [93] S. Venkata Mohan, G.Velvizhi, J.Annie Modestra, S.Srikanth. (2014). *Microbial fuel cell: Critical factors regulating bio-catalyzed electrochemical process and recent advancements*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 779-797
- [94] Edoardo Guerrini, Pierangela Cristiani, Stefano Pierpaolo Marcello Trasatti. (2012). *Relation of anodic and cathodic performance to pH variations in membraneless microbial fuel cells*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 345-353
- [95] Sunil A. Patil, Falk Harnisch, Christin Koch, Thomas Hübschmann, Ingo Fetzer, Alessandro A. Carmona-Martínez, Susann Müller, Uwe Schröder. (2011). *Electroactive mixed culture derived biofilms in microbial bioelectrochemical systems: The role of pH*

on biofilm formation, performance and composition, Bioresource Technology, 102, 9683-9690

- [96] Yaping Zhang, Jian Sun, Yongyou Hu, Zhaoyi Wang, Sizhe Li. (2014). *Effects of periodically alternating temperatures on performance of single-chamber microbial fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 8048-8054
- [97] Pei-Fang Tee, Mohammad Omar Abdullah, Ivy A.W. Tan, Mohamed A.M. Amin, Cirilo Nolasco-Hipolito, Kopli Bujang. (2016). *Effects of temperature on wastewater treatment in an affordable microbial fuel cell-adsorption hybrid system*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 178-188
- [98] Payel Choudhury, Uma Shankar Prasad Uday, Nibedita Mahat, Onkar Nath Tiwari, Rup Narayan Ray, Tarun Kanti Bandyopadhyay, Biswanath Bhuni. (2017). *Performance improvement of microbial fuel cells for waste water treatment along with value addition: A review on past achievements and recent perspectives*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79, 372-389
- [99] Guangli Liu, Matthew D. Yates, Shaoan Cheng, Douglas F. Call, Dan Sun, Bruce E. Logan. (2011). *Examination of microbial fuel cell start-up times with domestic wastewater and additional amendments*, Bioresource Technology, 102, 7301-7306
- [100] Eric R. Pianka. (2000). *Evolutionary Ecology* 6th edition, Pearson Benjamin Cummings
- [101] Dawn E. Holmes, Kelly P. Nevin, Oona L. Snoeyenbos-West, Trevor L. Woodard, Justin N. Strickland, Derek R. Lovley. (2015). *Protozoan grazing reduces the current output of microbial fuel cells*, Bioresource Technology, 193, 8-14
- [102] R. Kannaiah Goud, P. Suresh Babu, S. Venkata Mohan. (2011). *Canteen based composite food waste as potential anodic fuel for bioelectricity generation in single chambered microbial fuel cell (MFC): Bio-electrochemical evaluation under increasing substrate loading condition*, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 6210-6218
- [103] S.A. Patil, F. Harnisch, B. Kapadnis, U. Schröder. (2010). *Electroactive mixed culture biofilms in microbial bioelectrochemical systems: the role of temperature for biofilm formation and performance*, Biosens. Bioelectron., 26, 803-808

- [104] Carlo Santoro, Yu Lei, Baikun Li, Pierangela Cristiani. (2012). *Power generation from wastewater using single chamber microbial fuel cells (MFCs) with platinum-free cathodes and pre-colonized anodes*, *Biochemical Engineering Journal*, 62, 8-16
- [105] Yafei Yang, Yaobin Zhang, Zeyu Li, Zhiqiang Zhao, Xie Quan, Zisheng Zhao. (2017). *Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition*, *Journal of Cleaner Production*, 149, 1101-1108
- [106] Zhihao Chen, Kexun Li, Peng Zhang, Liangtao Pu, Xi Zhang, Zhou Fu. (2014). *The performance of activated carbon treated with H₃PO₄ at 80°C in the air-cathode microbial fuel cell*, *Chemical Engineering Journal*, 259, 820-826
- [107] Liesje De Schampheleire, Pascal Boeckx, Willy Verstraete. (2010). *Evaluation of biocathodes in freshwater and brackish sediment microbial fuel cells*, *Appl Microbiol Biotechnol*, 87, 1675-1687
- [108] Rozendal RA, Hamelers HVM, Rabaey K, Keller J, Buisman CJN. (2008). *Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment*, *Trends Biotechnol*, 26, 450-459
- [109] Harnisch F, Schröder U, Scholz F. (2008). *The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells*, *Environ Sci Technol*, 42, 1740-1746
- [110] Zhen He, Yuelong Huang, Aswin K. Manohar, Florian Mansfeld. (2008). *Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell*, *Bioelectrochemistry*, 74, 78-82
- [111] Tremouli A., Intzes A., Intzes P., Bebelis S., Lyberatos G. (2015). *Effect of periodic complete anolyte replacement on the long term performance of a four air cathodes single chamber microbial fuel cell*, *J Appl Electrochem*, 45, 755-763
- [112] Weihua He, Maxwell J. Wallack, Kyoung-Yeol Kim, Xiaoyuan Zhang, Wulin Yang, Xiuping Zhu, Yujie Feng, Bruce E. Logan. (2016). *The effect of flow modes and electrode*

combinations on the performance of a multiple module microbial fuel cell installed at wastewater treatment plant, Water Research, 105, 351-360

- [113] Enren Zhang, Feng Wang, Qingling Yu, Keith Scott, Xu Wang, Guowang Diao. (2017). *Durability and regeneration of activated carbon air-cathodes in long-term operated microbial fuel cells, Journal of Power Sources, 360, 21-27*

Ιστοσελίδες

- [114] <https://www.gore-tex.com/>