



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Διπλωματική Εργασία

# **Παραγωγή ηλεκτρισμού σε συστοιχία Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου**

**Αμυγαλάρης Αριστείδης**

Επιβλέπων καθηγητής: Λυμπεράτος Γεράσιμος

*Αθήνα, Σεπτέμβριος 2019*

## Ευχαριστήρια

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας ολοκληρώνεται και ο κύκλος σπουδών μου. Πέντε όμορφα χρόνια για μένα γεμάτα γνώσεις, δημιουργία και εμπειρίες που θα με συνοδεύουν στην υπόλοιπη ζωή μου. Φυσικά, όλα αυτά δεν θα είχαν καμία αξία άμα δεν υπήρχαν τα κατάλληλα πρόσωπα να τα μοιραστούμε.

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω τον κύριο Γεράσιμο Λυμπεράτο, που με φιλοξένησε στο εργαστήριο του και μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Επιπλέον, την Δρ. Ασημίνα Τρεμούλη και την Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου ΕΔΙΠ για τις συμβουλές και την καθοδήγηση τους. Περισσότερο, όμως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Θεόφιλο Καμπερίδη για την άψογη συνεργασία που είχαμε, για τις γνώσεις και τις συμβουλές που μου έδωσε και τον χρόνο που μου αφιέρωσε τους τελευταίους μήνες.

Επίσης, δεν θα μπορούσα να ξεχάσω τους φίλους μου που ήταν παρόντες σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, εντός και εκτός της σχολής. Μαζί μεγαλώσαμε αυτά τα πέντε χρόνια και μοιραστήκαμε στιγμές που θα μου μείνουν ανεξίτηλες.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου που με στηρίζει πάντα και εκτός από την πίστη της σε μένα μου παρέχει όλα τα απαραίτητα εφόδια για να επιτυγχάνω τους στόχους μου.

## Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής μελετήθηκε η παραγωγή ηλεκτρισμού σε συστοιχία Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (ΜΚΚ). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε τρεις περιόδους υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Αρχικά, μελετήθηκε η λειτουργία των κυψελίδων σε συνθήκες συνεχούς και διαλείποντος έργου με τροφοδοσία εκχυλίσματος αποξηραμένων ζυμώσιμων οικιακών αποβλήτων (FORBI) σε ρυθμιστικό διάλυμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε συνθήκες διαλείποντος έργου η μέση απομάκρυνση οργανικού φορτίου ήταν 93% έναντι 85% για συνεχές έργο και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου CE ήταν 10% έναντι 1,5%. Ακολούθησαν πειράματα συνδεσμολογίας των κυψελίδων για την ίδια τροφοδοσία και συνθήκες συνεχούς έργου. Κατά τη σύνδεση των ΜΚΚ σε σειρά η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μειώθηκε στο 61% και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου μόλις στο 1%. Αντιθέτως, κατά την παράλληλη σύνδεση παρατηρήθηκε αύξηση του CE στο 2%, η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου κυμάνθηκε επίσης κοντά στο 60%. Στην τρίτη φάση των πειραμάτων οι κυψελίδες λειτούργησαν σε συνθήκες διαλείποντος έργου και η τροφοδοσία αντικαταστάθηκε με τις εκροές αναερόβιων χωνευτήρων που λειτουργούσαν σε μεσόφιλες και θερμόφιλες συνθήκες. Η παρουσία πτητικών λιπαρών οξέων, διαλυτών στερεών, αμμωνιακών ιόντων και η υψηλή συγκέντρωση οργανικού φορτίου στην εκροή των αντιδραστήρων επηρέασε την απόδοση των κυψελίδων. Πιο συγκεκριμένα η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ελαττώθηκε σε τιμές μικρότερες του 85%, ενώ η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου διατηρήθηκε σε τιμές μεταξύ 10 και 12%. Τέλος, παράλληλα με τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκε ο εγκλιματισμός μιας ΜΚΚ δύο θαλάμων και παρακολούθηθηκαν οι δύο πρώτοι κύκλοι κανονικής λειτουργίας της με υπόστρωμα γλυκόζης.

## **Abstract**

For the purposes of this thesis, the production of electricity in Microbial Fuel Cells (MFCs) arrays was studied. The experiments were carried out in three periods under different operating conditions. Firstly, the operation of the cells in continuous and intermittent flow conditions was studied by feeding an extract of dried fermentable household waste, named FORBI, into a buffer. The results showed that in the case of intermittent work the mean organic load removal was 93% versus 85% for continuous work and the coulombic efficiency (CE) was 10% versus 1.5%. Afterwards, cell assembly experiments were performed for the same feed and continuous work conditions. When the MFCs were connected in series, the removal of the organic charge decreased to 61% and the CE fell to 1%. On the other hand, during parallel coupling, an increase in CE of 2% was observed, whereas the removal of the organic charge was also close to 60%. In the third phase of the experiments, the cells were operated in intermittent conditions and the feed was replaced by the outflows of anaerobic digesters operating in mesophilic and thermophilic conditions. The presence of volatile fatty acids, soluble solids, ammonium ions and the high concentration of organic charge in the reactor effluent affected the yield of the cells. More specifically, the removal of the organic charge was reduced to values below 85%, while the coulombic efficiency was maintained at values between 10 and 12%. Finally, in parallel with the above experiments, an MFC of two chambers was acclimated and the first two normal operating cycles with glucose substrate were monitored.

## Πίνακας περιεχομένων

|  |    |
|--|----|
| Περίληψη.....  | 3  |
| Abstract .....   | 4  |
| Λίστα Σχημάτων .....                                     | 7  |
| Λίστα διαγραμμάτων .....                                 | 7  |
| Λίστα Πινάκων.....                                       | 9  |
| A. Θεωρητικό Μέρος .....                                 | 10 |
| 1. Ενεργειακό Ζήτημα .....                               | 10 |
| 1.1 Το πρόβλημα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας .....    | 10 |
| 1.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και βιομάζα.....         | 13 |
| 2. Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (MKK) .....            | 15 |
| 2.1 Περιγραφή του Συστήματος και της Λειτουργίας .....   | 15 |
| 2.1.1 Οι μικροοργανισμοί των MKK.....                    | 16 |
| 2.1.2 Ηλεκτροχημεία των MKK .....                        | 18 |
| 2.1.3 Θερμοδυναμική των MKK.....                         | 20 |
| 2.1.4 Ηλεκτροχημικές απώλειες στις MKK .....             | 23 |
| 2.1.5 Συνδεσμολογία των MKK.....                         | 25 |
| 2.1.6 Υλικά κατασκευής ηλεκτροδίων και μέθοδοι .....     | 26 |
| 2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των MKK..... | 28 |
| 2.2.1 Υπόστρωμα.....                                     | 28 |
| 2.2.2 Θερμοκρασία .....                                  | 29 |
| 2.2.3 pH .....   | 29 |
| 2.2.4 Ειδική επιφάνεια ηλεκτροδίων .....                 | 29 |
| 2.2.5 Σύσταση των μικροοργανισμών.....                   | 30 |
| 2.2.6 Αγωγιμότητα και ιοντική ισχύς .....                | 30 |
| 2.2.7 Αποδέκτες ηλεκτρονίων .....                        | 30 |
| 2.2.8 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) .....            | 31 |
| 3. Είδη τροφοδοσίας.....                                 | 32 |
| 4. Εφαρμογές & Έρευνα.....                               | 34 |
| 4.1 Παραγωγή ηλεκτρισμού.....                            | 34 |
| 4.2 Παραγωγή Υδρογόνου .....                             | 34 |
| 4.3 Επεξεργασία λυμάτων.....                             | 35 |
| 4.4 Βιοαισθητήρες.....                                   | 35 |
| 4.5 Έρευνα.....  | 36 |

|   |    |
|---|----|
| <b>B. Πειραματικό Μέρος</b> .....   | 37 |
| <b>1. Οργανολογία και Αναλυτικές Μέθοδοι</b> .....  | 37 |
| <b>1.1 Καταγραφή Δυναμικού</b> .....  | 37 |
| <b>1.2 Μέτρηση εξωτερικών αντιστάσεων</b> .....   | 37 |
| <b>1.3 Μέτρηση pH</b> .....   | 37 |
| <b>1.4 Μέτρηση αγωγιμότητας και θερμοκρασίας</b> .....  | 37 |
| <b>1.5 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου - ΧΑΟ (COD)</b> .....                         | 37 |
| <b>1.6 Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFAs)</b> .....                                    | 40 |
| <b>1.7 Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS και VSS)</b>                  | 41 |
| <b>1.8 Προσδιορισμός αμμωνιακών</b> .....   | 42 |
| <b>1.9 Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (CE)</b> .....                                   | 43 |
| <b>2. ΜΚΚ ενός θαλάμου</b> .....  | 44 |
| <b>2.1 Πειραματική διάταξη</b> .....  | 44 |
| <b>2.2 Τροφοδοσία με ρυθμιστικό διάλυμα και προεπεξεργασμένο οικιακό απόβλητο (Forbi)</b> ..... | 45 |
| <b>2.2.1 Συνεχής Λειτουργία</b> .....   | 46 |
| <b>2.2.2 Λειτουργία Διαλείποντος Έργου (Batch)</b> .....  | 46 |
| <b>2.3 Μελέτη σύνδεσης των κελιών</b> .....   | 47 |
| <b>2.3.1 Σύνδεση σε σειρά</b> .....   | 47 |
| <b>2.3.2 Παράλληλη σύνδεση</b> .....  | 48 |
| <b>2.4 Τροφοδοσία από τον μεσόφιλο και τον θερμοφιλο αντιδραστήρα του εργαστηρίου</b> .....     | 48 |
| <b>3. ΜΚΚ δύο θαλάμων (τύπου H)</b> .....   | 49 |
| <b>3.1 Πειραματική διάταξη</b> .....  | 49 |
| <b>3.2 Εγκλιματισμός</b> .....  | 50 |
| <b>Γ. Αποτελέσματα</b> .....  | 52 |
| <b>1. ΜΚΚ ενός θαλάμου</b> .....  | 52 |
| <b>1.1 Μελέτη λειτουργίας</b> .....   | 52 |
| <b>1.1.1 Λειτουργία διαλείποντος έργου (Batch)</b> .....  | 52 |
| <b>1.1.2 Λειτουργία συνεχούς έργου</b> .....  | 55 |
| <b>1.2 Μελέτη συνδεσμολογίας</b> .....  | 58 |
| <b>1.2.1 Σύνδεση σε σειρά</b> .....   | 58 |
| <b>1.2.2 Παράλληλη σύνδεση</b> .....  | 62 |
| <b>1.3 Τροφοδοσία από τον μεσόφιλο και τον θερμοφιλο αντιδραστήρα του εργαστηρίου</b> .....     | 67 |
| <b>1.3.1 Τροφοδοσία από τον μεσόφιλο αντιδραστήρα</b> .....                                     | 67 |
| <b>1.3.2 Τροφοδοσία από τον θερμοφιλο αντιδραστήρα</b> .....                                    | 74 |

|   |    |
|---|----|
| <b>2. ΜΚΚ δύο θαλάμων (τύπου Η)</b> .....         | 80 |
| <b>Δ. Σύνοψη αποτελεσμάτων</b> .....              | 83 |
| <b>Ε. Συμπεράσματα</b> .....                      | 85 |
| <b>Στ. Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία</b> ..... | 86 |
| <b>Βιβλιογραφία</b> .....                         | 87 |

## **Λίστα Σχημάτων**

|   |    |
|---|----|
| Σχήμα 1: Η παγκόσμια κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων στην πάροδο του χρόνου [2]. .....            | 11 |
| Σχήμα 2: Παγκόσμια κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) στην πάροδο του χρόνου [2]. ..... | 13 |
| Σχήμα 3: Οι αντιδράσεις οξείδωσης των σύνηθων υποστρωμάτων [12]. .....                            | 18 |
| Σχήμα 4: Ροή ηλεκτρονίων σε ΜΚΚ ενός θαλάμου [10]. .....  | 19 |
| Σχήμα 5: Ροή ηλεκτρονίων σε ΜΚΚ δύο θαλάμων [10]. .....   | 20 |
| Σχήμα 6: Χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης [14]. .....   | 24 |
| Σχήμα 7: Εφαρμογές και οφέλη της χρήσης των ΜΚΚ [26]. .....                                       | 34 |
| Σχήμα 8: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης.....  | 39 |

## **Λίστα διαγραμμάτων**

|  |    |
|--|----|
| Διάγραμμα 1: Το δυναμικό και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου στην 1η ΜΚΚ σε συνθήκες διαλείποντος έργου..... | 53 |
| Διάγραμμα 2: Το δυναμικό και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου στην 2η ΜΚΚ σε συνθήκες διαλείποντος έργου..... | 54 |
| Διάγραμμα 3: Το δυναμικό και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου στην 3η ΜΚΚ σε συνθήκες συνεχούς έργου.....     | 56 |
| Διάγραμμα 4: Το δυναμικό και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου στην 4η ΜΚΚ σε συνθήκες συνεχούς έργου.....     | 57 |
| Διάγραμμα 5: Το δυναμικό της συστοιχίας των ΜΚΚ συνδεδεμένων σε σειρά συναρτήσει του χρόνου.....                                   | 59 |
| Διάγραμμα 6: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 1η ΜΚΚ συνδεδεμένη σε σειρά συναρτήσει του χρόνου.....             | 59 |

|   |    |
|---|----|
| Διάγραμμα 7: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 2η MKK συνδεδεμένη σε σειρά συναρτήσσει του χρόνου. ....                            | 60 |
| Διάγραμμα 8: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 3η MKK συνδεδεμένη σε σειρά συναρτήσσει του χρόνου. ....                            | 60 |
| Διάγραμμα 9: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 4η MKK συνδεδεμένη σε σειρά συναρτήσσει του χρόνου. ....                            | 61 |
| Διάγραμμα 10: Δυναμικό της συστοιχίας των MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσσει του χρόνου. ....   | 63 |
| Διάγραμμα 11: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 1η MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσσει του χρόνου. ....                           | 63 |
| Διάγραμμα 12: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 2η MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσσει του χρόνου. ....                           | 64 |
| Διάγραμμα 13: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 3η MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσσει του χρόνου. ....                           | 64 |
| Διάγραμμα 14: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 4η MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσσει του χρόνου. ....                           | 65 |
| Διάγραμμα 15: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου της 1ης MKK για τροφοδοσία από την εκροή μεσόφιλου χωνευτήρα συναρτήσσει του χρόνου. ....  | 68 |
| Διάγραμμα 16: Μεταβολή του pH της 1ης MKK συναρτήσσει της συγκέντρωσης των VFAs στην πάροδο του χρόνου. ....  | 68 |
| Διάγραμμα 17: Συγκεντρώσεις TSS, VSS στην έναρξη και στον τερματισμό κάθε κύκλου λειτουργίας της 1ης MKK. ....                                      | 69 |
| Διάγραμμα 18: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου της 2ης MKK για τροφοδοσία από την εκροή μεσόφιλου χωνευτήρα συναρτήσσει του χρόνου. ....  | 70 |
| Διάγραμμα 19: Μεταβολή του pH της 2ης MKK συναρτήσσει της συγκέντρωσης των VFAs στην πάροδο του χρόνου. ....  | 70 |
| Διάγραμμα 20: Συγκεντρώσεις TSS, VSS στην έναρξη και στον τερματισμό κάθε κύκλου λειτουργίας της 2ης MKK. ....                                      | 71 |
| Διάγραμμα 21: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου της 3ης MKK για τροφοδοσία από την εκροή θερμόφιλου χωνευτήρα συναρτήσσει του χρόνου. .... | 74 |
| Διάγραμμα 22: Μεταβολή του pH της 3ης MKK συναρτήσσει της συγκέντρωσης των VFAs στην πάροδο του χρόνου. ....  | 75 |
| Διάγραμμα 23: Συγκεντρώσεις TSS, VSS στην έναρξη και στον τερματισμό κάθε κύκλου λειτουργίας της 3ης MKK. ....                                      | 75 |
| Διάγραμμα 24: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου της 4ης MKK για τροφοδοσία από την εκροή θερμόφιλου χωνευτήρα συναρτήσσει του χρόνου. .... | 76 |
| Διάγραμμα 25: Μεταβολή του pH της 4ης MKK συναρτήσσει της συγκέντρωσης των VFAs στην πάροδο του χρόνου. ....  | 77 |
| Διάγραμμα 26: Συγκεντρώσεις TSS, VSS στην έναρξη και στον τερματισμό κάθε κύκλου λειτουργίας της 4ης MKK. ....                                      | 77 |
| Διάγραμμα 27: Δυναμικό και απομάκρυνση COD συναρτήσσει του χρόνου στην MKK δύο θαλάμων. ....  | 80 |



## Λίστα Πινάκων

|   |    |
|---|----|
| Πίνακας 1: Επισκόπηση των βακτηρίων που μεταφέρουν ηλεκτρόνια με άμεσο τρόπο στις MKK [15].   | 17 |
| Πίνακας 2: Πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα (τροποποιημένος πίνακας από Μπεμπέλης, 2001) [14]. | 23 |
| Πίνακας 3: Αποδόσεις MKK ως συνέπεια του υλικού του ηλεκτροδίου ανόδου του μικροοργανισμού και του υποστρώματος [26].                                   | 27 |
| Πίνακας 4: Υδραυλικοί χρόνοι παραμονής των κυψελίδων.   | 46 |
| Πίνακας 5: Χαρακτηρισμός αναερόβιας λύσης που συλλέχθηκε από το βιολογικό καθαρισμό της μεταμόρφωσης.   | 50 |
| Πίνακας 6: Τα συστατικά των τριών διαλυμάτων ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή της τροφοδοσίας του ανοδικού διαλύματος [58].            | 51 |
| Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά απόδοσης της 1ης MKK σε συνθήκες διαλείποντος έργου.  | 53 |
| Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά απόδοσης της 2ης MKK σε συνθήκες διαλείποντος έργου.  | 55 |
| Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά 1ης MKK σε σύνδεση σε σειρά.  | 59 |
| Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά 2ης MKK σε σύνδεση σε σειρά.   | 60 |
| Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά 3ης MKK σε σύνδεση σε σειρά.   | 61 |
| Πίνακας 12: Χαρακτηριστικά 4ης MKK σε σύνδεση σε σειρά.   | 61 |
| Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά 1ης MKK σε παράλληλη σύνδεση.  | 63 |
| Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά 2ης MKK σε παράλληλη σύνδεση.  | 64 |
| Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά 3ης MKK σε παράλληλη σύνδεση.  | 65 |
| Πίνακας 16: Χαρακτηριστικά 4ης MKK σε παράλληλη σύνδεση.  | 65 |
| Πίνακας 17: Μέσα χαρακτηριστικά εκροής του μεσόφιλου χωνευτήρα.   | 67 |
| Πίνακας 18: Χαρακτηριστικά λειτουργίας της 1ης MKK κατά την τροφοδότησή της με την εκροή του μεσόφιλου χωνευτήρα.                                       | 69 |
| Πίνακας 19: Χαρακτηριστικά λειτουργίας της 2ης MKK κατά την τροφοδότησή της με την εκροή του μεσόφιλου χωνευτήρα.                                       | 71 |
| Πίνακας 20: Οι συγκεντρώσεις των VFAs της 2ης κυψελίδας σε τυχαίες ημερομηνίες τροφοδοσίας και δειγματοληψίας.  | 73 |
| Πίνακας 21: Μέσα χαρακτηριστικά εκροής του θερμόφιλου χωνευτήρα.  | 74 |
| Πίνακας 22: Χαρακτηριστικά λειτουργίας της 3ης MKK κατά την τροφοδότησή της με την εκροή του θερμόφιλου χωνευτήρα.                                      | 76 |
| Πίνακας 23: Χαρακτηριστικά λειτουργίας της 4ης MKK κατά την τροφοδότησή της με την εκροή του θερμόφιλου χωνευτήρα.                                      | 78 |
| Πίνακας 24: Οι συγκεντρώσεις των VFAs της 4ης κυψελίδας σε τυχαίες ημερομηνίες τροφοδοσίας και δειγματοληψίας.  | 79 |
| Πίνακας 25: Χαρακτηριστικά εγκλιματισμού της MKK δύο θαλάμων.   | 81 |

# **A. Θεωρητικό Μέρος**

## **1. Ενεργειακό Ζήτημα**

### **1.1 Το πρόβλημα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας**

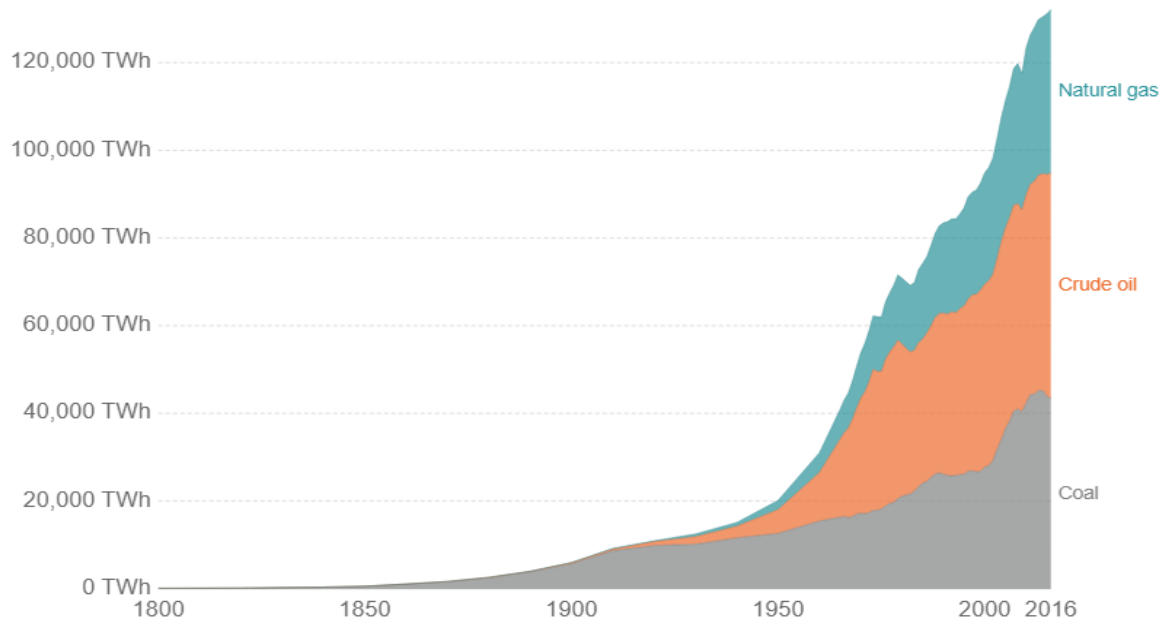
Σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας, σε ένα κλειστό σύστημα η ενέργεια δεν μπορεί να παραχθεί ή να καταναλωθεί, παρά μόνο να μετατραπεί από μία μορφή σε μία άλλη. Ένα αυτοκίνητο, για παράδειγμα, γεμίζεται με βενζίνη ή πετρέλαιο, καύσιμα πλούσια σε χημική ενέργεια, τα οποία κατά την καύση τους απελευθερώνουν θερμική ενέργεια, μέρος της οποίας με τη σειρά του μετατρέπεται σε κινητική. Σύμφωνα με αυτό το παράδειγμα ο άνθρωπος έμαθε από την αρχαιότητα να αξιοποιεί τις διαθέσιμες πηγές ενέργειας για να διευκολύνει τις καθημερινές του δραστηριότητες και να επιβιώσει στην πάροδο των χρόνων.

Οι πρώτες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν από την αρχαιότητα ήταν αυτές που παρέχονταν από τη φύση, όπως η αιολική και η υδραυλική αλλά και αυτές που προέκυπταν από την εκμετάλλευση των ζώων. Από τον 19<sup>ο</sup> αιώνα, όμως, και έπειτα η βιομηχανική επανάσταση και η τεχνολογική πρόοδος έφεραν σταδιακά την ανάγκη για χρήση νέων πηγών ενέργειας, τα ορυκτά καύσιμα. Αυτά αποτελούνται από τον γαιάνθρακα, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, τα οποία θεωρούνται μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [1]. Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας χαρακτηρίζονται οι πηγές οι οποίες δεν αναπληρώνονται ή αναπληρώνονται πολύ αργά, σε βάθος εκατοντάδων χρόνων, από φυσικές διαδικασίες. Στις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ανήκει και η πυρηνική, η οποία είναι η ενέργεια που προκύπτει από πυρηνικές αντιδράσεις εντός πυρηνικών αντιδραστήρων. Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα για σχάση πυρήνων είναι το Ουράνιο (U-235) και το Πλουτλόνιο (Pu-239).

Η προτίμηση των ορυκτών καυσίμων τις τελευταίες δεκαετίες παρουσιάζει αύξοντα ρυθμό εξαιτίας της θερμικής τους ισχύος. Χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρισμού, την θέρμανση, για τις μετακινήσεις και για πολλές ακόμα καθημερινές δραστηριότητες. Ειδικά το πετρέλαιο εκτός από καύσιμο παρουσιάζει αρκετές ακόμα εφαρμογές, όπως την παραγωγή λιπαντικών, παραφινών, πολυμερών κλπ. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η παγκόσμια κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων από την πρώτη εμφάνιση τους μέχρι και το 2016.

## Global fossil fuel consumption

Global primary energy consumption by fossil fuel source, measured in terawatt-hours (TWh).



Source: Vaclav Smil (2017). Energy Transitions: Global and National Perspective & BP Statistical Review of World Energy  
OurWorldInData.org/fossil-fuels/ • CC BY-SA

Σχήμα 1: Η παγκόσμια κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων στην πάροδο του χρόνου [2].

Τα προβλήματα που προκύπτουν από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων είναι πολλά και αξιοσημείωτα. Αρχικά, το γεγονός ότι οι πόροι αυτοί είναι μη ανανεώσιμοι συνεπάγεται ότι ο άνθρωπος πρόκειται να βρεθεί αντιμέτωπος με την εξάντληση τους και μάλιστα σύμφωνα με προβλέψεις σε μερικές μόλις δεκαετίες για το πετρέλαιο. Την ίδια ώρα εκτιμήσεις της Παγκόσμιας Υπηρεσίας Ενέργειας δείχνουν ότι μέχρι και το 2020 το 90% της πρωτογενούς ενέργειας θα καλύπτεται από ορυκτά καύσιμα. Η σταδιακή ελάττωση τους θα οδηγήσει σε περαιτέρω αύξηση του κόστους τους για τους καταναλωτές, ενώ παράλληλα μπορεί να προκληθούν νέες γεωπολιτικές και οικονομικές συγκρούσεις για την κατοχή και εκμετάλλευσή τους [1].

Εκτός όμως από το πρόβλημα της αναλωσιμότητάς τους, ένα άλλο εξίσου σημαντικό πρόβλημα που προκύπτει είναι το περιβαλλοντικό. Η καύση των ορυκτών καυσίμων συνδέεται με την παραγωγή και απελευθέρωση αιθάλης, διοξειδίου του άνθρακα και άλλων ανεπιθύμητων οξειδίων στην ατμόσφαιρα. Μεταξύ των τριών, το λιγότερο βλαβερό ως προς τα προϊόντα που παράγει είναι το φυσικό αέριο, καθώς παράγει μικρότερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας και καθόλου αιθάλη και οξείδια. Το φυσικό αέριο είναι επίσης φθηνότερο του πετρελαίου, συνεισφέροντας σήμερα σημαντικά στο ισοζύγιο κατανάλωσης καυσίμων.

Η αλόγιστη κατανάλωση των ορυκτών αυτών πηγών ενέργειας αποτελεί την κυριότερη αιτία διοχέτευσης διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και κατ' επέκταση διογκώνει το φαινομένου του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με τη Διακυβερνητική Επιτροπή για την αλλαγή του κλίματος (IPCC), οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου

έχουν προκαλέσει ήδη παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 0,6 °C και η τιμή αυτή αναμένεται να ανέβει ακόμα κατά 1,4 έως 5,8 °C μέχρι το τέλος του αιώνα αν δε ληφθούν μέτρα. Η υπερθέρμανση του πλανήτη έχει οδηγήσει και θα οδηγήσει σε ακραία καιρικά φαινόμενα, όπως πλημμύρες, ξηρασίες, έντονες βροχοπτώσεις, καύσωνες, δασικές πυρκαγιές και λιώσιμο των πάγων στους πόλους. Η ανύψωση της στάθμης της θάλασσας αναμένεται μελλοντικά να καλύψει αρκετές περιοχές [3].

Η ΕΕ στην προσπάθεια να καταστήσει την Ευρώπη ανθεκτικότερη στην κλιματική αλλαγή οδηγήθηκε στα παρακάτω πολιτικά επιτεύγματα. Σε διεθνές, αρχικά, επίπεδο τον Δεκέμβριο του 2015 στο Παρίσι πραγματοποιήθηκε η πρώτη οικουμενική συμφωνία για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Η συμφωνία αυτή επιδιώκει τη διατήρηση της αύξησης της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη σε επίπεδα κατώτερα των 2 °C, ενώ προσπαθεί να την περιορίσει σε 1,5 °C πάνω από τα επίπεδα της προβιομηχανικής εποχής. Για να πραγματοποιηθεί αυτό είναι απαραίτητο όλα τα κράτη που συμμετείχαν να προσαρμόσουν τις χρηματοοικονομικές ροές τους αναλόγως. Επιπλέον, εντός της Ευρώπης και στα πρότυπα της Συμφωνίας του Παρισιού η ΕΕ δεσμεύτηκε μέσω του πλαισίου για το κλίμα και την ενέργεια α) τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου τουλάχιστον κατά 40% κάτω από τα επίπεδα του 1990, β) τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά 27% και γ) την αύξηση του μεριδίου των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο 27% της τελικής κατανάλωσης μέχρι το 2030 [4].

Εκτός από τα περιβαλλοντικά προβλήματα που επιφέρει η χρήση των ορυκτών καυσίμων, στο παρελθόν έχουν σημειωθεί ατυχήματα που συνδέονται με την εξόρυξη και τη μεταφορά τους και είχαν καταστροφικές συνέπειες για τα τοπικά οικοσυστήματα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η πυρκαγιά στο Piper Alpha το 1988 με 167 θύματα, το ατύχημα του Exxon Valdez το 1989 στην Αλάσκα που προκάλεσε πετρελαιοκηλίδα έκτασης 2100 χιλιομέτρων και η έκρηξη της εξέδρας στον κόλπο του Μεξικό το 2010 [1].

Όσον αφορά την πυρηνική ενέργεια, αυτή δε σχετίζεται με την κλιματική αλλαγή καθώς παρουσιάζει μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, η θερμική ισχύς της είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των ορυκτών καυσίμων (σχάση 1 kg U-235  $\cong$  καύση 3000 τόνων άνθρακα). Οι κίνδυνοι, όμως, που προκύπτουν από τη χρήση τους σε συνδυασμό με την μελλοντική εξάντλησή τους περιορίζουν τη χρήση τους στην πάροδο του χρόνου. Η χρήση της πυρηνικής ενέργειας, επίσης, έχει στιγματιστεί από ατυχήματα πυρηνικών εργοστασίων με πιο πρόσφατα αυτά της Fukushima (2011) και του Chernobyl (1986) που είχαν σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων ραδιενέργειας [1].

## 1.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και βιομάζα

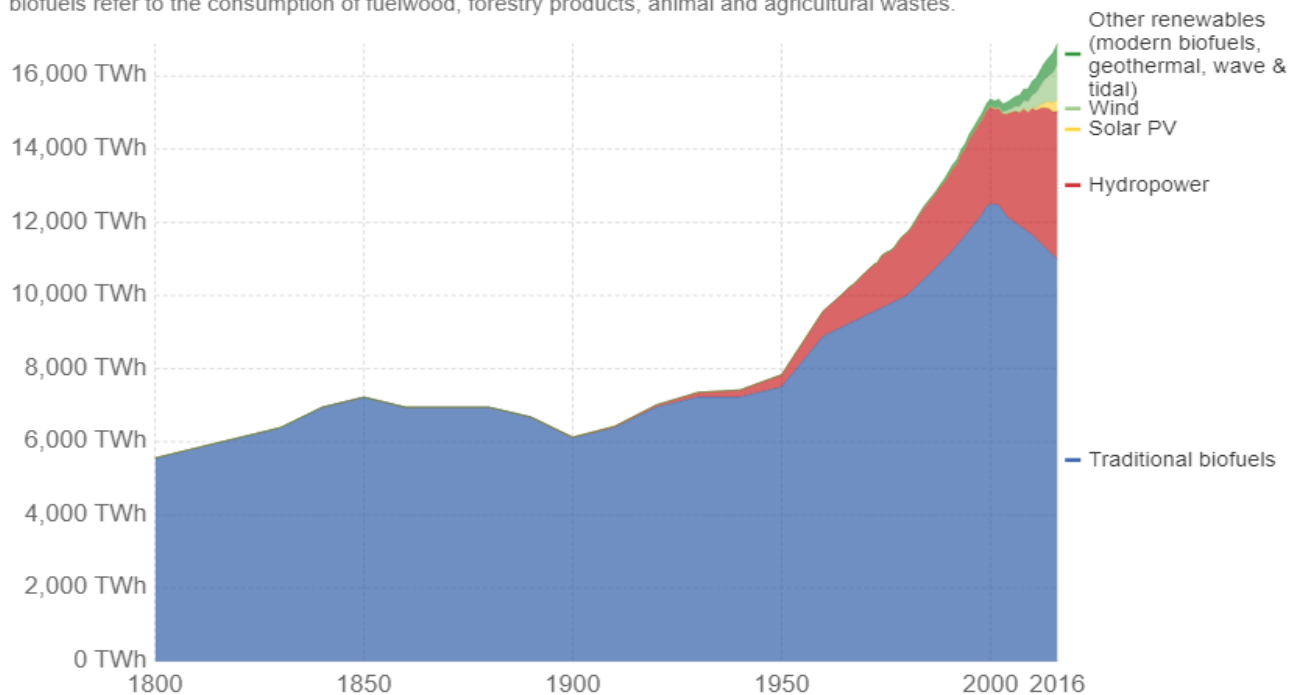
Η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με τα περιβαλλοντικά ζητήματα που προκύπτουν ανάγκασε τον άνθρωπο να στραφεί σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας, τις ανανεώσιμες (ΑΠΕ). Σύμφωνα με την οδηγία 2009/28/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου σε αυτές εντάσσονται η ηλιακή, η αιολική, η αεροθερμική, η γεωθερμική, η υδροθερμική και η ενέργεια των ωκεανών, η υδροηλεκτρική και η ενέργεια από βιομάζα, η οποία θα μας απασχολήσει.

Οι ΑΠΕ εξ ορισμού τους βρίσκονται σε αφθονία στο περιβάλλον και αποτελούν μία καλή λύση για τη μείωση της εξάρτησης από τους συμβατικούς ενεργειακούς πόρους. Παράλληλα, είναι φιλικές προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον, καθώς οι ρύποι που παράγουν είναι καλύτερης ποιότητας από αυτούς των ορυκτών καυσίμων και μάλιστα ορισμένες ΑΠΕ δεν παράγουν καθόλου ρύπους. Εξ ίσου σημαντική θα πρέπει να χαρακτηριστεί και η προσφορά των ΑΠΕ στις εθνικές οικονομίες, καθώς προκύπτουν από τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά κάθε τόπου και η εκμετάλλευσή τους ενισχύει την ενεργειακή ανεξαρτησία των περιοχών αυτών. Τέλος, οι ΑΠΕ έχουν συνήθως χαμηλό λειτουργικό κόστος και η ανάγκη που προκύπτει για τη χρήση τους θα οδηγήσει στη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας [3]. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η παγκόσμια κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας από το 1800 μέχρι και το 2016.

### Global renewable energy consumption, terawatt-hours

Total renewable energy consumption over the long-term, measured in terawatt-hours (TWh) per year. Traditional biofuels refer to the consumption of fuelwood, forestry products, animal and agricultural wastes.

Our World  
in Data



Source: Global Energy Production by Source - Vaclav Smil (2017), BP Statistical Review of Global Energy  
OurWorldInData.org/renewables • CC BY-SA

Σχήμα 2: Παγκόσμια κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) στην πάροδο του χρόνου [2].

Με τον όρο βιομάζα χαρακτηρίζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από τον ήλιο, γι' αυτό και χαρακτηρίζεται ως δευτερογενής ηλιακή ή πράσινη ενέργεια. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Οι ζωικοί οργανισμοί προσλαμβάνουν αυτή την ενέργεια με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια αποδίδει τελικά η βιομάζα μετά την επεξεργασία και τη χρήση της, ενώ αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας γιατί στην πραγματικότητα είναι αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση. Η βιομάζα είναι η πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Αυτή περιλαμβάνει όλα τα υλικά που άμεσα ή έμμεσα προέρχονται από το φυτικό κόσμο, αλλά και τα υγρά απόβλητα και το μεγαλύτερο μέρος από τα αστικά και βιομηχανικά απορρίμματα, όπως τα υπολείμματα τροφών και το χαρτί [3].

Βασικό πλεονέκτημα της χρήσης της βιομάζας σαν καύσιμη ύλη είναι ότι το CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται κατά την καύση της, ξαναδεσμεύεται από τα φυτά για την παραγωγή νέας βιομάζας. Η μηδαμινή ύπαρξη θείου επιπλέον, συμβάλλει σημαντικά στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του θείου. Με στόχο την τοπική ανεξαρτητοποίηση από τα συμβατικά καύσιμα αναπτύσσονται στις αγροτικές περιοχές εναλλακτικές καλλιέργειες όπως αυτές τις ελαιοκράμβης, του σόργου και του καλαμιού, που χαρακτηρίζονται και ως ενεργειακά φυτά εξαιτίας της ποιότητας της πρώτης ύλης που προσφέρουν [3].

Για την αξιοποίηση της βιομάζας προς παραγωγή ενέργειας έχουν αναπτυχθεί και αναπτύσσονται διαρκώς νέες τεχνολογίες. Οι τεχνολογίες αυτές διακρίνονται σε θερμοχημικές (πυρόλυση, καύση, αεριοποίηση), χημικές και βιοχημικές (αερόβια και αναερόβια επεξεργασία, αλκοολική ζύμωση). Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα (BES), επίσης, αποτελούν μια νέα τεχνολογία εκμετάλλευσης της βιομάζας. Χρησιμοποιώντας τα μικρόβια ως καταλύτες είναι δυνατή η παραγωγή ηλεκτρισμού ή υδρογόνου σε μικροβιακά κελία καυσίμων (MKK) ή σε μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κελία (MHK) αντίστοιχα [5].

## 2. Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ)

Οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμων (ΜΚΚ) είναι βιοαντιδραστήρες, όπου η χημική ενέργεια που έχει δεσμευτεί στα οργανικά συστατικά της τροφοδοσίας μετατρέπεται σε ηλεκτρική, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής από μικροοργανισμούς σε αναερόβιες συνθήκες [6].

Πρώτος που είχε την ιδέα της χρήσης μικροβίων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ήταν ο βοτανολόγος M. Potter [7]. Αυτός κατόρθωσε το 1911 να παράγει ηλεκτρική ενέργεια από τα βακτήρια *Saccharomyces Cerevisiae* και *Bacillus Coli* χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια πλατίνας. Έπειτα, το 1931 ο B. Cohen [8] κατασκεύασε κυψελίδες που όταν τις συνέδεσε σε σειρά, ήταν σε θέση να παράγουν πάνω από 35 Volt με ρεύμα της τάξης των 2 mA. Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1970 η ανάπτυξη των ΜΚΚ παρέμεινε στάσιμη, χωρίς κάποια σημαντική ανακάλυψη να σημειωθεί. Στις αρχές της δεκαετίας του 1980, ωστόσο, το έργο των επιστημόνων Allen και Bennetto [9] κέντρισε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Τα πειράματα που διεξάγονταν έως και τα τέλη του εικοστού αιώνα γινόντουσαν με τη χρήση χημικών διαμεσολαβητών για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των κυττάρων στα εξωτερικά ηλεκτρόδια των κελιών. Το 1991 οι Habermann και Pommer [10] και το 1999 οι Kim et al. [11] απέδειξαν ότι η προσθήκη διαμεσολαβητών δεν ήταν απαραίτητη για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τα βακτήρια στα ηλεκτρόδια κάνοντας ένα τεράστιο βήμα για την ανάπτυξη της τεχνολογίας των ΜΚΚ. Τον Μάιο του 2007 στο Πανεπιστήμιο του Queensland, στην Αυστραλία κατασκευάστηκε σε συνεργασία με τη ζυθοποιία Foster ένα ΜΚΚ χωρητικότητας 10 L για την επεξεργασία των λυμάτων της ζυθοποιίας και την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, καθαρού νερού και ηλεκτρική ενέργεια [12]. Μέχρι σήμερα οι ΜΚΚ βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών που θα αναφερθούν επιγραμματικά σε παρακάτω παράγραφο, ενώ η έρευνα για την περαιτέρω βελτίωση τους συνεχίζεται.

### 2.1 Περιγραφή του Συστήματος και της Λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας μιας ΜΚΚ βασίζεται στις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται στο χώρο της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα. Κατά την οξείδωση του οργανικού υποστρώματος στην άνοδο από μικροοργανισμούς προκύπτουν ηλεκτρόνια τα οποία μεταφέρονται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, όπως θα αναφερθεί αναλυτικά παρακάτω. Τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου συνδέονται με εξωτερική αντίσταση, ώστε να κλείσει το κύκλωμα και να γίνεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Αν τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου βρίσκονται στον ίδιο θάλαμο έχουμε μία ΜΚΚ ενός θαλάμου, ενώ αν η άνοδος και η κάθοδος βρίσκονται σε διαφορετικό θάλαμο έχουμε μια ΜΚΚ δύο θαλάμων. Και στις δύο περιπτώσεις στο χώρο της ανόδου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και το σχηματισμό βιοφίλμ στην επιφάνεια του

ηλεκτροδίου. Αντιθέτως, στο χώρο της καθόδου οι συνθήκες που επικρατούν είναι συνήθως αερόβιες, όταν χρησιμοποιείται το οξυγόνο ως δέκτης ηλεκτρονίων.

### 2.1.1 Οι μικροοργανισμοί των MKK

Η ροή των ηλεκτρονίων αποτελεί αναπόσπαστη διεργασία του μικροβιακού μεταβολισμού. Τα βακτήρια μεταφέρουν ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων (χαμηλότερο δυναμικό) σε ένα αποδέκτη ηλεκτρονίων (υψηλότερο δυναμικό). Ανάλογα με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων διακρίνονται δύο μεταβολικές οδοί, η αναπνοή και η ζύμωση. Κατά την αναπνοή (respiration) χρησιμοποιούνται εξωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (μόρια που δεν προέρχονται από το υπόστρωμα), ενώ κατά τη ζύμωση (fermentation) χρησιμοποιούνται εσωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (παράγωγα προερχόμενα από το οργανικό υπόστρωμα). Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί που ακολουθούν αναπνευστικό μεταβολισμό χρησιμοποιούν ως αποδέκτη ηλεκτρονίων το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και χαρακτηρίζονται ως αερόβιοι. Αντίστοιχα, τα βακτήρια που ακολουθούν ζυμωτικό μεταβολισμό δε χρησιμοποιούν οξυγόνο στις αντιδράσεις μεταβολισμού και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως αναερόβια [13].

Τα βακτήρια στα πλαίσια των δυνατοτήτων τους, προσπαθούν να μεγιστοποιήσουν την ενέργεια που θα κερδίσουν, επιλέγοντας το διαθέσιμο αποδέκτη ηλεκτρονίων με το μέγιστο δυναμικό. Ωστόσο, οι διαλυτοί αποδέκτες ηλεκτρονίων ενδέχεται να εξαντληθούν στο μικροβιακό περιβάλλον. Στην περίπτωση αυτή τα βακτήρια μπορούν να επιλέξουν τη μεταβολική οδό της ζύμωσης, ή να χρησιμοποιήσουν μη διαλυτούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Στην τελευταία περίπτωση, οι μικροοργανισμοί μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια έξω από το κύτταρο προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (extracellular electron transfer, EET). Ειδικότερα, στις MKK, η άνοδος λειτουργεί ως ο αδιάλυτος αποδέκτης ηλεκτρονίων. Η διεργασία EET μπορεί να διεξαχθεί μέσα από αρκετούς μηχανισμούς οι οποίοι ωστόσο μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: την έμμεση και την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων [10] [11].

Κατά την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ενζύμων οξειδοαναγωγής του βακτηρίου και του ηλεκτροδίου παρεμβάλλονται οργανικά ή ανόργανα διαλυτά μόρια, τα οποία καλούνται διαμεσολαβητές. Αυτοί μπορούν να είναι εξωτερικοί ή ενδογενείς. Οι ενδογενείς διαλυτοί διαμεσολαβητές εκκρίνονται από τα ίδια τα βακτήρια και μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης, ανάμεσα στα κύτταρα και την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ένας ακόμα τρόπος έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι μέσω της επαφής του βακτηρίου με το ηλεκτρόδιο χρησιμοποιώντας κάποιο ακινητοποιημένο ένζυμο οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του κυτταρικού τοιχώματος [14].



Η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς στο ηλεκτρόδιο, λαμβάνει χώρα με τη συμμετοχή ενζύμων τα οποία είναι δεσμευμένα στην κυτταρική μεμβράνη ή μέσω αγωγίων τριχοειδών διόδων (nanowires) τα οποία μπορεί να δημιουργηθούν από κάποια ανοδόφιλα είδη. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται ορισμένα βακτήρια που μπορούν να μεταφέρουν με άμεσο τρόπο τα ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο της ανόδου [14].

Πίνακας 1: Επισκόπηση των βακτηρίων που μεταφέρουν ηλεκτρόνια με άμεσο τρόπο στις MKK [15].

| Year | Microorganism   | Comment   |
|------|---|---|
| 1999 | <i>Shewanella putrefaciens</i> IR-1 (REF. 30)           | Direct proof of electrical current generation in an MFC by a dissimilatory metal-reducing bacterium (Gammaproteobacteria)   |
| 2001 | <i>Clostridium butyricum</i> EG3                        | First Gram-positive bacterium shown to produce electrical current in an MFC (phylum Firmicutes)   |
| 2002 | <i>Desulfuromonas acetoxidans</i> <sup>51</sup>         | Identified in a sediment MFC community and shown to produce power (Deltaproteobacteria)   |
|      | <i>Geobacter metallireducens</i> <sup>51</sup>          | Shown to generate electricity in a poised potential system (Deltaproteobacteria)  |
| 2003 | <i>Geobacter sulfurreducens</i> <sup>40</sup>           | Generated current without poised electrode (Deltaproteobacteria)  |
|      | <i>Rhodoferrax ferrireducens</i> <sup>24</sup>          | Used glucose (Betaproteobacteria)   |
|      | A3 ( <i>Aeromonas hydrophila</i> ) <sup>52</sup>        | Deltaproteobacteria   |
| 2004 | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <sup>10</sup>             | Produced low amounts of power through mediators such as pyocyanin (Gammaproteobacteria)   |
|      | <i>Desulfobulbus propionicus</i> <sup>53</sup>          | Deltaproteobacteria   |
| 2005 | <i>Geopsychrobacter electrophilus</i> <sup>38</sup>     | Psychrotolerant (Deltaproteobacteria)   |
|      | <i>Geothrix fermentans</i>                              | Produced an unidentified mediator (phylum Acidobacteria)  |
| 2006 | <i>Shewanella oneidensis</i> DSP10 (REF. 33)            | Achieved a high power density (2 W per m <sup>2</sup> or 500 W per m <sup>2</sup> ) by pumping cells grown in a flask into a small (1.2 mL) MFC (Gammaproteobacteria) |
|      | <i>S. oneidensis</i> MR-1 (REF. 54)                     | Various mutants identified that increase current or lose the ability for current generation (Gammaproteobacteria)   |
|      | <i>Escherichia coli</i> <sup>55</sup>                   | Found to produce current after long acclimation times (Gammaproteobacteria)   |
| 2008 | <i>Rhodopseudomonas palustris</i> DX-1 (REF. 37)        | Produced high power densities of 2.72 W per m <sup>2</sup> compared with an acclimated waste-water inoculum (1.74 W per m <sup>2</sup> ) (Alphaproteobacteria)        |
|      | <i>Ochrobactrum anthropi</i> YZ-1 (REF. 11)             | An opportunistic pathogen, such as <i>P. aeruginosa</i> (Alphaproteobacteria)   |
|      | <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> <sup>56</sup>        | Reduced sulphate when growing on lactate; resazurin in the medium was not thought to be a factor in power production (Deltaproteobacteria)                            |
|      | <i>Acidiphilium</i> sp. 3.2Sup5 (REF. 57)               | Current at low pH and in the presence of oxygen in a poised potential system (Alphaproteobacteria)  |
|      | <i>Klebsiella pneumoniae</i> L17 <sup>‡</sup> (REF. 58) | The first time this species produced current without a mediator (Gammaproteobacteria)   |
|      | <i>Thermicola</i> sp. strain JR <sup>59</sup>           | Phylum Firmicutes   |
|      | <i>Pichia anomala</i> <sup>‡</sup> (REF. 5)             | Current generation by a yeast (kingdom Fungi).  |

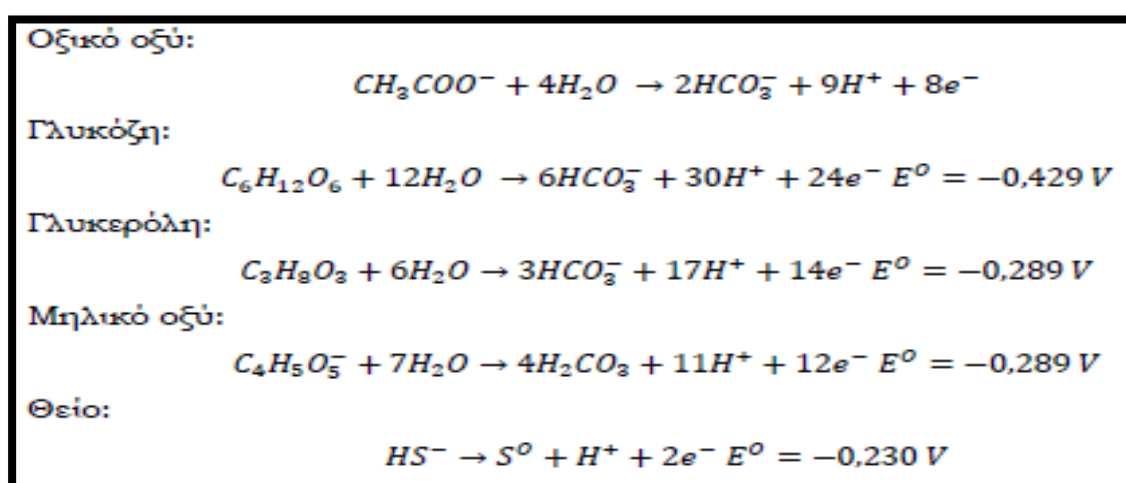
\*Air cathode microbial fuel cells (MFCs), except where noted. †Ferricyanide cathode.

Οι πρώτες χρήσεις των ΜΚΚ συνοδεύονταν από την προσθήκη διαμεσολαβητών για την μεταφορά των ηλεκτρονίων από τα κύτταρα στα ηλεκτρόδια, ενώσεις που ήταν πολύ δαπανηρές και τοξικές. Η ανακάλυψη των παραπάνω βακτηρίων λίγα χρόνια μετά έλυσε τα χέρια των ερευνητών και για αυτόν το λόγο τα ονόμασαν ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια. Στην επίτευξη υψηλής ισχύος, όμως, σε μια ΜΚΚ δεν παίζει ρόλο μόνο το γένος του βακτηρίου, αλλά και η ικανότητα του να σχηματίζει βιοφίλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπως και η αλληλεπίδραση του με άλλα γένη που μπορεί να συνυπάρχουν στον ίδιο χώρο [15].

## 2.1.2 Ηλεκτροχημεία των ΜΚΚ

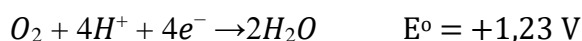
Ο τρόπος λειτουργίας μιας ΜΚΚ μπορεί να παρομοιαστεί με αυτόν της μπαταρίας, καθώς διαθέτει δύο ηλεκτρόδια συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω ενός αγωγού ηλεκτρονίων, με κύρια διαφορά ότι η λειτουργία της στηρίζεται σε ηλεκτροχημικά ενεργοποιημένους μικροοργανισμούς, οι οποίοι καταναλώνουν το υγρό απόβλητο για να τροφοδοτήσουν την λειτουργία της. Με άλλα λόγια, πρόκειται για ένα βιοαντιδραστήρα που αξιοποιεί τις μεταβολικές δράσεις των μικροοργανισμών σε αναερόβιες συνθήκες.

Έτσι, τα βακτήρια μεσολαβούν στη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το οργανικό υπόστρωμα, όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ, που είναι δότες ηλεκτρονίων, σε έναν τελικό δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ενεργειακό κέρδος για τα βακτήρια. Σε μία ΜΚΚ, η παραπάνω διεργασία συμβαίνει από αναερόβιους μικροοργανισμούς, οι οποίοι καθώς είναι προσκολλημένοι στο ηλεκτρόδιο της ανόδου οξειδώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα, παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια [14]. Στο παρακάτω σχήμα δίνονται κάποιες αντιδράσεις οξείδωσης στην άνοδο για συνήθη υποστρώματα μαζί με τα πρότυπα δυναμικά τους.

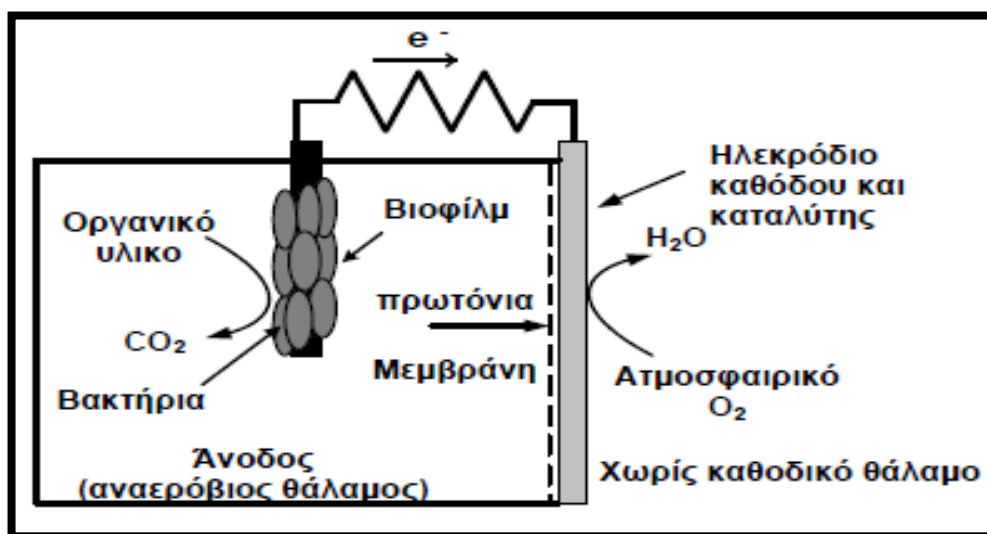


Σχήμα 3: Οι αντιδράσεις οξείδωσης των σύννητων υποστρωμάτων [12].

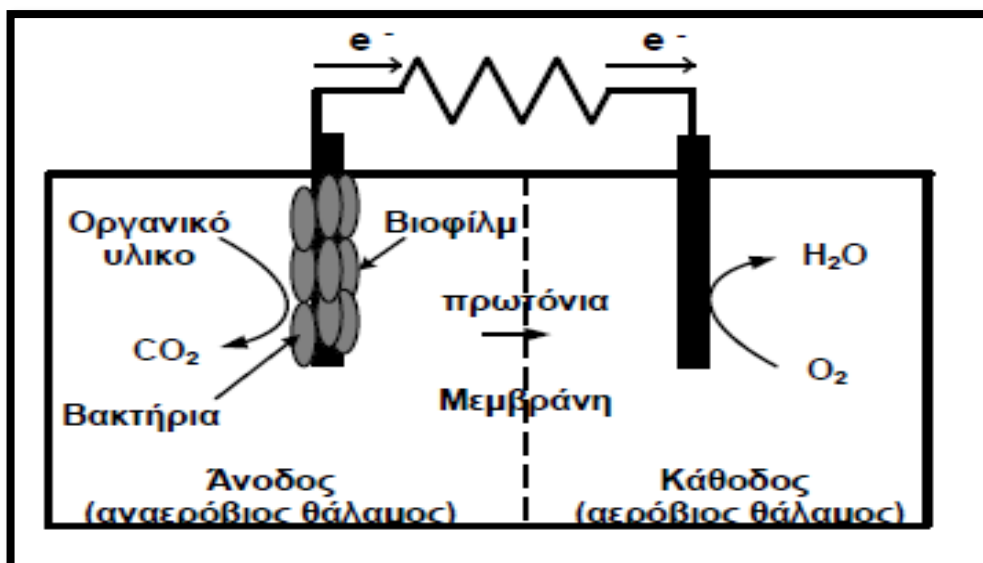
Αξίζει να σημειωθεί ότι τα βακτήρια των κυψελίδων δεν μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόνια στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Στη συνέχεια, αυτά ρέουν μέσω του στερεού πλέγματος του ανοδικού ηλεκτροδίου και του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου διεξάγεται η αναγωγή του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων. Έτσι, λόγω της προσανατολισμένης ροής των ηλεκτρονίων στο σύστημα, είναι δυνατή η απευθείας μετατροπή της ενέργειας του οργανικού υποστρώματος σε ηλεκτρική. Παράλληλα με τη ροή των ηλεκτρονίων, τα πρωτόνια που παράγονται από την οξείδωση στην άνοδο, διαχέονται μέσω του διαλύματος της ανόδου και κατά μήκος μιας μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (ή οποιουδήποτε άλλου διαχωριστή ο οποίος εξασφαλίζει την αποφυγή βραχυκυκλώματος) στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και με το οξυγόνο (ή κάποιον άλλο δέκτη ηλεκτρονίων), παράγοντας νερό (ή κάποιο άλλο ανηγμένο προϊόν) [16]. Η παρακάτω εξίσωση περιγράφει την αντίδραση αναγωγής στο καθοδικό ηλεκτρόδιο στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων.



Παρακάτω παρατίθενται τα σχήματα [14] της ροής των ηλεκτρονίων σε ΜΚΚ ενός και δύο θαλάμων:



Σχήμα 4: Ροή ηλεκτρονίων σε ΜΚΚ ενός θαλάμου [10].



Σχήμα 5: Ροή ηλεκτρονίων σε MKK δύο θαλάμων [10].

### 2.1.3 Θερμοδυναμική των MKK

Προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από τις MKK πρέπει η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κυψελίδα να ευνοείται θερμοδυναμικά. Θα πρέπει, λοιπόν, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs που αποτελεί ένα μέτρο για το μέγιστο έργο που μπορεί να ληφθεί από την αντίδραση να είναι αρνητική, ώστε η αντίδραση να είναι αυθόρμητη και ενεργειακά συμφέρουσα. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για σταθερή θερμοκρασία σχετίζεται μάλιστα με την Ενθαλπία και την Εντροπία της αντίδρασης όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση [17].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

όπου  $\Delta G$  η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (J),  $\Delta H$  η ενθαλπία (J),  $\Delta S$  η εντροπία (J/K) και T η θερμοκρασία (K)

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μπορεί να εκφραστεί επίσης μέσω της εξίσωσης [18]:

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

όπου  $\Delta G_r$  και  $\Delta G_r^0$  η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (J), για τις εκάστοτε συνθήκες και τις πρότυπες συνθήκες (298,15 K, 1 bar, 1 M συγκέντρωση για όλα τα είδη), αντίστοιχα, R η παγκόσμια σταθερά αερίων ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), T η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας (K) και το  $\Pi$  (αδιάστατο) εκφράζει το λόγο των ενεργοτήτων των προϊόντων ως προς τα αντιδρώντα, υψωμένα στους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές της αντίδρασης:

$$\Pi = \frac{[\text{προϊόντα}]^p}{[\text{αντιδρώντα}]^r}$$

Ωστόσο, στις MKK αντί της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι πιο πρακτικό να χρησιμοποιείται η ηλεκτρεγερτική δύναμη της κυψελίδας (HEΔ),  $E_{\text{HEΔ}}$  (V) ως μέτρο αξιολόγησης της διεργασίας. Η HEΔ ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου και το έργο  $W$  (J) που παράγεται από την κυψελίδα σχετίζεται με την HEΔ βάσει της παρακάτω σχέσης.

$$W = E_{\text{HEΔ}} Q = -\Delta G_r$$

όπου  $Q$  (Coulombs) το ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται στην αντίδραση και εκφράζεται μέσω της εξίσωσης:

$$Q = n F$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση και  $F$  η σταθερά Faraday (96485,3365 Coulombs·mol<sup>-1</sup>). Έτσι, συνδυάζοντας της δύο προηγούμενες εξισώσεις προκύπτει η ακόλουθη:

$$E_{\text{HEΔ}} = \frac{-\Delta G_r}{nF}$$

Για πρότυπες συνθήκες ( $\Pi = 1$ ), προκύπτει το πρότυπο (ή κανονικό) ηλεκτροχημικό δυναμικό της αντίδρασης  $E_{\text{HEΔ}}^0$  (V). Δηλαδή:

$$E_{\text{HEΔ}}^0 = \frac{-\Delta G_r^0}{nF}$$

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς και τις παραπάνω εξισώσεις μπορεί πλέον να εκφραστεί η συνολική αντίδραση με όρους δυναμικού, γνωστή και ως εξίσωση Nernst:

$$E_{\text{HEΔ}} = E_{\text{HEΔ}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi)$$

Η εξίσωση Nernst παρέχει ένα ανώτερο όριο στο δυναμικό της κυψελίδας, το οποίο πρακτικά είναι αρκετά μικρότερο του θεωρητικά προβλεπόμενου, εξαιτίας των ηλεκτροχημικών απωλειών, που θα αναφερθούν σε επόμενη παράγραφο [19].

#### Κανονικά ή πρότυπα δυναμικά

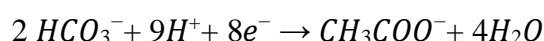
Σύμφωνα με την International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είτε στο ανοδικό είτε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εκφράζονται ως αντιδράσεις αναγωγής ιόντων και ορίζονται ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το κανονικό ηλεκτρόδιο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

(NHE) ή το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), είναι εκείνο για το οποίο, σε πρότυπες συνθήκες (298.15 K, p = 1 bar, [H<sup>+</sup>] = 1 M) η τιμή του δυναμικού του είναι ίση με το μηδέν.

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

Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα υπολογισμού του θεωρητικού δυναμικού της κυψελίδας όταν χρησιμοποιείται το οξικό οξύ ως υπόστρωμα και το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων, μέσω της εξίσωσης Nernst.

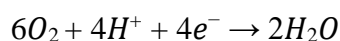
Η ημιαντίδραση οξειδωσης του οξικού οξέος στην άνοδο από τα βακτήρια είναι η εξής:



Έτσι, λοιπόν, προκύπτει η εξίσωση Nernst για την άνοδο:

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

Η ημιαντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο είναι η ακόλουθη:



Η εξίσωση Nernst που προκύπτει εκφράζεται ως:

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

Το θεωρητικό δυναμικό της κυψελίδας ορίζεται ως η διαφορά του δυναμικού καθόδου μείον το δυναμικό ανόδου:

$$E_{HE\Delta} = E_{καθ} - E_{αν}$$

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα.

Πίνακας 2: Πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα (τροποποιημένος πίνακας από Μπεμπέλης, 2001) [14].

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

## 2.1.4 Ηλεκτροχημικές απώλειες στις MKK

Το ηλεκτροχημικό δυναμικό μιας κυψελίδας,  $E_{\text{HEΔ}}$ , όπως προαναφέρθηκε, είναι μία θεωρητική τιμή, η οποία δε λαμβάνει υπόψη τις εσωτερικές απώλειες. Αν οι εσωτερικές αυτές απώλειες ήταν αμελητέες το θεωρητικό αυτό δυναμικό θα ισούταν με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP), το δυναμικό δηλαδή της κυψελίδας που παρατηρείται όταν το κύκλωμα δεν διαρρέεται από ρεύμα. Πρακτικά, όμως, λόγω εσωτερικών απωλειών που μπορεί να οφείλονται σε διάχυση υποστρώματος στο χώρο της καθόδου ή διάχυση του δέκτη ηλεκτρονίων στην άνοδο διαμέσου της μεμβράνης η απόδοση της κυψελίδας μειώνεται με αποτέλεσμα η τιμή OCP να είναι αρκετά μικρότερη της  $E_{\text{HEΔ}}$  [20].

Επιπλέον, όταν μια MKK διαρρέεται από ρεύμα οι εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας, οι οποίες ως επί το πλείστον αντιστοιχούν στη λεγόμενη υπέρταση προκαλούν και αυτές ελάττωση του δυναμικού του κελιού  $U_{\text{cell}}$  από τη θεωρητική τιμή  $E_{\text{HEΔ}}$ . Η υπέρταση ( $\eta$ ) ορίζεται ως η διαφορά της θεωρητικής ηλεκτρεγερτικής δύναμης της κυψελίδας με την πραγματική διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων και είναι αποτέλεσμα της αναπτυσσόμενης υπέρτασης στην άνοδο, στην κάθοδο και της ωμικής υπέρτασης [21]. Έτσι, η υπέρταση της κυψελίδας μπορεί να υπολογιστεί βάσει των παρακάτω εξισώσεων.

$$\eta = E_{\text{HEΔ}} - U_{\text{cell}}$$

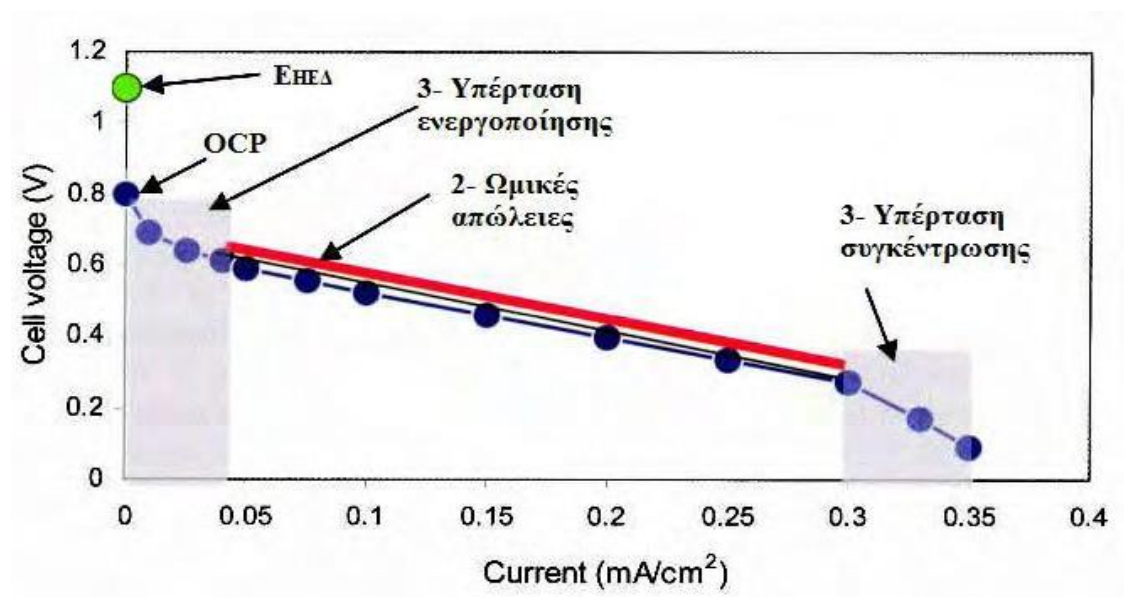
$$\eta = \Sigma\eta_{\text{αν}} + \Sigma\eta_{\text{καθ}} + \eta_{\text{ohm}}$$

όπου  $\Sigma\eta_{αν}$ ,  $\Sigma\eta_{καθ}$  οι αναπτυσσόμενες υπερτάσεις στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα και  $\eta_{ohm}$  η ωμική υπέρταση, η οποία αντιστοιχεί στο άθροισμα των ωμικών απωλειών εξαιτίας της διόδου του ηλεκτρικού ρεύματος ( $I$ ) επί της ωμικής αντίστασης του συστήματος ( $R_{\Omega}$ ).

$$\eta_{ohm} = IR_{\Omega}$$

Οι ωμικές υπερτάσεις οφείλονται κυρίως στην αντίσταση μεταφοράς των πρωτονίων μέσω του ηλεκτρολύτη και διαμέσου της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, καθώς και στην αντίσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα υλικά των ηλεκτροδίων και στα σημεία σύνδεσης του κυκλώματος. Κάποιοι τρόποι για την μείωση των απωλειών αυτών είναι α) η χρήση ηλεκτρολυτών μεγαλύτερης αγωγιμότητας και ιοντικής ισχύος, β) η μείωση της απόστασης των ηλεκτροδίων, γ) η βελτίωση της αναλογίας μεγέθους ηλεκτροδίων και μεμβράνης, δ) επιλογή συστήματος ανταλλαγής πρωτονίων με χαμηλή αντίσταση μεταφοράς και ε) η βελτίωση της επαφής των διαφορετικών σημείων σύνδεσης [14].

Η συμμετοχή των τριών διαφορετικών υπερτάσεων στη συνολική λειτουργία μιας MKK μπορεί να προσδιοριστεί σε κάποιο βαθμό από την καμπύλη πόλωσης (polarization curve) [22]. Πρόκειται για τη γραφική παράσταση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει της έντασης ή της πυκνότητας του ρεύματος (ένταση ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου). Με τη βοήθεια της καμπύλης πόλωσης μπορεί να προσδιοριστεί επιπλέον η καμπύλη ισχύος, βάσει της εξίσωσης  $P = U_{cell} I$ . Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται μια τυπική καμπύλη πόλωσης χωρισμένη σε τρεις περιοχές με κριτήριο το είδος της υπέρτασης που συμμετέχει στη μείωση του ρεύματος.



Σχήμα 6: Χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης [14].



Επίσης, από την καμπύλη πόλωσης μπορεί να προσδιοριστεί η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας  $R_{int}$  χρησιμοποιώντας την κλίση της γραμμικής περιοχής που απεικονίζεται με κόκκινο χρώμα. Η εξίσωση της περιοχής αυτής δίνεται παρακάτω.

$$U_{cell} = OCP - R_{int} I$$

Ένας άλλος τρόπος υπολογισμού της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας  $R_{int}$  είναι με την μέθοδο κορυφής της πυκνότητας ισχύος (Νόμος Jacobi), σύμφωνα με την οποία η μέγιστη παραγωγή ισχύος παρατηρείται όταν η  $R_{int}$  ισούται με την εξωτερική αντίσταση της κυψελίδας  $R_{ext}$ . Θεωρώντας ότι οι δύο αυτές αντιστάσεις είναι συνδεδεμένες σε σειρά προκύπτει η συνολική τους αντίσταση ως:

$$R_t = R_{int} + R_{ext}$$

Και με τη βοήθεια του νόμου του Ohm ( $U_{cell} = R_t I$ ) υπολογίζεται η ισχύς ως εξής:

$$P = \frac{U_{cell}^2}{R_t}$$

Με βάση την παραπάνω εξίσωση υπολογίζεται η μέγιστη δυνατή παραγωγή ισχύος ως:

$$P_{max, dyn.} = \frac{OCP^2}{R_t}$$

Ωστόσο, η μέγιστη παραγωγή ισχύος που είναι χρήσιμη για το σύστημα δίνεται από τη σχέση:

$$P_{max} = \frac{OCP^2}{R_t} \frac{R_{ext}}{R_t} = \frac{OCP^2 R_{ext}}{R_t^2}$$

Με βάση την τελευταία επαληθεύεται ο νόμος Jacobi, ότι η μέγιστη ισχύς της κυψελίδας παράγεται στο μέγιστο σημείο της παραπάνω καμπύλης, στο σημείο δηλαδή όπου  $R_{int} = R_{ext}$ .

### 2.1.5 Συνδεσμολογία των MKK

Η κλιμάκωση μεγέθους για την αύξηση της παραγωγικότητας των MKK αποτέλεσε από την αρχή ένα στοίχημα για τους ερευνητές. Η πρώτη ιδέα ήταν η κατασκευή κυψελίδων μεγαλύτερου όγκου. Ωστόσο, η αύξηση της απόστασης που θα πρόκυπτε μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου θα προκαλούσε αύξηση της εσωτερικής αντίστασης και μείωση της παραγωγής ηλεκτρισμού. Έτσι, οι επιστήμονες στράφηκαν σε μεθόδους υδραυλικής και ηλεκτρικής σύνδεσης των κυψελίδων για αύξηση της παραγωγικότητάς τους.

Αρκετές εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ότι συστοιχίες MKK συνδεδεμένων παράλληλα, σε σειρά ή σε συνδυασμό των δύο είναι ικανές να επιτύχουν τις επιθυμητές τιμές δυναμικού ή ρεύματος σε συνολικά μεγαλύτερο όγκο. Για παράδειγμα, το 2013 οι Ledezma et al. κατασκεύασαν μια συστοιχία από 40 ίδιες μονάδες MKK των 20 mL που επιτύγχανε τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV) ίση με 13,03 V υπό ειδικά σχεδιασμένες εργαστηριακές συνθήκες [23].

Γενικά οι MKK λειτουργούν σαν αντιστάτες, καθώς περιέχουν την εσωτερική τους αντίσταση και τους προστίθεται επιπλέον εξωτερική ( $R_t = R_{int} + R_{ext}$ ). Η δυνατότητα δημιουργίας διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων έχει σαν αποτέλεσμα τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος σύμφωνα με το νόμο του Ohm ( $U_{cell} = R_t I$ ). Αν, τώρα, συνδεθούν δύο ή περισσότερες κυψελίδες σε σειρά ή παράλληλα θα ισχύουν οι νόμοι της φυσικής, όπως είναι γνωστοί για τους κοινούς αντιστάτες.

Πιο συγκεκριμένα, για σύνδεση των κυψελίδων σε σειρά θα πρέπει όλες οι κυψελίδες να διαρρέονται από το ίδιο ρεύμα ( $I_{ολ} = I_1 = I_2 = \dots = I_n$ ) και ισχύει επίσης ότι η συνολική αντίσταση ισούται με το άθροισμα των επιμέρους αντιστάσεων ( $R_{ολ} = R_1 + R_2 + \dots + R_n$ ). Το δυναμικό της συστοιχίας, όπως και της κάθε κυψελίδας ξεχωριστά θα προκύψει βάσει του νόμου του Ohm και στην περίπτωση της συγκεκριμένης συνδεσμολογίας παρατηρείται το μέγιστο συνολικό δυναμικό  $U_{tot}$  ( $U_{tot} = U_{cell,1} + U_{cell,2} + \dots + U_{cell,n}$ ).

Κατά την παράλληλη σύνδεση, βάσει του νόμου του Kirchhoff το σύνολο των ρευμάτων που εξέρχεται από έναν κόμβο ισούται με το σύνολο των ρευμάτων που εισέρχονται σε αυτόν ( $I_{ολ} = I_1 + I_2 + \dots + I_n$ ). Η συνολική αντίσταση της συστοιχίας προκύπτει επίσης από τη σχέση  $\frac{1}{R_{ολ}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n}$ . Χαρακτηριστικό αυτής της συνδεσμολογίας είναι ότι όλοι οι αντιστάτες (κυψελίδες) έχουν το ίδιο δυναμικό, το οποίο ισούται και με το συνολικό δυναμικό ( $U_{tot} = U_{cell,1} = U_{cell,2} = \dots = U_{cell,n}$ ).

Να σημειωθεί ότι και στις δύο περιπτώσεις συνδεσμολογίας η ισχύς του κυκλώματος προκύπτει από τη σχέση:

$$P = \frac{U_{tot}^2}{R_{ολ}}$$

### 2.1.6 Υλικά κατασκευής ηλεκτροδίων και μέθοδοι

Τα υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων πρέπει να πληρούν κάποια κριτήρια [24]. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αρχικά, πέρα από τη βασική απαίτηση για υψηλή αγωγιμότητα, θα πρέπει ακόμα α) να προσδίδει μεγάλη ειδική επιφάνεια, β) να μη διαβρώνεται εύκολα, γ) να έχει μεγάλο πορώδες, δ) να μην αποφράσσεται από τα

βακτήρια και ε) να είναι εύκολα κατασκευάσιμο και οικονομικό, ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί και σε μεγαλύτερη κλίμακα. Το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί στο ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι εξίσου σημαντικό για την επίτευξη της αναγωγής που πραγματοποιείται στην επιφάνεια του. Εκεί συνυπάρχουν η στερεή φάση του ηλεκτροδίου μέσω της οποίας διέρχονται τα ηλεκτρόνια, η υγρή φάση μέσω της οποίας διέρχονται τα πρωτόνια και οι φυσαλίδες του οξυγόνου (αέρια φάση).

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην άνοδο και την κάθοδο είναι ως επί το πλείστον τα ίδια. Η απαίτηση για χαμηλή ειδική αντίσταση και υψηλή αγωγιμότητα θα καθιστούσε τα μέταλλα ως ιδανικά υλικά. Ωστόσο, λόγω των παραπάνω κριτηρίων τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά σε εργαστηριακή κλίμακα είναι το ύφασμα, το χαρτί ή οι τσόχες από άνθρακα, οι κόκκοι γραφίτη, οι βούρτσες ινών γραφίτη, ο δικτυωτός υαλώδης άνθρακας (RVC) [25], οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), το γραφένιο και 3D μακροπορώδη ικρίωματα βασισμένα σε άνθρακα [26]. Ο γραφίτης και ο άνθρακας είναι υλικά με σχετικά μικρή αγωγιμότητα. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος έχει προταθεί η ενσωμάτωση των ηλεκτροδίων από γραφίτη ή άνθρακα σε πολύ αγωγίμους μεταλλικούς συλλέκτες ηλεκτρονίων [27]. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι αποδόσεις ορισμένων ΜΚΚ ως συνέπεια του υλικού του ηλεκτροδίου ανόδου, του μικροοργανισμού και του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 3: Αποδόσεις ΜΚΚ ως συνέπεια του υλικού του ηλεκτροδίου ανόδου του μικροοργανισμού και του υποστρώματος [26].

| Anode materials  | Surface area                        | Thickness of the electrode | Maximum power density    | Microorganism            | Feed                      |
|--|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <b>Graphite- and carbon-cloth-based electrode</b>      |                                     |                            |                          |                          |                           |
| Graphite <sup>[105]</sup>                              | -                                   | -                          | 26 mW m <sup>-2</sup>    | Mixed                    | wastewater                |
| Graphite fiber brush <sup>[106]</sup>                  | 4200 m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> | -                          | 1430 mW m <sup>-2</sup>  | Mixed                    | wastewater                |
| Graphite/PTFE <sup>[206]</sup>                         | -                                   | -                          | 760 mW m <sup>-2</sup>   | <i>E. coli</i>           | glucose and yeast extract |
| Graphite felt-PANI nanowire <sup>[104]</sup>           | -                                   | -                          | 2300 mW m <sup>-2</sup>  | <i>S. loihica</i> PV-4   | lactate                   |
| Graphite felt-AQDS-PEI <sup>[97]</sup>                 | -                                   | -                          | 480 mW m <sup>-2</sup>   | <i>G. sulfurreducens</i> | acetate                   |
| Plain carbon paper <sup>[104]</sup>                    | -                                   | -                          | 600 mW m <sup>-2</sup>   | Mixed                    | wastewater                |
| Carbon NP/carbon cloth <sup>[113]</sup>                | -                                   | -                          | 705 mW m <sup>-2</sup>   | <i>P. vulgaris</i>       | thionin                   |
| Ammonia-treated carbon cloth <sup>[207]</sup>          | -                                   | -                          | 1970 mW m <sup>-2</sup>  | Mixed                    | wastewater                |
| Electrochemical oxidized carbon cloth <sup>[208]</sup> | -                                   | -                          | ~939 mW m <sup>-2</sup>  | Mixed                    | wastewater                |
| Carbon felt-PANI <sup>[134]</sup>                      | -                                   | -                          | ~27.4 mW m <sup>-2</sup> | Mixed                    | acetate                   |
| Carbon felt-PAQA <sup>[134]</sup>                      | -                                   | -                          | ~23.8 mW m <sup>-2</sup> | Mixed                    | acetate                   |
| <b>CNT-based electrode</b>                             |                                     |                            |                          |                          |                           |
| CNT-carbon cloth <sup>[114]</sup>                      | -                                   | -                          | 65 mW m <sup>-2</sup>    | Mixed                    | wastewater                |
| CNT-textile fiber <sup>[129]</sup>                     | -                                   | -                          | 1098 mW m <sup>-2</sup>  | Mixed                    | glucose                   |
| CNT-stainless steel <sup>[129]</sup>                   | -                                   | -                          | 147 mW m <sup>-2</sup>   | Mixed                    | acetate                   |

Η συνεισφορά της καθόδου στις ωμικές υπερτάσεις έχει βρεθεί ότι είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη της ανόδου, περιορίζοντας αρκετά την παραγωγή ισχύος των κυψελίδων [28]. Για την αύξηση της ισχύος χρησιμοποιείται

συχνά ακριβός καταλύτης κατά την κατασκευή του ηλεκτροδίου καθόδου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η πλατίνα, η οποία είναι ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος καταλύτης για την αναγωγή του οξυγόνου. Έρευνες διεξάγονται τα τελευταία χρόνια για την αντικατάσταση της πλατίνας είτε από φθηνότερα μέταλλα, είτε από βακτήρια ως καταλύτες (βιο-κάθοδοι) [29], [30], [31].

Είναι επίσης γνωστό ότι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι καθοριστικής σημασίας στην απόδοση των MKK. Οι Zhang et al. σε έρευνα τους το 2013 με στόχο την κλιμάκωση μεγέθους – απόδοσης κατασκεύασαν μία MKK δύο θαλάμων συνολικού όγκου 1,87 L, όπου σε κάθε θάλαμο τοποθετήθηκαν ομοιόμορφα 225 ηλεκτρόδια ράβδων γραφίτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι διαφορά στις αποστάσεις των ηλεκτροδίων ανόδου προκάλεσε ανομοιόμορφη κατανομή της εσωτερικής αντίστασης και διαφορετική ανάπτυξη βιοφίλμ σε κάθε ηλεκτρόδιο. Ως συνέπεια αυτών η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος εντός της MKK ήταν ανομοιόμορφη και μικρότερη από την αναμενόμενη [32].

## **2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των MKK**

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των MKK σχετίζονται α) με την ανάπτυξη και την σύσταση των μικροοργανισμών και β) με τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών και του βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο της ανόδου εξαρτάται από το οργανικό υπόστρωμα, τη θερμοκρασία, το pH και την ειδική επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την παραγωγή ηλεκτρισμού στις MKK είναι το υλικό και η απόσταση των ηλεκτροδίων όπως προαναφέρθηκε, ο αποδέκτης ηλεκτρονίων που θα χρησιμοποιηθεί, η αγωγιμότητα των διαλυμάτων ανόδου και καθόδου και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) σε περίπτωση συνεχούς λειτουργίας.

### **2.2.1 Υπόστρωμα**

Το υπόστρωμα φέρει το απαιτούμενο οργανικό φορτίο, αποτελώντας τον δότη ηλεκτρονίων για τους μικροοργανισμούς μιας MKK. Μεταξύ των υποστρωμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί σε MKK συγκαταλέγονται η γλυκόζη, το οξικό οξύ, η αιθανόλη, η λιγνινοκυτταρίνη, τα απόβλητα βιομηχανιών οργανικών προϊόντων (ζύθος, γάλα, δέρμα, ύφασμα κ.α.), τα αστικά λύματα και οι απορροές των ΧΥΤΑ. Οι τιμές ΧΑΟ των προαναφερθέντων υποστρωμάτων κυμαίνονται από 0,0053 έως 5,57 gΧΑΟ/L και η αγωγιμότητά τους είναι συνήθως χαμηλή (~3 mS/cm) [33].

Το αρχικό φορτίο και η κατανάλωση του οργανικού φορτίου μετράται μέσω του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΧΑΟ, g/L). Η διαδικασία που ακολουθείται για τον υπολογισμό του αναφέρεται επιγραμματικά στην παράγραφο των αναλυτικών

μεθόδων. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου κατά τη λειτουργία μιας MKK, γιατί ο υπολογισμός της πυκνότητας ισχύος και της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου στηρίζονται σε αυτό. Το είδος του υποστρώματος επηρεάζει, επίσης, το ποσοστό απομάκρυνσής του. Οι Du et al. (2007) αναφέρουν ότι ενώ η συνήθης απομάκρυνση οργανικού φορτίου σε μια MKK ξεπερνάει το 70%, η προσθήκη μαύρου λευκόχρυσου σαν καταλύτη (Pt black) κατά την οξείδωση του μυρμηκικού είχε αποτελεσματικότητα 97% [6]. Υπερβολική αύξηση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας, ωστόσο, μπορεί να οδηγήσει σε άμεση οξείδωση του υποστρώματος στην άνοδο ή και στην ανάπτυξη ανταγωνιστικής μικροχλωρίδας, παράγοντες που θα μειώσουν την απόδοση της MKK [34].

### **2.2.2 Θερμοκρασία**

Η συνήθης θερμοκρασία για τη λειτουργία μιας MKK είναι οι 25 – 35 °C (θερμοκρασία δωματίου). Οι περισσότερες έρευνες έχουν διεξαχθεί σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών, καθώς είναι θερμοκρασίες που ευδοκιμεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Μείωση της θερμοκρασίας από τους 30 στους 4 °C παρουσιάζει σχεδόν γραμμική μείωση της αποδιδόμενης ισχύος της κυψελίδας, όπως αναφέρουν οι Cheng et al. το 2011 [35]. Όταν ο μικροβιακός πληθυσμός της κυψελίδας αποτελείται από θερμοφιλά βακτήρια, τότε η MKK παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση σε θερμοκρασία της τάξης των 50 °C και άνω [36].

### **2.2.3 pH**

Το pH που επιλέγεται κατά τη λειτουργία των περισσότερων MKK είναι ουδέτερο (περίπου 7), ώστε να ευνοείται η ανάπτυξη των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων. Ωστόσο, κατά τη λειτουργία μιας MKK ο μεταβολισμός του υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς οδηγεί σε μεταβολές του pH στην άνοδο και την κάθοδο. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή πρωτονίων στην άνοδο έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του pH, ενώ η κατανάλωσή τους στην κάθοδο οδηγεί σε αύξηση του pH. Για την καταπολέμηση του φαινομένου αυτού και τη διατήρηση του pH σε ουδέτερα επίπεδα προστίθεται συχνά κατάλληλο ρυθμιστικό διάλυμα [34].

### **2.2.4 Ειδική επιφάνεια ηλεκτροδίων**

Εκτός από τα υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων, ένα άλλο χαρακτηριστικό τους που επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργία μιας MKK είναι και η ειδική του επιφάνεια. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή, τόσο ευνοϊκότερες θα είναι και οι συνθήκες για την ανάπτυξη και την απόδοση του βιοφίλμ. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας ενός ηλεκτροδίου

μπορεί να επιτευχθεί μέσω της γεωμετρίας του, της αύξησης της τραχύτητας και του πορώδους του.

### **2.2.5 Σύσταση των μικροοργανισμών**

Η σύσταση των μικροοργανισμών σε μια ΜΚΚ επηρεάζεται από τη λειτουργία της και αντίστροφα η απόδοση μια ΜΚΚ επηρεάζεται από τη σύσταση των μικροοργανισμών [37]. Πιο συγκεκριμένα, σε συνθήκες συνεχούς έργου δύναται να απομακρυνθεί μέχρι και το 99% των μικροοργανισμών του αρχικού βιοφίλμ σε σύντομο χρονικό διάστημα (20 ημερών) [38]. Οι Sun et al. το 2014 έδειξαν επίσης ότι τα γένη των βακτηρίων που επιλέγονται και η αλληλεπίδραση που αναπτύσσουν μεταξύ τους μπορούν να αυξήσουν την απόδοση της κυψελίδας [37].

Τέλος, η ανάπτυξη ανταγωνιστικών μικροοργανισμών μπορεί να οδηγήσει σε κατανάλωση του υποστρώματος από βακτήρια με διαφορετικά μεταβολικά μονοπάτια και έτσι να μειωθεί η παραγωγή ηλεκτρισμού σε μια ΜΚΚ.

### **2.2.6 Αγωγιμότητα και ιοντική ισχύς**

Η απόδοση μιας ΜΚΚ εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την αγωγιμότητα και την ιοντική ισχύ των διαλυμάτων ανόδου και καθόδου, επειδή μεγαλύτερες τιμές αυτών διευκολύνουν τη μετακίνηση των πρωτονίων προς την άνοδο. Αύξηση της αγωγιμότητας επιφέρει πολλαπλασιασμό της παραγόμενης πυκνότητας ρεύματος και της ισχύος της ΜΚΚ. Η ιοντική ισχύς μπορεί να μεγιστοποιηθεί και να εξισωθεί στους θαλάμους ανόδου και καθόδου με την προσθήκη άλατος. Ωστόσο, υπερβολική αύξηση της αλατότητας μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς [39], [40].

### **2.2.7 Αποδέκτες ηλεκτρονίων**

Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε μία ΜΚΚ παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από την αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο. Λόγω της αφθονίας, της οικονομικότητάς του και του υψηλού δυναμικού που αναπτύσσει, το οξυγόνο αποτελεί τον συνηθέστερο δέκτη ηλεκτρονίων σε μία ΜΚΚ. Ωστόσο, ο χαμηλός ρυθμός αναγωγής του, ο περιορισμός διαλυτότητάς του και το κόστος παροχής του στην ΜΚΚ οδήγησαν στην αναζήτηση εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων. Τέτοιοι είναι διάφορα μέταλλα, που είτε υπάρχουν σε ένα αστικό λύμα και είναι επιθυμητή η απομάκρυνσή τους, είτε άλατα μετάλλων που προστίθενται στο χώρο της καθόδου, όπως το σιδηροκυανιούχο κάλιο και το διχρωμικό κάλιο [16]. Έρευνα γίνεται επίσης και για τη χρήση χλωριούχου χαλκού ως αποδέκτη ηλεκτρονίων.

## 2.2.8 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Ο ρυθμός ροής της τροφοδοσίας και συνακόλουθα ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι παράγοντες που επηρεάζουν και αυτοί με τη σειρά τους την απόδοση των ΜΚΚ. Ως υδραυλικός χρόνος παραμονής ορίζεται το μέσο χρονικό διάστημα κατά το οποίο το υπόστρωμα διατηρείται εντός της κυψελίδας σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας ( $HRT = V/F$ , όπου  $V$  ( $m^3$ ): ο όγκος της κυψελίδας και  $F$  ( $m^3/h$ ) η παροχή της τροφοδοσίας). Στα πλαίσια ερευνών έχει διαπιστωθεί ότι αύξηση του ρυθμού τροφοδότησης και συνεπώς μείωση του HRT οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ισχύος λόγω της διατήρησης υψηλής συγκέντρωσης οργανικού φορτίου. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται, όμως, μείωση του ποσοστού απομάκρυνσής του [34]. Επιπλέον, υπερβολική αύξηση του ρυθμού τροφοδότησης μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την αποκόλληση του βιοφίλμ από τα ηλεκτρόδια ανόδου. Αναζητείται, λοιπόν, ο κατάλληλος HRT ούτως ώστε τόσο η πυκνότητα του ρεύματος, όσο και το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου να διατηρούνται σε υψηλές τιμές.

### 3. Είδη τροφοδοσίας

Οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου είναι διατάξεις που κατασκευάστηκαν αρχικά για την επεξεργασία και αξιοποίηση υγρών αποβλήτων που φέρουν οργανικό φορτίο. Σύντομα, βρήκαν εφαρμογή και στην αξιοποίηση αποβλήτων τροφίμων FW (food waste), τα οποία μπορεί να προέρχονται από βιομηχανίες τροφίμων, εστιατόρια, εταιρίες catering ή και από τα νοικοκυριά HFW (household food waste).

Τα HFW αποτελούνται συνήθως από υπολείμματα φρούτων, λαχανικών, μαγειρεμένων φαγητών και χαρτιών κυτταρίνης, ουσίες δηλαδή που είναι ζυμώσιμες και πλούσιες σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια [41]. Τα απόβλητα αυτά μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή αέριων βιοκαυσίμων (μεθανίου, υδρογόνου και HYTHANE) και βιοαιθανόλης μέσω αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρα με βακτήρια σαν καταλύτη, για την παραγωγή λιπασμάτων μέσω κομποστοποίησης, για την παραγωγή ζωοτροφών, την παραγωγή pellets και για την παραγωγή ηλεκτρισμού σε MKK. Η υγειονομική ταφή και η αποτέφρωση τους αποτελούν μεθόδους που δε συνίστανται πλέον, καθώς προκαλούν δευτερογενή ρύπανση.

Στις MKK υπάρχουν διάφορες παράμετροι που αφορούν την τροφοδοσία και επηρεάζουν σημαντικά την αποδοτικότητα τους. Ο βαθμός επεξεργασίας του αποβλήτου είναι σημαντικός γιατί καθορίζει τις τελικές φυσικοχημικές του ιδιότητες, όπως επίσης και την παρουσία στερεών, που είναι ανεπιθύμητα γιατί οι επικαθίσεις τους προκαλούν μείωση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων και δεν επιτρέπουν το σχηματισμό του βιοφίλμ. Επίσης, το απόβλητο πρέπει να είναι πλούσιο σε οργανικό φορτίο, ώστε να επιτευχθούν υψηλά δυναμικά. Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) αποτελούν κι αυτά ένα καλό οργανικό υπόστρωμα και είναι επιθυμητά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Στην παρούσα διπλωματική σαν πρώτη ύλη για την τροφοδοσία των κυψελίδων χρησιμοποιήθηκαν προεπεξεργασμένα ζυμώσιμα οικιακά απόβλητα (Fermentable Household Waste, FHW). Αυτά συλλέγονταν στον Δήμο Χαλανδρίου από 240 νοικοκυριά σε καφέ κάδους στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος Horizon 2020 Waste4think [42]. Σκοπός αυτού του προγράμματος είναι να μελετηθούν και να υλοποιηθούν πιλοτικά λύσεις που θα βελτιστοποιήσουν τη διαχείριση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων με στόχο τη δημιουργία μιας έξυπνης πόλης που θα θέσει τα θεμέλια μιας κυκλικής οικονομίας. Μιλώντας με νούμερα τα αναμενόμενα αποτελέσματα είναι τα εξής:

- Μείωση των παραγόμενων αποβλήτων κατά 8%
- Μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 10%
- Αύξηση της διαλογής των αποβλήτων κατά 20%
- Εξοικονόμηση του κόστους διαχείρισης των αποβλήτων κατά 10%



Τα FHW πριν μεταφερθούν στο ΕΜΠ για τις διάφορες μελέτες τεμαχίζονταν και ξηραίνονταν σε σύστημα ξήρανσης με θέρμανση και υπό μηχανική ανάδευση σε δημοτικό επίπεδο. Το προϊόν αυτής της διεργασίας κατόπιν εξάτμισης του νερού έχει τελικό όγκο μέχρι και 90% μικρότερο του αρχικού και καλείται FORBI (Food Residue Biomass). Το FORBI είναι ένα υψηλής ποιότητας ομογενοποιημένο και ξηρό προϊόν βιομάζας, που έχει βάρος περίπου 25% σε ποσοστό του αρχικού μίγματος αποβλήτων τροφίμων, και που μπορεί να αποθηκευτεί για παρατεταμένες χρονικές περιόδους χωρίς να αλλοιώνονται τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά. Επιπλέον, μέσω της διαδικασίας τη ξήρανσης αφαιρούνται οι διάφορες δυσάρεστες οσμές.

Αφού το FORBI μεταφερόταν στο ΕΜΠ και πριν χρησιμοποιηθεί, κοσκινιζόταν σε ηλεκτρικό κόσκινο (Virto-Cuccolini) κοκκομετρίας 2mm και σε συχνότητα 50 Hz. Το προϊόν που λαμβανόταν από το κοσκίνισμα είτε εκχυλιζόταν και τοποθετούνταν στις κυψελίδες αραιωμένο στην επιθυμητή αναλογία παρουσία ρυθμιστικού, είτε αποτελούσε την πρώτη ύλη για την αναερόβια χώνευση σε μεσόφιλο και θερμόφιλο χωνευτήρα. Κατόπιν, οι εκροές των χωνευτήρων χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία των κυψελίδων στο τρίτο στάδιο των πειραμάτων. Τα χαρακτηριστικά και οι συνθήκες λειτουργίας των χωνευτήρων αναγράφονται παρακάτω:

#### Μεσόφιλος Χωνευτήρας:

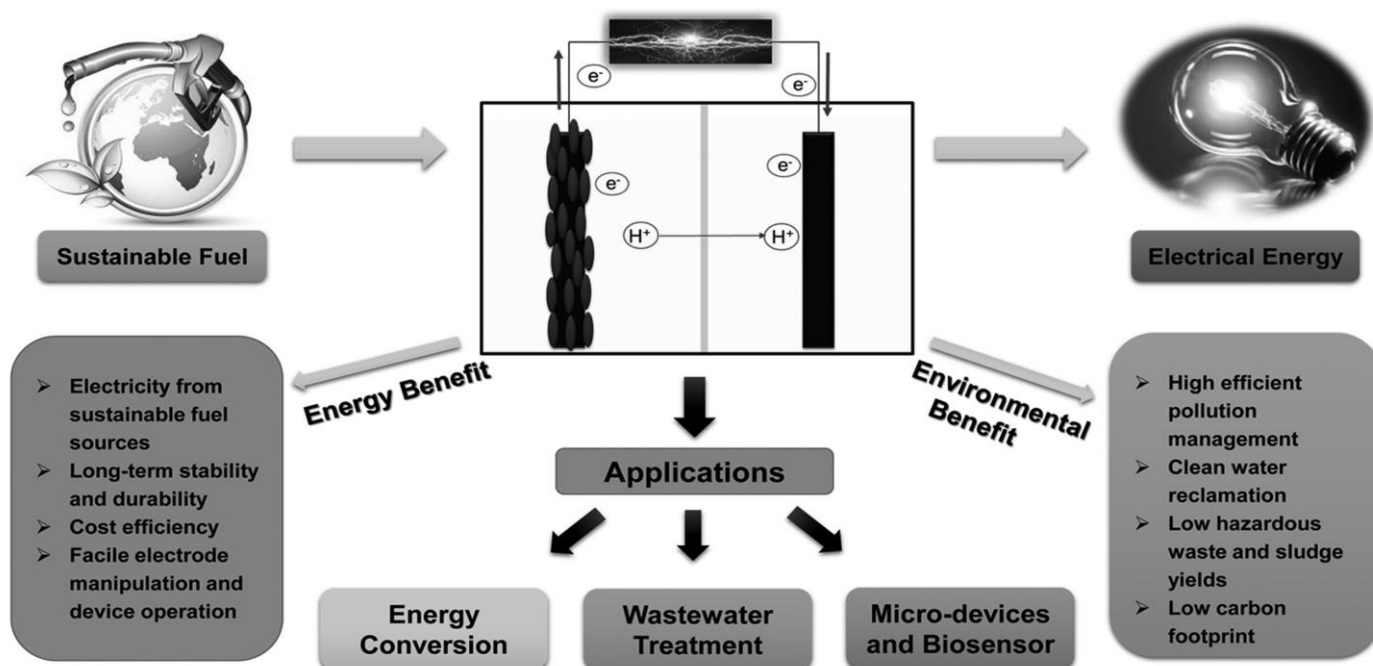
- Διεργασία: αναερόβια χώνευση
- Τροφοδοσία: αιώρημα FORBI (48 γρ. στερεών/L)
- Κύρια προϊόντα: Μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), υδρόθειο ( $\text{HS}$ )
- Όγκος αντιδραστήρα: 4 m<sup>3</sup>
- Θερμοκρασία: 37 °C
- Πίεση: ατμοσφαιρική
- pH: 7
- Ανάδευση: 150 rpm

#### Θερμόφιλος Χωνευτήρας:

- Διεργασία: αναερόβια χώνευση
- Τροφοδοσία: αιώρημα FORBI (15 – 30 γρ. στερεών/L)
- Κύριο προϊόν: Μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ )
- Όγκος αντιδραστήρα: 0,5 m<sup>3</sup>
- Θερμοκρασία: 50 °C
- Πίεση: ατμοσφαιρική
- pH: 6,5 - 7
- Ανάδευση: 150 rpm

## 4. Εφαρμογές & Έρευνα

Γενικά οι ΜΚΚ βρίσκουν πλήθος εφαρμογών σε τρεις κύριες κατηγορίες: α) στην μετατροπή ενέργειας (παραγωγή ηλεκτρισμού, παραγωγή υδρογόνου), β) στην επεξεργασία λυμάτων και γ) στη χρήση σαν βιοαισθητήρες. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι εφαρμογές και τα οφέλη της χρήσης των ΜΚΚ.



Σχήμα 7: Εφαρμογές και οφέλη της χρήσης των ΜΚΚ [26].

### 4.1 Παραγωγή ηλεκτρισμού

Κατά την οξείδωση των μορίων του οργανικού υποστρώματος σε μία ΜΚΚ, τα ηλεκτροχημικά βακτήρια μέσω κατάλληλων μεταβολικών οδών έχουν την ικανότητα να παράγουν άμεσα ηλεκτρική ενέργεια. Ο ρυθμός ανάκτησης των ηλεκτρονίων από τη βιομάζα, ωστόσο, είναι αρκετά χαμηλός, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε περιορισμένη παραγωγή ισχύος [6]. Στόχο, λοιπόν, αποτελεί η μεγιστοποίηση της ενέργειας αυτής, καθώς και η εκμετάλλευσή της για ηλεκτροδότηση συσκευών χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων. Τέτοιες συσκευές είναι: αισθητήρες χαμηλής ισχύος, λάμπες LED, ψηφιακά ρολόγια, ενδοσωματικά εμφυτεύματα (χρήση θρεπτικών του ανθρώπινου σώματος σαν υπόστρωμα) [43-47].

### 4.2 Παραγωγή Υδρογόνου

Με κατάλληλη τροποποίηση των ΜΚΚ είναι δυνατή η παραγωγή υδρογόνου αντί για ηλεκτρική ενέργεια. Εξαιτίας τη τροποποίησης αυτής οι κυψελίδες που προκύπτουν καλούνται Μικροβιακές Κυψελίδες Ηλεκτρόλυσης (ΜΚΗ). Φυσιολογικά, σε μία

ΜΚΚ τα πρωτόνια που προκύπτουν στην άνοδο από το μεταβολισμό του οργανικού υποστρώματος μεταναστεύουν στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με το οξυγόνο προς παραγωγή νερού. Αν όμως στην κάθοδο διακοπεί η παροχή οξυγόνου και παράλληλα επιβληθεί δυναμικό στο σύστημα (αύξηση δυναμικού στην κάθοδο), αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια που μεταναστεύουν στην κάθοδο να αντιδρούν μεταξύ τους προς σχηματισμό υδρογόνου [24, 48]. Το υδρογόνο που παράγεται μπορεί να συλλεχθεί και να αποθηκευτεί για μελλοντική χρήση. Έτσι, οι ΜΚΚ αποτελούν μία ανανεώσιμη πηγή υδρογόνου, που μελλοντικά μπορεί να συμβάλλει στην κάλυψη ενδεχόμενων αναγκών.

### 4.3 Επεξεργασία λυμάτων

Τα αστικά και βιομηχανικά λύματα είναι απόβλητα υψηλού συνήθως οργανικού φορτίου, αποτελώντας ικανοποιητικά υποστρώματα για μία ΜΚΚ. Η εισαγωγή της τεχνολογίας ΜΚΚ στις μονάδες επεξεργασίας αστικού λύματος μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ως αυτόνομη μονάδα, είτε ενσωματώνοντας την στις ήδη υπάρχουσες διατάξεις των βιολογικών καθαρισμών. Ένα σύστημα επεξεργασίας για να χαρακτηριστεί αποδοτικό θα πρέπει να υπάρχει υψηλή λειτουργική βιωσιμότητα και χαμηλό κόστος. Υπό κατάλληλες συνθήκες είναι επιτεύξιμη η μείωση του COD μέχρι και 90%.

Οι ΜΚΚ χρησιμοποιούνται και σε άλλες παρεμφερείς εφαρμογές επεξεργασίας υγρών λυμάτων. Κάποιες από αυτές είναι η απομάκρυνση της αλμυρότητας, των οσμών [49] και κάποιων βαρέων μετάλλων, όπως ο χαλκός, το χρώμιο, το βανάδιο, το κοβάλτιο και ο υδράργυρος, που προκαλούν προβλήματα ρύπανσης στο περιβάλλον [50].

### 4.4 Βιοαισθητήρες

Ως βιοαισθητήρες ορίζονται οι διατάξεις που ενσωματώνουν βακτήρια σε φυσικούς αισθητήρες, ώστε να παραχθεί ένα μετρήσιμο σήμα, ανάλογο της συγκέντρωσης του προς ανάλυση δείγματος [51]. Έτσι, είναι δυνατή η παρακολούθηση και ο έλεγχος του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) ενός λύματος από μία ΜΚΚ χάρη στην αναλογική σχέση οργανικού φορτίου – απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου [52]. Επιπλέον, οι ΜΚΚ υπερτερούν έναντι των υπολοίπων τύπων βιοαισθητήρων BOD λόγω της ακρίβειας και της επαναληψιμότητάς τους, της σταθερότητάς τους και της μακροχρόνιας λειτουργίας τους χωρίς την απαίτηση για συντήρηση [53].

Εκτός από τους αισθητήρες BOD, έχουν προταθεί πολλοί ακόμα βιοαισθητήρες που βασίζουν τη λειτουργία τους στις ΜΚΚ [54]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι βιοαισθητήρες τοξικότητας, οι βιοαισθητήρες ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης μικροβιακών πληθυσμών μολυσμένων υδάτων και η χρήση ΜΚΚ για την

ανίχνευση ζωής. Η τελευταία εφαρμογή έφερε στη δημοσιότητα βακτήρια που αναπνέουν ανιόντα αρσενικού ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ), τα οποία βρέθηκαν σε ανοξικά ιζήματα λιμνών που είναι πλούσιες σε ανθρακικά άλατα [55].

## 4.5 Έρευνα

Τα τελευταία χρόνια οι ΜΚΚ αποτελούν μια πρωτοπόρα τεχνολογία που διαρκώς εξελίσσεται. Η ικανότητά τους να παράγουν ενέργεια χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς σαν καταλύτες τις καθιστούν μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική πηγή ενέργειας για το μέλλον. Η χαμηλή ισχύς ρεύματος που παράγουν, ωστόσο, είναι προβληματική για την ευρεία εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Για το λόγο αυτό έρευνες διεξάγονται συνεχώς τα τελευταία χρόνια πάνω σε διάφορες παραμέτρους της λειτουργίας τους με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσής τους.

Πιο συγκεκριμένα, οι έρευνες αφορούν:

- Το υλικό κατασκευής, τη γεωμετρία και το πλήθος των ηλεκτροδίων,
- Το υλικό κατασκευής και η γεωμετρία των κυψελίδων,
- Την μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων
- Τον αποδέκτη ηλεκτρονίων στην κάθοδο,
- Τα στελέχη και το γένος του μικροοργανισμού,
- Οι συνθήκες λειτουργίας (πίεση, θερμοκρασία, pH, αερισμός, αγωγιμότητα, ανάδευση, υδραυλικός χρόνος παραμονής)

## **B. Πειραματικό Μέρος**

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στον εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε και στις μεθόδους που ακολουθήθηκαν κατά την εκπόνηση των πειραματικών αναλύσεων.

### **1. Οργανολογία και Αναλυτικές Μέθοδοι**

#### **1.1 Καταγραφή Δυναμικού**

Η παρακολούθηση και καταγραφή των δυναμικών των κυψελίδων ( $U_{cell}$ ) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια συστήματος ανάκτησης δεδομένων (Advantech ADAM 4019+) με συχνότητα μέτρησης ανά 50 sec. Οι τιμές αποθηκεύονταν και προβάλλονταν συνεχώς σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

#### **1.2 Μέτρηση εξωτερικών αντιστάσεων**

Οι εξωτερικές αντιστάσεις των κυψελίδων μετρούνταν με πολύμετρο ακριβείας (Mastech, MY 61).

#### **1.3 Μέτρηση pH**

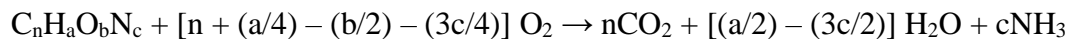
Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε βαθμονομημένο ηλεκτρονικό pH-μετρο (WTW INOLAB PH720), το ηλεκτρόδιο του οποίου εμβαπτιζόταν σε μερικά mL δείγματος.

#### **1.4 Μέτρηση αγωγιμότητας και θερμοκρασίας**

Οι μετρήσεις αγωγιμότητας και θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού αγωγιμομέτρου (WTW INOLAB COND1) με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του σε μερικά mL δείγματος.

#### **1.5 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου - ΧΑΟ (COD)**

Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου σε ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών ενός δείγματος. Έτσι, για οργανικά δείγματα της μορφής  $C_nH_aO_bN_c$  τα προϊόντα της οξείδωσης που προκύπτουν είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό και η αμμωνία σε περίπτωση που το δείγμα περιέχει άζωτο. Η αντίδραση αυτή φαίνεται αναλυτικά στην παρακάτω εξίσωση:

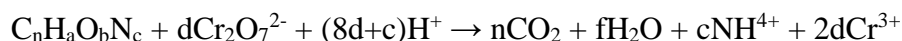


Το οξειδωτικό μέσο που προτιμάται συνήθως είναι το διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ), καθώς παρουσιάζει υψηλή οξειδωτική ικανότητα, εφαρμόζεται σε ευρεία ποικιλία δειγμάτων και η πειραματική διαδικασία είναι σχετικά απλή.

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

Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός δείγματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ) με θέρμανση  $148\text{ }^\circ C$  σε ειδικό φούρνο HACH COD REACTOR σε ισχυρά όξινες συνθήκες (πυκνό  $H_2SO_4$ ) και παρουσία καταλύτη ( $AgSO_4$ ). Για να αποφευχθεί η δέσμευση των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα, που συνήθως υπάρχουν στα διάφορα απόβλητα, λαμβάνει χώρα προσθήκη ιόντων υδραργύρου ( $HgSO_4$ ), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ανιόντα αλογόνων, σχηματίζοντας ίζημα.

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



Όπου  $d = (2n/3) + (a/6) - (b/3) - (c/2)$  και  $f = (a + 8d - 3c)/2$

Σε περίπτωση που το οργανικό φορτίο δεν περιέχει άζωτο η τελευταία σχέση παίρνει την παρακάτω απλοποιημένη μορφή:



Όπου  $c = (2n/3) + (a/6) - (b/3)$

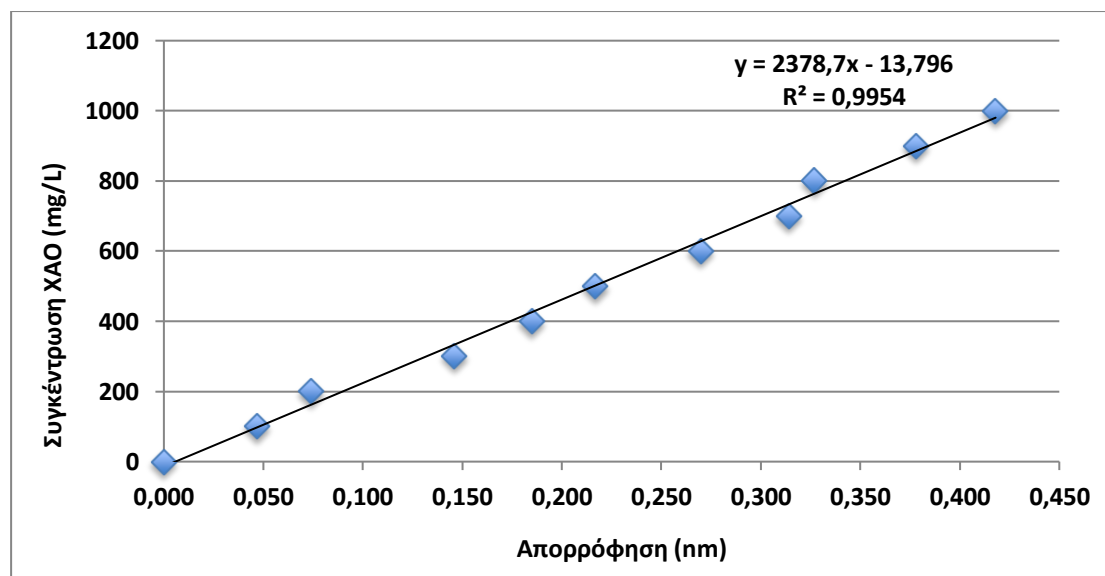
Για τον προσδιορισμό του ΧΑΟ έχουν αναπτυχθεί τρεις μέθοδοι: i) η μέθοδος ανοικτής επαναρροής με τιτλοδότηση, ii) η μέθοδος κλειστής επαναρροής με τιτλοδότηση και iii) η μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση. Από τις προαναφερθείσες στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση για τον υπολογισμό του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (dCOD), όπως αυτή περιγράφεται αναλυτικά στο

εγχειρίδιο «Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater» [56] (Μέθοδος 5220D).

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη φωτομέτρηση των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$ , που προκύπτουν από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων από το  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Για τη φωτομέτρηση χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό φωτόμετρο τύπου HACH DR 6000 και το μήκος κύματος ήταν 600 nm. Όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού ΧΑΟ γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού διαλυτού ΧΑΟ (KHP). Για κάθε διαφορετική παρτίδα διαλύματος διχρωμικού καλίου που παρασκευάστηκε κατά την πάροδο των πειραμάτων απαιτήθηκε κατασκευή νέας καμπύλης.

Οι εξισώσεις των πρότυπων καμπυλών είναι της μορφής:  $y = a \cdot x + b$ ,  
όπου  $y$ : η συγκέντρωση του ΧΑΟ σε mg/L  
και  $x$ : η ένδειξη του φωτόμετρου σε nm

Μία από τις καμπύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτή του παρακάτω σχήματος:



Σχήμα 8: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης.

#### Διαδικασίες:

Για την κατασκευή του δείγματος προς φωτομέτρηση τοποθετούνταν σε φιαλίδια κατά σειρά: 2,8 mL καταλύτη θειϊκού οξέος, 1,2 mL διαλύματος  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  και 2 mL από το οργανικό δείγμα αραιωμένο ή μη. Για τα δείγματα που προέρχονταν από τις εκροές των αντιδραστήρων γινόταν αραιώση 1/20, ενώ για τα δείγματα που προέρχονταν από τις κυψελίδες γινόταν συνήθως αραιώση 1/1 ή καθόλου αραιώση. Οι αραιώσεις έγιναν προκειμένου οι τιμές που μετρήθηκαν να βρίσκονται εντός των ορίων της καμπύλης

βαθμονόμησης. Για την κατασκευή του τυφλού δείγματος 'Blank' γινόταν προσθήκη 2 mL απιονισμένου νερού αντί για το οργανικό δείγμα. Τα τελικά δείγματα θερμαίνονταν σε φούρνο στους 148 °C για 2 h και στη συνέχεια, αφού κρύωναν, ακολουθούσε φωτομέτρηση στα 600 nm. Η ένδειξη απορρόφησης του φωτομέτρου αναγόταν τελικά σε συγκέντρωση με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης.

Για την κατασκευή του πρότυπου διαλύματος KHP (Potassium hydrogen phthalate) 850 mg αυτού, αφού είχε προξηρανθεί για 2 h στους 120 °C αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι το 1L. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Γενικά, απαιτούνται το λιγότερο πέντε πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης από το διάλυμα KHP με COD από 20 έως 900 mg O<sub>2</sub>/L.

## 1.6 Προσδιορισμός Πτητικών Λιπαρών Οξέων (VFAs)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (όπως τα οξικά, τα προπιονικά, τα βουτυρικά και ισοβουτυρικά, τα βαλερικά και ισο-βαλερικά) είναι ενδιάμεσες ενώσεις που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξεογέννεσης και έχουν αλυσίδα με έξι ή λιγότερα άτομα άνθρακα. Η μέτρηση τους είναι ένας δείκτης της ευστάθειας της διεργασίας, αφού η συσσώρευση των ενώσεων αυτών μέσα στον αντιδραστήρα μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της τιμής του pH.

Η μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο SHIMADZU GC-2010 plus με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού. Το δείγματα οδηγούνταν στο χρωματογράφο, όπου 10 μL εγχέονταν με ειδική μικροσύριγγα. Η στήλη διαχωρισμού ήταν τριχοειδής (Agilent Technologies HP-FFAP, 30 m μήκος x 0,53 mm εσωτερική διάμετρος x 1 μm φιλμ) και ο αυτόματος δειγματολήπτης ήταν του τύπου SHIMADZU AOC-20s). Η αρχική θερμοκρασία του θαλάμου της στήλης ήταν 105 °C. Στη συνέχεια, ο θάλαμος θερμαινόταν έως τους 160 °C με ρυθμό 15 °C/min και έπειτα ως τους 225 °C με ρυθμό 20 °C/min, θερμοκρασία που διατηρούσε για 3 min. Το φέρον αέριο ήταν το Ήλιο με παροχή 30 mL/min και η θερμοκρασία του ανιχνευτή ήταν σταθερή στους 230°C. Από τη διαδικασία αυτή προέκυπτε το χρωματογράφημα που αντιστοιχούσε στο δείγμα και τέλος, με τη χρήση πρότυπων καμπυλών, πραγματοποιούνταν ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων του δείγματος.

Για την προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά, το δείγμα που είχε ληφθεί από τις κυψελίδες διηθούταν. Κατόπιν, 1 mL του διηθήματος μαζί με 30 μL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% v/v αναδεύονταν για να διαχωριστούν τα σχηματιζόμενα θεϊκά ιζήματα και το μίγμα μεταφερόταν με μικροσύριγγα σε ειδικό φιαλίδιο (septum vials), το οποίο εισαγόταν τελικά στον υποδοχέα του χρωματογράφου.



## 1.7 Προσδιορισμός Ολικών και Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS και VSS)

Ως ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Soluble Solids, TSS) ορίζονται τα μη διηθούμενα στερεά που παραμένουν στον ηθμό κατόπιν ξήρανσής τους στους 103 – 105 °C μέχρι σταθερού βάρους. Είναι η κύρια αιτία της θολερότητας των αποβλήτων και αποτελούνται κυρίως από μικροοργανισμούς και αδρανή υλικά αντιδραστήρων, όταν αυτοί βρίσκονται υπό ανάδευση.

Ως πτητικά αιωρούμενα στερεά (Volatile Soluble Solids, VSS) ορίζεται το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών που πτητικοποιείται στους 550 °C και αποτελούν χαρακτηριστικό μέτρο της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στις κυψελίδες ή στους αντιδραστήρες.

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις μεθόδους 2540D και 2540E, αντίστοιχα, όπως περιγράφονται στο εγχειρίδιο «Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater» [56].

Πιο αναλυτικά, για τον υπολογισμό των TSS 10 mL καλώς αναμειγμένου δείγματος από τις κυψελίδες ή από τους αντιδραστήρες διηθούταν σε προζυγισμένο και προξηραμένο (550 °C, 15 min) ηθμό ιών υάλου. Στη συνέχεια, ο ηθμός με το υλικό που είχε κατακρατηθεί οδηγούταν σε φούρνο θερμοκρασίας 103 – 105 °C, όπου και παρέμενε για αρκετές ώρες μέχρι σταθεροποίησης του βάρους. Τέλος, αφού το δείγμα επανερχόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζυγίζόταν και η μετρούμενη διαφορά βάρους αντιστοιχούσε στα ολικά αιωρούμενα στερεά. Η σχέση για τον υπολογισμό των TSS σε g/L δίνεται παρακάτω:

$$TSS \left( \frac{g}{L} \right) = 1000 \times \frac{W_{1050C} - W_{\eta\theta\mu\acute{o}\upsilon}}{V}$$

Όπου  $W_{1050C}$ : 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 και  $V$ : ο όγκος του δείγματος (σε mL).

Για τον υπολογισμό των VSS, ο ηθμός που είχε ζυγιστεί προηγουμένως οδηγούταν στον κλίβανο στους 550 °C, όπου και παρέμενε για περίπου 20 min. Αφού ο ηθμός επανερχόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ζυγίζόταν ξανά και η διαφορά βάρους αντιστοιχούσε στα πτητικά αιωρούμενα στερεά. Η σχέση για τον υπολογισμό των VSS σε g/L δίνεται παρακάτω:

$$VSS \left( \frac{g}{L} \right) = 1000 \times \frac{W_{5500C} - W_{1050C}}{V}$$

Όπου  $W_{5500C}$ : το βάρος του ηθμού και του καταλοίπου μετά την καύση (σε mg).

## 1.8 Προσδιορισμός αμμωνιακών

Το ολικό άζωτο (TN), το οποίο περιέχεται σε ένα απόβλητο, κατανέμεται σε οργανικό και σε ανόργανο. Στο οργανικό άζωτο ανήκει η ουρία ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) και το άζωτο των πρωτεϊνών. Στο ανόργανο άζωτο ανήκει η αμμωνία στην αέρια μορφή ( $\text{NH}_3$ ) ή στην ιοντική της μορφή ( $\text{NH}_4^+$ ) που καλούνται και αμμωνιακό άζωτο. Η κατανομή της αμμωνίας και των αμμωνιακών ιόντων στα υγρά απόβλητα εξαρτάται συνήθως από το pH. Σε απόβλητα με χαμηλό pH κυριαρχεί το άζωτο με τη μορφή των αμμωνιακών ιόντων ( $\text{NH}_4^+$ ), ενώ σε υψηλότερες τιμές pH κυριαρχεί η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ). Το αμμωνιακό και το οργανικό άζωτο μαζί αποτελούν το άζωτο Kjeldahl (TKN).

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής προσδιορίστηκε μόνο το αμμωνιακό άζωτο με τη μέθοδο  $\text{NH}_3 - \text{N}$  ASP με τη βοήθεια της συσκευής απόσταξης Kjelflex K-360 της εταιρίας BUCHI. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε φλάσκες των 300 mL. Σαν πρότυπο δείγμα χρησιμοποιήθηκε  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 g/L) και χρειάστηκαν ακόμα διαλύματα  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , που λειτουργεί σαν παγίδα  $\text{NH}_4$  σε pH 4,65, και  $\text{NaOH}$  (320 g/L). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αναλυτικά η εξής:

### Παρασκευές διαλυμάτων:

- Για το διάλυμα  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ζυγίστηκαν αρχικά 20 g αυτού και 3 g  $\text{KCl}$  και αναδεύτηκαν σε 1 L απιονισμένου νερού. Έπειτα, προστέθηκε  $\text{NaOH}$  (0,1 M) στάγδην μέχρι το pH να πάρει την επιθυμητή τιμή. Η αγωγιμότητα του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε δεν έπρεπε να ξεπερνάει τα 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- 320 g  $\text{NaOH}$  διαλύθηκαν σε 1 L απιονισμένο νερό και αναδεύτηκαν για 45 min και τοποθετήθηκε σε ψυχρόλουτρο.

Τα δύο διαλύματα τοποθετήθηκαν τελικά στα αντίστοιχα δοχεία της συσκευής απόσταξης.

### Πειραματική διαδικασία:

Από τα προς ανάλυση δείγματα των κυψελίδων ή των αντιδραστήρων, αφού διηθήθηκαν, λήφθηκαν 10 mL και αραιώθηκαν μέχρι τελικό όγκο 50 mL. Για το τυφλό (blank) χρησιμοποιήθηκαν 50 mL απιονισμένο νερό, ενώ για το πρότυπο (standard) 95 mL απιονισμένο νερό και 5 mL  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 g/L). Η συσκευή απόσταξης ενεργοποιήθηκε και κατόπιν σταθεροποίησης του ρολογιού τοποθετήθηκε μια άδεια φλάσκα στο unit της απόσταξης και μια κωνική φιάλη, οι οποίες παρέμεναν εκεί μέχρι την ολοκλήρωση του cleaning. Πραγματοποιήθηκε το preheating και αφού άδειασε η κωνική ακολούθησε priming και cleaning. Η φλάσκα αφαιρέθηκε, τοποθετήθηκε το πρώτο δείγμα (blank) και επιλέχθηκε η επιθυμητή μέθοδος. Μετά το πέρας κάθε απόσταξης γινόταν αντικατάσταση της κωνικής του δείγματος με αυτήν του cleaning διατηρώντας την ίδια φλάσκα στη συσκευή. Αφού αυτή είχε καθαριστεί, αφαιρέθηκε και στη θέση της τοποθετήθηκε η φλάσκα με το επόμενο δείγμα. Τέλος, όταν όλα τα δείγματα ήταν

έτοιμα ακολουθούσε τιτλοδότηση με  $H_2SO_4$  0,01M και δείκτη Bromocresol Green/Methyl Red, mixed indicator solution.

Για τον υπολογισμό της ανάκτησης (recovery) χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$recovery = \frac{[mL(H_2SO_4_{sample}) - mL(H_2SO_4_{blank})] \times N_{H_2SO_4} \times Ar_N}{mL(standard)} \times 1000 \left(\frac{mg}{L}\right)$$

και η ποσότητα των αμμωνιακών από την εξίσωση:

$$NH_3 - N = \frac{[mL(H_2SO_4_{sample}) - mL(H_2SO_4_{blank})] \times N_{H_2SO_4} \times Ar_N}{recovery} \times 1000 \left(\frac{mg}{L}\right)$$

Όπου:  $N_{H_2SO_4} = 0,0195$  και  $Ar_N = 14,007$

## 1.9 Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (CE)

Ως απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (Coulombic Efficiency, CE) ορίζεται ο λόγος του πραγματικού φορτίου που μεταφέρθηκε από το υπόστρωμα στην άνοδο, προς το μέγιστο δυνατό φορτίο που θα μεταφερόταν, αν όλο το υπόστρωμα που απομακρύνθηκε από το κελί χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή ρεύματος [24]. Το CE είναι αδιάστατο και ο υπολογισμός του σε όλες τις περιπτώσεις βασίστηκε σε μετρήσεις διαλυτού COD.

Ο υπολογισμός του για συνθήκες διαλείποντος έργου και διάρκεια λειτουργίας  $t_b$  δίνεται από την παρακάτω σχέση:

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

Όπου M το μοριακό βάρος του οξυγόνου (=32), I η ένταση του ρεύματος (C/h), F η σταθερά Faraday (=96485 C/mol), b ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά mole οξυγόνου (=4), V ο όγκος του ανοδικού διαλύματος (L),  $\Delta COD$  το αρχικό μείον το τελικό COD του ανοδικού διαλύματος (mg COD/L).

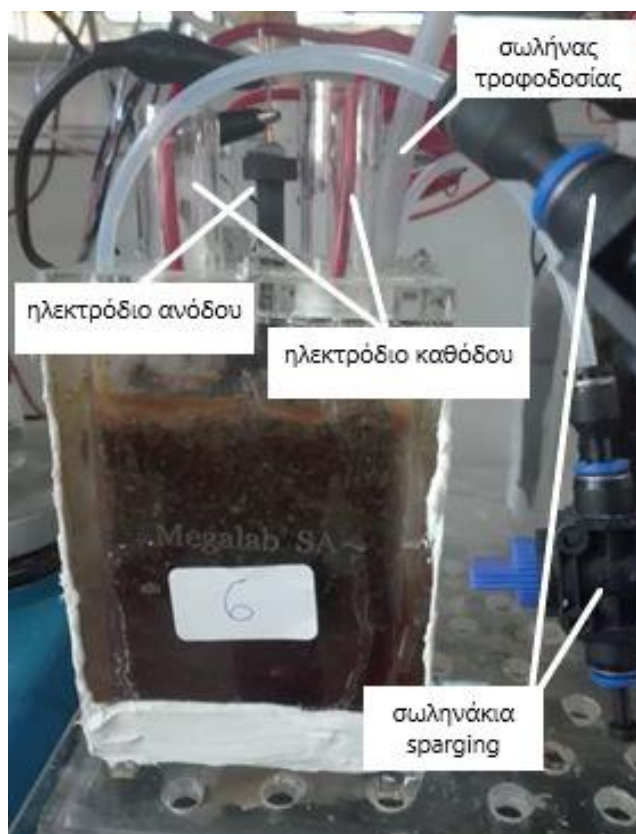
Αντίστοιχα, για συνθήκες συνεχούς λειτουργίας προκύπτει η σχέση:

$$CE = \frac{M I}{F b q \Delta COD}$$

Όπου q η ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας (L/h).

## 2. MKK ενός θαλάμου

Για τις κυψελίδες ενός θαλάμου πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις κύκλοι πειραμάτων. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν το είδος της τροφοδοσίας, οι συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων (λειτουργία συνεχούς και διαλείποντος έργου) και η συνδεσμολογία τους. Οι κυψελίδες ενός θαλάμου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στο πλήθος 4 και μία από αυτές φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1: MKK ενός θαλάμου.

### 2.1 Πειραματική διάταξη

Οι MKK ενός θαλάμου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατασκευασμένες από plexiglass και είχαν σχήμα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο (μήκος 8 cm, πλάτος 8 cm, ύψος 12 cm εκ του οποίου το ενεργό ύψος είναι 9 cm). Έτσι προκύπτει ότι ο συνολικός τους όγκος είναι 576 mL και περίπου το 70% αυτού είναι πληρωμένο με κόκκους γραφίτη (διάμετρος κόκκων από 1,5 έως 5 mm, ειδική επιφάνεια από 817 έως 2720 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), όπως φαίνεται και στην εικόνα. Ο ενεργός όγκος που προκύπτει αν αφαιρεθεί το πληρωτικό υλικό και το κενό στο άνω μέρος της κυψελίδας είναι περίπου 120 mL. Εντός του πληρωτικού υλικού είναι εμβαπτισμένη μία ράβδος γραφίτη, η οποία μαζί με το πληρωτικό υλικό αποτελούν την άνοδο του κελιού. Στην οροφή του κελιού εμφανίζονται τέσσερις οπές διαμέτρου 2 cm από τις οποίες διέρχονταν κύλινδροι (ύψους 17 cm και διαμέτρου 2 cm) εντός του κελιού και παράλληλα στα πλευρικά του

τοιχώματα. Οι κύλινδροι αυτοί έφεραν ομοιόμορφα κατανεμημένες οπές (διαμέτρου 0,2 cm, περίπου 1300 ανά σωλήνα) για να επιτυγχάνεται ικανοποιητική επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, αποτελώντας έτσι την κάθοδο του κελιού. Για την ανταλλαγή των πρωτονίων μεταξύ ανόδου και καθόδου παρεμβαλλόταν ύφασμα GORE-TEX<sup>®</sup>, το οποίο ήταν κατασκευασμένο από στρώσεις πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE), ένα ανθεκτικό και αδιάβροχο υλικό με πολλούς μικροσκοπικούς πόρους (πάνω από  $9 \times 10^9$  ανά ίντσα). Αυτό ήταν προσκολλημένο στους κυλίνδρους της καθόδου με ηλεκτροαγώγιμη πάστα διοξειδίου του μαγγανίου ( $MnO_2$ ) που κατασκευάστηκε και εφαρμόστηκε σύμφωνα με τους Zhuang et al. (2009) [57]. Η επικάλυψη αυτή επιτρέπει τη διέλευση των πρωτονίων, αλλά όχι του νερού ή οποιασδήποτε άλλης ουσίας. Για τις επί μέρους συνδέσεις της ράβδου γραφίτη με τα ηλεκτρόδια καθόδου χρησιμοποιήθηκαν σύρματα χαλκού, ενώ επίσης το κύκλωμα έκλεινε με κουτί μεταβλητής αντίστασης ρυθμισμένο στα 100 Ω.

Η τροφοδοσία και η εκροή της κυψελίδας πραγματοποιούνταν από σωληνάκια διαμέτρου 0,6 cm ενσωματωμένα στα τοιχώματα της οροφής και του πυθμένα αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, το σωληνάκι του πυθμένα είχε ύψος τέτοιο, ώστε να ξεπερνάει το ύψος του πληρωτικού υλικού και έτσι η κυψελίδα να αδειάζει μέσω υπερχειλίσης όταν ξεπερνιέται το ύψος αυτό. Από την οροφή διερχόταν επίσης άλλο ένα όμοιο σωληνάκι στο εσωτερικό του κελιού για τη δειγματοληψία. Τέλος, από την οροφή διέρχονταν άλλα δύο μικρότερα σωληνάκια διαμέτρου 0,3 cm που εξυπηρετούσαν τη διέλευση αδρανούς αερίου ( $Ar$ ) για την απομάκρυνση του οξυγόνου που πιθανώς να είχε εισέλθει στην κυψελίδα κατά την τροφοδοσία (sparging).

Οι συνθήκες θερμοκρασίας του χώρου ήταν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων (27 – 30 °C) και επιτυγχάνονταν με τη χρήση κλιματισμού.

## **2.2 Τροφοδοσία με ρυθμιστικό διάλυμα και προεπεξεργασμένο οικιακό απόβλητο (Forbi)**

Κατά την έναρξη των πειραματικών μετρήσεων οι MKK ενός θαλάμου ήταν ήδη εγκλιματισμένες. Οι δύο εξ αυτών λειτουργούσαν σε συνθήκες διαλείποντος έργου, ενώ οι άλλες δύο σε συνθήκες συνεχούς έργου. Στη συνέχεια, τέθηκαν όλες σε συνεχή λειτουργία και κατόπιν όλες σε batch λειτουργία. Κατά τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας μελετήθηκε και η συνδεσμολογία των κυψελίδων. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις η τροφοδοσία αποτελούταν από προεπεξεργασμένο οικιακό απόβλητο (Forbi) ως πηγή άνθρακα και από ρυθμιστικό διάλυμα για τον έλεγχο του pH και της αγωγιμότητας.

Το διάλυμα τροφοδοσίας έπρεπε να περιέχει 1,6 g COD/L, το pH του να κυμαίνεται κοντά στο 7,5 και η αγωγιμότητά του κοντά στα 9,5 mS/cm. Για το λόγο αυτό το Forbi κοσκινιζόταν, εκχυλιζόταν με απιονισμένο νερό και το υγρό φιλτραριζόταν με πάνινο

ύφασμα. Ύστερα, μετρούταν το COD, το pH και η αγωγιμότητά του. Το εκχύλισμα του Forbi που προέκυπτε είχε περίπου τα εξής χαρακτηριστικά: 3 - 3,5 g COD/L, pH  $\approx$  5,3 και αγωγιμότητα  $\approx$  380  $\mu$ S/cm. Κατόπιν, το εκχύλισμα αραιωνόταν καταλλήλως με το ρυθμιστικό διάλυμα, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση COD. Για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος αναμιγνύονταν 3,668 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 3,4472 g/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,16 g/L KCl, και 3,16 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε απιονισμένο νερό.

Η τροφοδότηση των κυψελίδων με το τελικό διάλυμα γινόταν με τη βοήθεια αντλίας κατά την περίοδο συνεχούς λειτουργίας και μέσω σύριγγας κατά τη διάρκεια της batch λειτουργίας.

### 2.2.1 Συνεχής Λειτουργία

Παρότι οι δύο εκ των τεσσάρων κυψελίδων λειτουργούσαν ήδη σε συνεχείς συνθήκες κατά την έναρξη των πειραμάτων, η συνεχής λειτουργία τους μελετήθηκε πρακτικά κατά το διάστημα όπου όλες οι κυψελίδες ήταν σε συνεχή ροή. Οι αντλίες ρυθμίστηκαν στην ελάχιστη δυνατή παροχή (0,8 mL/min). Εξαιτίας του διαφορετικού διαθέσιμου όγκου της κάθε κυψελίδας ήταν διαφορετικοί και οι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής τους (HRT). Ακόμα, για κυψελίδες ίδιου διαθέσιμου όγκου προέκυψαν διαφορετικοί χρόνοι παραμονής ενδεχομένως εξαιτίας του εύρους της κοκκομετρίας του πληρωτικού υλικού. Πιο αναλυτικά οι HRT των κυψελίδων αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4: Υδραυλικοί χρόνοι παραμονής των κυψελίδων.

| Αριθμός Κυψελίδας | Διαθέσιμος Όγκος Κυψελίδας (mL) | HRT (h) |
|-------------------|---------------------------------|---------|
| 1                 | 140                             | 3,9     |
| 2                 | 90                              | 1,9     |
| 3                 | 110                             | 2,0     |
| 4                 | 140                             | 2,9     |

Το διάλυμα της τροφοδοσίας φυλασσόταν καθ' όλη τη διάρκεια της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων σε ένα μεγάλο δοχείο εντός ψυγείου (4 °C), απ' όπου αντλούταν.

### 2.2.2 Λειτουργία Διαλείποντος Έργου (Batch)

Η λειτουργία διαλείποντος έργου των κυψελίδων μελετήθηκε αρχικά με τροφοδοσία από ρυθμιστικό διάλυμα και προεπεξεργασμένο οικιακό απόβλητο (Forbi), ενώ στην τελευταία φάση των πειραμάτων αντικαταστάθηκε με υγρό από την εκροή των αντιδραστών χώνευσης, όπως θα αναφερθεί αναλυτικά σε επόμενη παράγραφο. Σε όλες τις περιπτώσεις batch λειτουργίας η τροφοδοσία και το άδειασμα των κυψελίδων

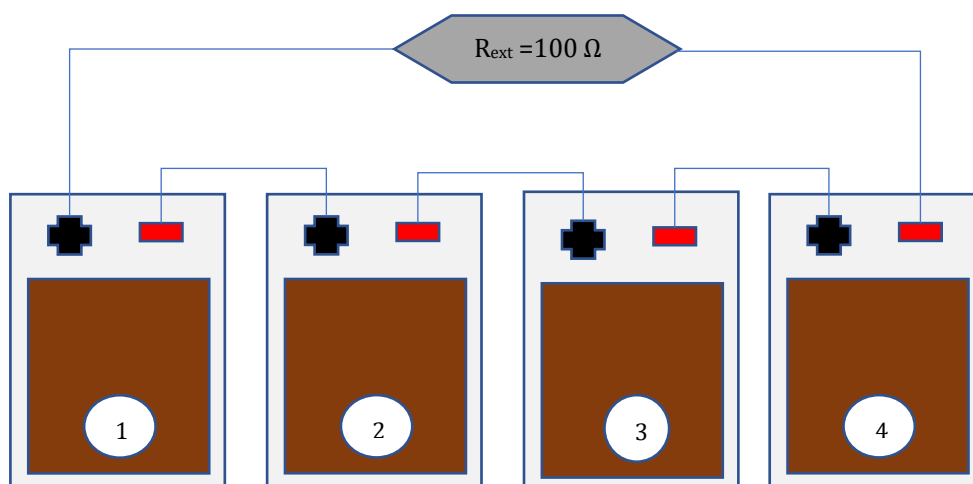
γινόνταν με τη βοήθεια σύριγγας από τα σωληνάκια τροφοδοσίας που διέρχονταν από την οροφή τους. Σηματοδότη για νέα τροφοδότηση αποτελούσε η σημαντική μείωση του δυναμικού του κελιού σε τιμές κοντά στο μηδέν. Σε περίπτωση πτώσης της στάθμης του υγρού λόγω εξάτμισης εντός των κυψελίδων, ο όγκος που είχε χαθεί αναπληρωνόταν με απιονισμένο νερό και ακολουθούσε sparging.

## 2.3 Μελέτη σύνδεσης των κελιών

Η μελέτη σύνδεσης των κυψελίδων πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας τους. Αρχικά τα κελιά συνδέθηκαν μεταξύ τους σε σειρά και κατόπιν παράλληλα. Και στις δύο περιπτώσεις αφαιρέθηκαν οι εξωτερικές αντιστάσεις της κάθε κυψελίδας και εφαρμόστηκε μία εξωτερική αντίσταση ( $100 \Omega$ ) σε όλη τη συστοιχία.

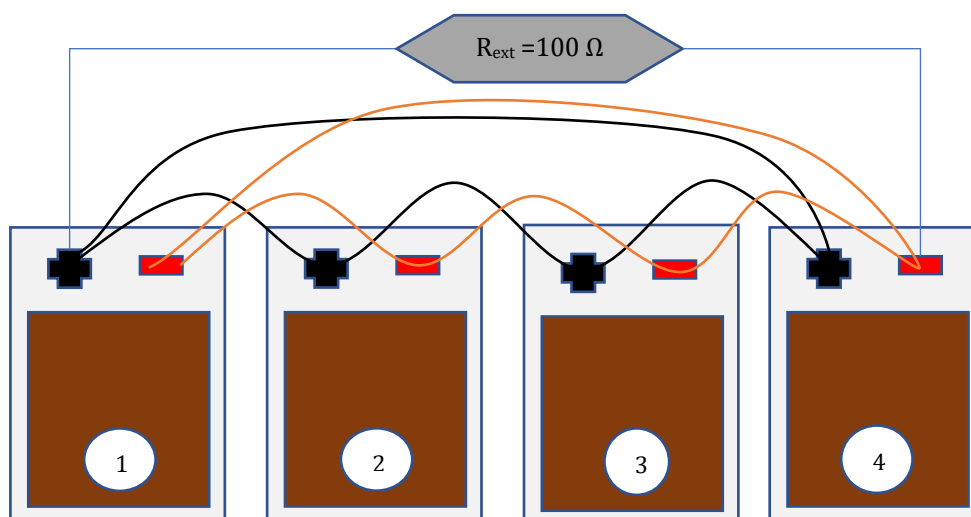
### 2.3.1 Σύνδεση σε σειρά

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης συνδεσμολογίας η άνοδος κάθε κυψελίδας συνδέθηκε με την κάθοδο της διπλανής της, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Το κύκλωμα της συστοιχίας έκλεισε με εξωτερική αντίσταση ίση με  $100 \Omega$ . Το δυναμικό καταγράφηκε τόσο για τη συστοιχία, όσο και για κάθε ξεχωριστή κυψελίδα.



### 2.3.2 Παράλληλη σύνδεση

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης συνδεσμολογίας η άνοδος και η κάθοδος κάθε κυψελίδας συνδέθηκαν με την άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα της διπλανής της, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Το κύκλωμα της συστοιχίας έκλεισε με εξωτερική αντίσταση ίση με 100 Ω. Το δυναμικό καταγράφηκε τόσο για τη συστοιχία, όσο και για κάθε ξεχωριστή κυψελίδα, όπως ακριβώς και στη σύνδεση σε σειρά.



### 2.4 Τροφοδοσία από τον μεσόφιλο και τον θερμόφιλο αντιδραστήρα του εργαστηρίου

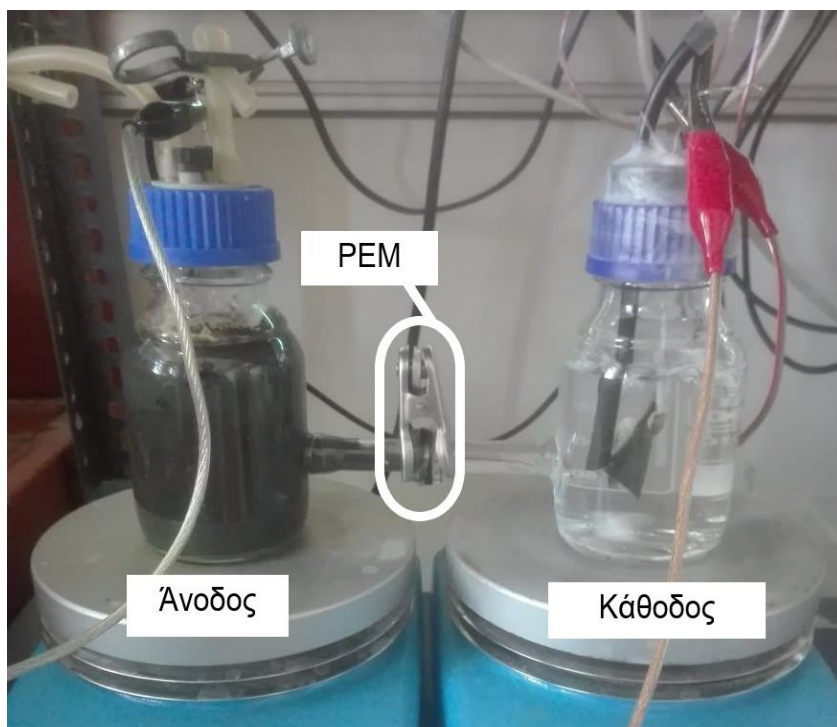
Ως εναλλακτική τροφοδοσία για τη μελέτη λειτουργίας των MKK χρησιμοποιήθηκαν οι εκροές των αναερόβιων χωνευτήρων που αναφέρονται στο θεωρητικό μέρος. Πιο συγκεκριμένα δύο κυψελίδες τροφοδοτήθηκαν με την εκροή του μεσόφιλου αντιδραστήρα και δύο με την εκροή του θερμόφιλου αντιδραστήρα.

Από την εκροή του κάθε αντιδραστήρα λαμβάνονταν κατάλληλοι όγκοι δειγμάτων (300 mL περίπου) για αναλύσεις και τροφοδοσία των MKK. Τα δείγματα αυτά πρώτα διέρχονταν από φίλτρο πορώδους 5μm για την απομάκρυνση των στερεών και κατόπιν μετρούταν το pH, η αγωγιμότητα, το ολικό και διαλυτό COD, τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά, τα πτητικά λιπαρά οξέα και τα αμμωνιακά τους. Τέλος, εισάγονταν αυτούσια στις κυψελίδες, χωρίς την προσθήκη κάποιου ρυθμιστικού μέσου, με τη βοήθεια σύριγγας.



### 3. MKK δύο θαλάμων (τύπου H)

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής συναρμολογήθηκε μία MKK δύο θαλάμων και μελετήθηκε ο εγκλιματισμός και η λειτουργία της. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2: MKK δύο θαλάμων.

#### 3.1 Πειραματική διάταξη

Η MKK δύο θαλάμων αποτελείται από δύο κυλινδρικές γυάλινες φιάλες όγκου 250 mL συνδεδεμένες μεταξύ τους με γυάλινο σωλήνα (κυψελίδα τύπου H). Η μία γυάλινη φιάλη λειτουργεί σαν άνοδος, ενώ η άλλη σαν κάθοδος. Τα διαλύματα της ανόδου και της καθόδου διαχωρίζονται στο σημείο επαφής των δοχείων μέσω μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane - PEM) (Nafion® 117, DuPont), η οποία συγκρατείται με συνδετήρα στο μέσον του σωλήνα (Εικόνα 2). Η PEM πριν την τοποθέτησή της στη διάταξη, είχε υποστεί επεξεργασία με βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0,1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στους 80 °C για 1 h, πλύση με απιονισμένο νερό, βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για μισή ώρα, πλύση με απιονισμένο νερό και φύλαξη σε αυτό μέχρι τη χρήση της.

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου κατασκευάστηκε από χαρτί άνθρακα (carbon paper) (10 % κ.β. αδιάβροχο, E-Tek) κολλημένο σε σύρμα χαλκού με χρήση εποξικής ρητίνης που περιείχε άργυρο (RS, No 186-3616) και το σύρμα τοποθετήθηκε μέσα σε σωληνάκι κατασκευασμένο από FEP (fluorinated ethylene propylene) διαμέτρου 0,8 mm, έτσι ώστε να μην έρθει το σύρμα χαλκού σε επαφή με το ανοδικό διάλυμα και οξειδωθεί.

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου κατασκευάστηκε από ύφασμα άνθρακα (paper cloth) επικαλυμμένο με καταλύτη πλατίνας, Pt (E-Tek, 0,5 mg/cm<sup>2</sup>) στη μία του πλευρά, το οποίο κολλήθηκε σε σύρμα χαλκού και ντύθηκε από το σωληνάκι FEP με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως και για την άνοδο. Οι διαστάσεις και των δύο ηλεκτροδίων ήταν 2,5 cm x 4 cm και έτσι η συνολική τους επιφάνεια που προκύπτει είναι 20 cm<sup>2</sup>. Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέθηκαν με κουτί αντιστάσεων (RS, No. 211-159) με εξωτερική φόρτιση 1000 Ω.

Επίσης, επειδή ο εγκλιματισμός της κυψελίδας έπρεπε να πραγματοποιείται σε συνθήκες συνεχούς ανάδευσης, οι δύο φιάλες τοποθετήθηκαν πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2. Η θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν ρυθμισμένη στους 27 - 30 °C με τη χρήση κλιματιστικού. Η φιάλη της ανόδου ήταν ερμητικά κλειστή με πώμα για την επίτευξη αναερόβιων συνθηκών. Το πώμα αυτό διαπερνούσαν δύο σωληνάκια διαμέτρου 0,5 cm, τα οποία εξυπηρετούσαν τη δειγματοληψία και το sparging στο χώρο της ανόδου. Στη φιάλη της καθόδου, αντίθετα, όπου ήταν επιθυμητή η παρουσία του οξυγόνου, αυτό διοχετευόταν συνεχώς με τη βοήθεια αντλίας οξυγόνου από σωληνάκι διαμέτρου 0,5 cm που διαπερνούσε το πώμα στην οροφή της φιάλης. Από ένα άλλο ίδιο σωληνάκι, επίσης ενσωματωμένο στο πώμα απελευθερωνόταν ο αέρας που συσσωρευόταν.

### 3.2 Εγκλιματισμός

Για τον εγκλιματισμό του ηλεκτροδίου της ανόδου με ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια, η άνοδος εμβολιζόταν με αναερόβια ιλύ (10% κ.ό.) από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρυσης. Τα κύρια χαρακτηριστικά που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό της αναερόβιας ιλύος παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5: Χαρακτηρισμός αναερόβιας ιλύος που συλλέχθηκε από το βιολογικό καθαρισμό της μεταμόρφωσης.

|  |                       |
|--|-----------------------|
| <b>pH</b>  | <b>7,31</b>           |
| <b>Αγωγιμότητα</b>                               | <b>5,18 mS/cm</b>     |
| <b>Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (dCOD)</b> | <b>1,43 g dCOD/L</b>  |
| <b>Ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (tCOD)</b>   | <b>21,56 g tCOD/L</b> |
| <b>Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)</b>             | <b>42,02 g/L</b>      |
| <b>Πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS)</b>           | <b>20,42 g/L</b>      |

Σε κάθε κύκλο εγκλιματισμού, εκτός από την αναερόβια ιλύ εισήχθη στο ανοδικό διάλυμα υπόστρωμα γλυκόζης ως δότης ηλεκτρονίων, φρέσκο θρεπτικό μέσο από ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (3,668 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> και 3,4472 g/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), 0,16 g/L KCl, 3,16 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και 10 mL/L από τρία διαλύματα ιχνοστοιχείων Α, Β, Γ τα συστατικά των οποίων δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6: Τα συστατικά των τριών διαλυμάτων ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή της τροφοδοσίας του ανοδικού διαλύματος [58].

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

Το καθοδικό διάλυμα περιείχε μόνο το ρυθμιστικό διάλυμα των φωσφορικών και το χλωριούχο νάτριο σε ίδιες συγκεντρώσεις με αυτές της ανόδου. Ο καθοδικός θάλαμος αεριζόταν συνεχώς με τη βοήθεια αντλίας οξυγόνου. Η εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών στην άνοδο επιτεύχθηκε με sparging με αργό ως αδρανές αέριο για 15 min μετά από κάθε τροφοδοσία.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κύκλοι εγκλιματισμού. Η μείωση μέχρι μηδενισμού του δυναμικού του προηγούμενου κύκλου σηματοδοτούσε την έναρξη του επόμενου. Ο εγκλιματισμός της ΜΚΚ ολοκληρώθηκε όταν παρατηρήθηκε επαναληψιμότητα στις πειραματικές μετρήσεις (καταγραφή δυναμικού, μετρήσεις COD). Έπειτα, ακολούθησε τροφοδοσία της ανόδου χωρίς αναερόβια ύλη, απουσία των διαλυμάτων των ιχνοστοιχείων Α, Β και Γ και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκόζης.

## **Γ. Αποτελέσματα**

### **1. MKK ενός θαλάμου**

Οι MKK ενός θαλάμου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στο πλήθος τους τέσσερις και τα χαρακτηριστικά τους έχουν περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Σε αυτήν την ενότητα θα παρουσιαστούν και θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα που σχετίζονται με τη λειτουργία, τη συνδεσμολογία και την τροφοδοσία των MKK.

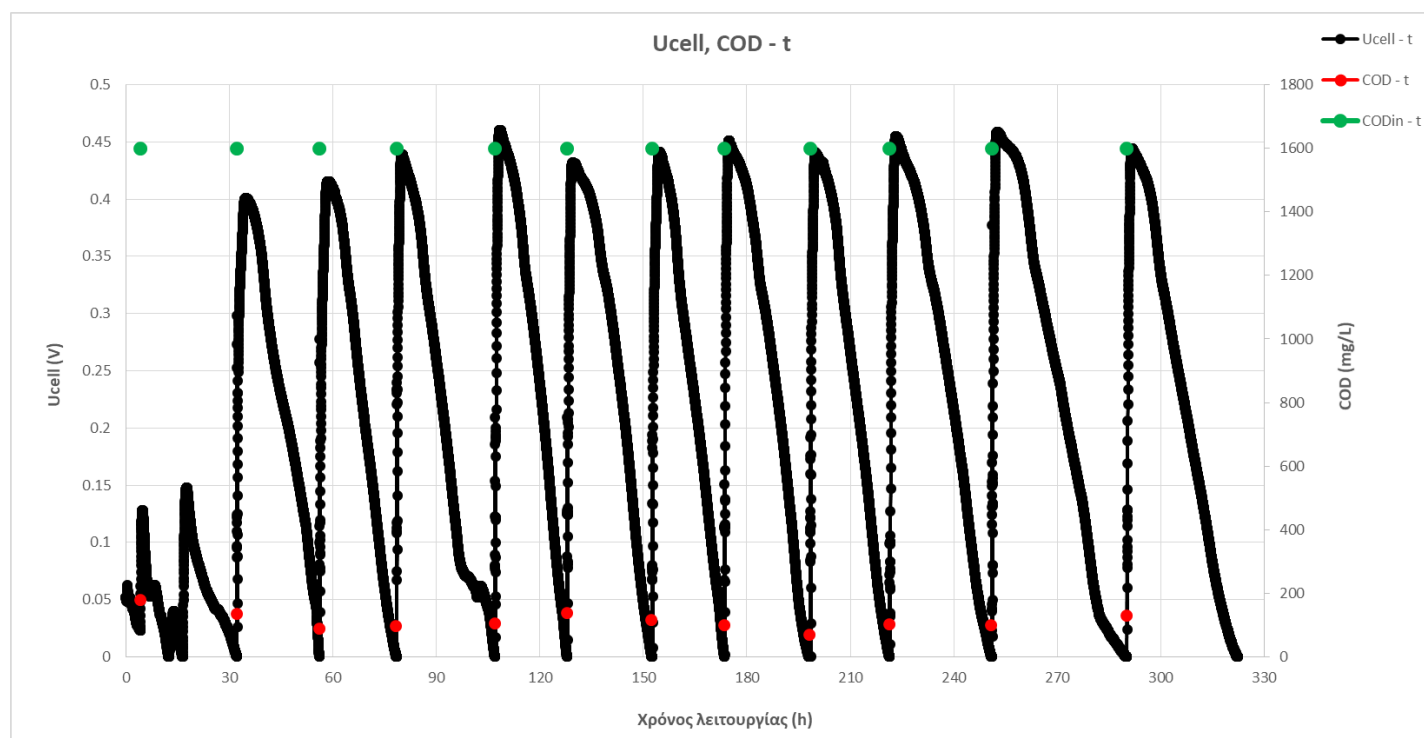
#### **1.1 Μελέτη λειτουργίας**

Στο πρώτο στάδιο των πειραμάτων μελετήθηκε η λειτουργία των MKK. Οι δύο πρώτες κυψελίδες λειτουργούσαν σε συνθήκες διαλείποντος έργου, ενώ οι άλλες δύο σε συνθήκες συνεχούς έργου. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ήταν οι ίδιες, όπως επίσης και η τροφοδοσία, που αποτελούταν από εκχυλισμένο FORBI και ρυθμιστικό διάλυμα σταθερής συγκέντρωσης. Σε όλες τις περιπτώσεις οι MKK ήταν συνδεδεμένες με κύκλωμα εξωτερικής αντίστασης 100 Ω. Μετρήθηκε το δυναμικό ( $U_{cell}$ ), το pH, η αγωγιμότητα και έπειτα υπολογίστηκε η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ( $\Delta COD$ ) και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (CE)

##### **1.1.1 Λειτουργία διαλείποντος έργου (Batch)**

Η λειτουργία αυτή εφαρμόστηκε στις κυψελίδες 1 και 2 και διήρκησε 320 ώρες. Η έναρξη κάθε κύκλου σηματοδοτείται από την τροφοδότηση της κυψελίδας. Ακολουθεί αύξηση του δυναμικού ως συνέπεια της κατανάλωσης του υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς. Το δυναμικό φτάνει μια μέγιστη τιμή και έπειτα αρχίζει να ελαττώνεται μέχρι μηδενισμού. Στο σημείο εκείνο σημαίνει ότι έχει καταναλωθεί το διαθέσιμο οργανικό φορτίο και απαιτείται εκ νέου τροφοδοσία για την έναρξη του επόμενου κύκλου. Η συγκέντρωση οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας για τις δύο κυψελίδες και για όλους τους κύκλους ήταν σταθερή και ίση με 1600 mg COD/L. Ακολουθούν διαγράμματα και πίνακες με τα αποτελέσματα της λειτουργίας των δύο κυψελίδων.

## MKK 1



Διάγραμμα 1: Το δυναμικό και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου στην 1η MKK σε συνθήκες διαλείποντος έργου.

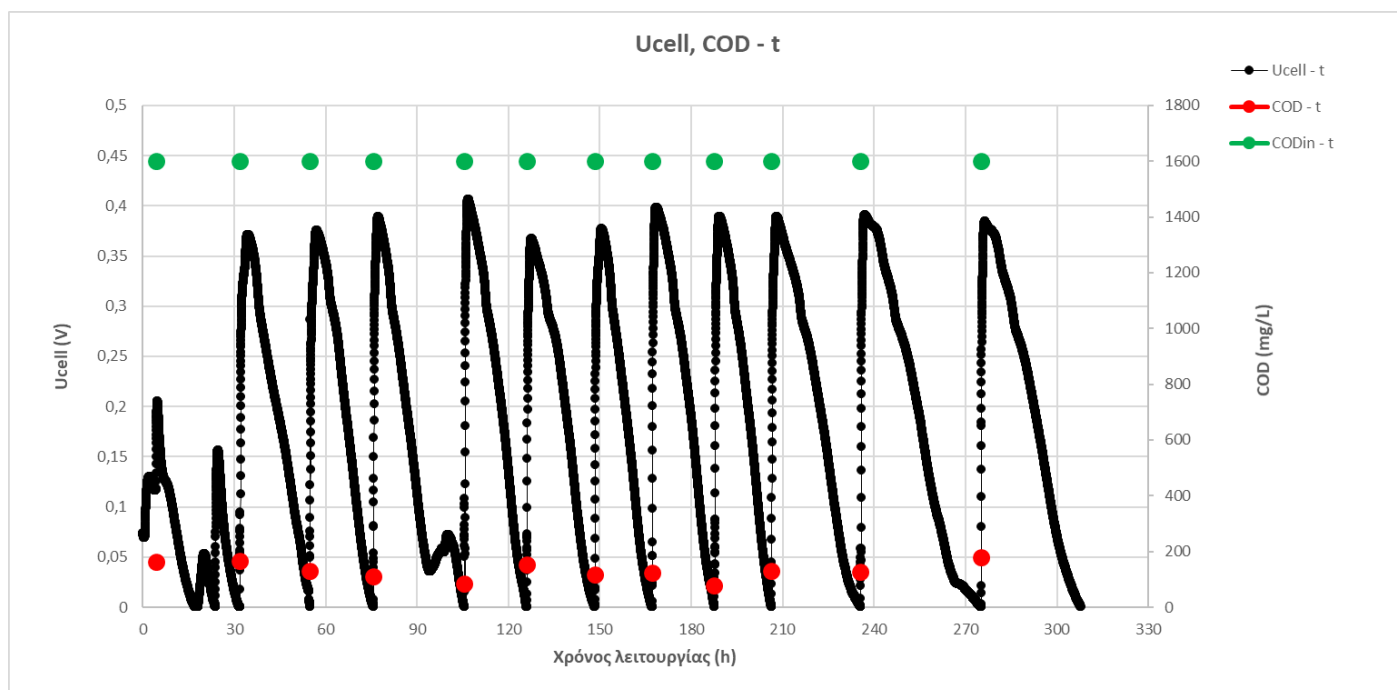
Από το διάγραμμα 1 φαίνεται ότι πραγματοποιήθηκαν 12 κύκλοι με μέση διάρκεια τις 25,8 ώρες. Εξαιρουμένου του πρώτου κύκλου, οι υπόλοιποι κύκλοι συνοδεύτηκαν με την ανάπτυξη δυναμικού της τάξης των 450 mV. Σε όλες τις περιπτώσεις στο τέλος κάθε κύκλου μέρος του οργανικού φορτίου (110 mg COD/L περίπου) παρέμενε στην κυψελίδα χωρίς να καταναλωθεί. Το ποσοστό απομάκρυνσης του COD και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (CE) για τους δέκα ενδιάμεσους κύκλους, αλλά και οι συνολικές δυνατότητες της κυψελίδας για τη δεδομένη τροφοδοσία συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά απόδοσης της 1ης MKK σε συνθήκες διαλείποντος έργου.

|              | 1ος κύκλος | 2ος κύκλος | 3ος κύκλος | 4ος κύκλος | 5ος κύκλος | 6ος κύκλος | 7ος κύκλος | 8ος κύκλος | 9ος κύκλος | 10ος κύκλος | M.O.   |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|--------|
| Διάρκεια (h) | 24         | 22         | 28         | 21         | 25         | 21         | 25         | 23         | 29         | 40          | 25     |
| CODin (mg/L) | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600        | 1600   |
| COD (mg/L)   | 135        | 88         | 95         | 105        | 137        | 116        | 99         | 101        | 97         | 129         | 110,2  |
| ΔCOD (mg/L)  | 1465       | 1512       | 1505       | 1495       | 1463       | 1484       | 1501       | 1499       | 1503       | 1471        | 1489,8 |
| ΔCOD (%)     | 91,56%     | 94,50%     | 94,06%     | 93,44%     | 91,44%     | 92,75%     | 93,81%     | 93,69%     | 93,94%     | 91,94%      | 93,11% |
| CE (%)       | 8,30%      | 7,35%      | 8,41%      | 8,12%      | 9,51%      | 7,56%      | 9,21%      | 8,21%      | 10,83%     | 13,04%      | 9,05%  |

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 7, τα αποτελέσματα μεταξύ των κύκλων παρουσιάζουν ικανοποιητική επαναληψιμότητα. Το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου είναι σε όλες τις περιπτώσεις πάνω από 91% με μέση τιμή το 93,1% και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου κυμαίνεται από 7,35 έως 13,4% με μέση τιμή το 9,05%. Επίσης, από μετρήσεις pH και αγωγιμότητας προέκυψαν για την κυψελίδα οι μέσες τιμές 8,04 και 9,88 mS/cm αντιστοίχως. Η διακύμανση στο pH και στην αγωγιμότητα ήταν μικρή λόγω της παρουσίας του ρυθμιστικού διαλύματος.

## MKK 2



Διάγραμμα 2: Το δυναμικό και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου στην 2η MKK σε συνθήκες διαλείποντος έργου.

Όπως και στην 1<sup>η</sup> MKK, έτσι και εδώ πραγματοποιήθηκαν 12 κύκλοι με μέση διάρκεια τις 24,3 ώρες. Το μέγιστο δυναμικό για όλους τους κύκλους έφτανε κοντά στα 400 mV και η συγκέντρωση του COD στο τέλος κάθε κύκλου ήταν προσεγγιστικά 121 mg COD/L. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά τα ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και οι αποδόσεις ηλεκτρικού φορτίου του κάθε κύκλου λειτουργίας για την δεδομένη τροφοδοσία.

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά απόδοσης της 2ης MKK σε συνθήκες διαλείποντος έργου.

|                                | 1ος κύκλος | 2ος κύκλος | 3ος κύκλος | 4ος κύκλος | 5ος κύκλος | 6ος κύκλος | 7ος κύκλος | 8ος κύκλος | 9ος κύκλος | 10ος κύκλος | M.O.   |
|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|--------|
| <b>Διάρκεια (h)</b>            | 23         | 21         | 29         | 21         | 22         | 19         | 20         | 19         | 29         | 40          | 24     |
| <b>COD<sub>in</sub> (mg/L)</b> | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600       | 1600        | 1600   |
| <b>COD (mg/L)</b>              | 128,6      | 107,5      | 82         | 151        | 116        | 122,3      | 75,7       | 130        | 124,4      | 177         | 121,5  |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>             | 1471,4     | 1492,5     | 1518       | 1449       | 1484       | 1477,7     | 1524,3     | 1470       | 1475,6     | 1423        | 1478,6 |
| <b>ΔCOD (%)</b>                | 91,96%     | 93,28%     | 94,88%     | 90,56%     | 92,75%     | 92,36%     | 95,27%     | 91,88%     | 92,23%     | 88,94%      | 92,41% |
| <b>CE (%)</b>                  | 10,55%     | 9,67%      | 10,23%     | 10,48%     | 10,21%     | 8,46%      | 10,07%     | 9,25%      | 13,35%     | 16,75%      | 10,90% |

Από τον πίνακα 8 προκύπτει ότι η επαναληψιμότητα στην απομάκρυνση του COD και στην απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των κύκλων λειτουργίας είναι εξ' ίσου ικανοποιητική. Η μέση απομάκρυνση του οργανικού φορτίου στην 2<sup>η</sup> κυψελίδα είναι 92,4%, λίγο χαμηλότερη από αυτή της 1<sup>ης</sup> κυψελίδας και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου είναι κατά μία ποσοστιαία μονάδα υψηλότερη, στο 10,9%. Το μέσο pH που μετρήθηκε είναι 7,75 και η μέση αγωγιμότητα είναι 9,68 mS/cm.

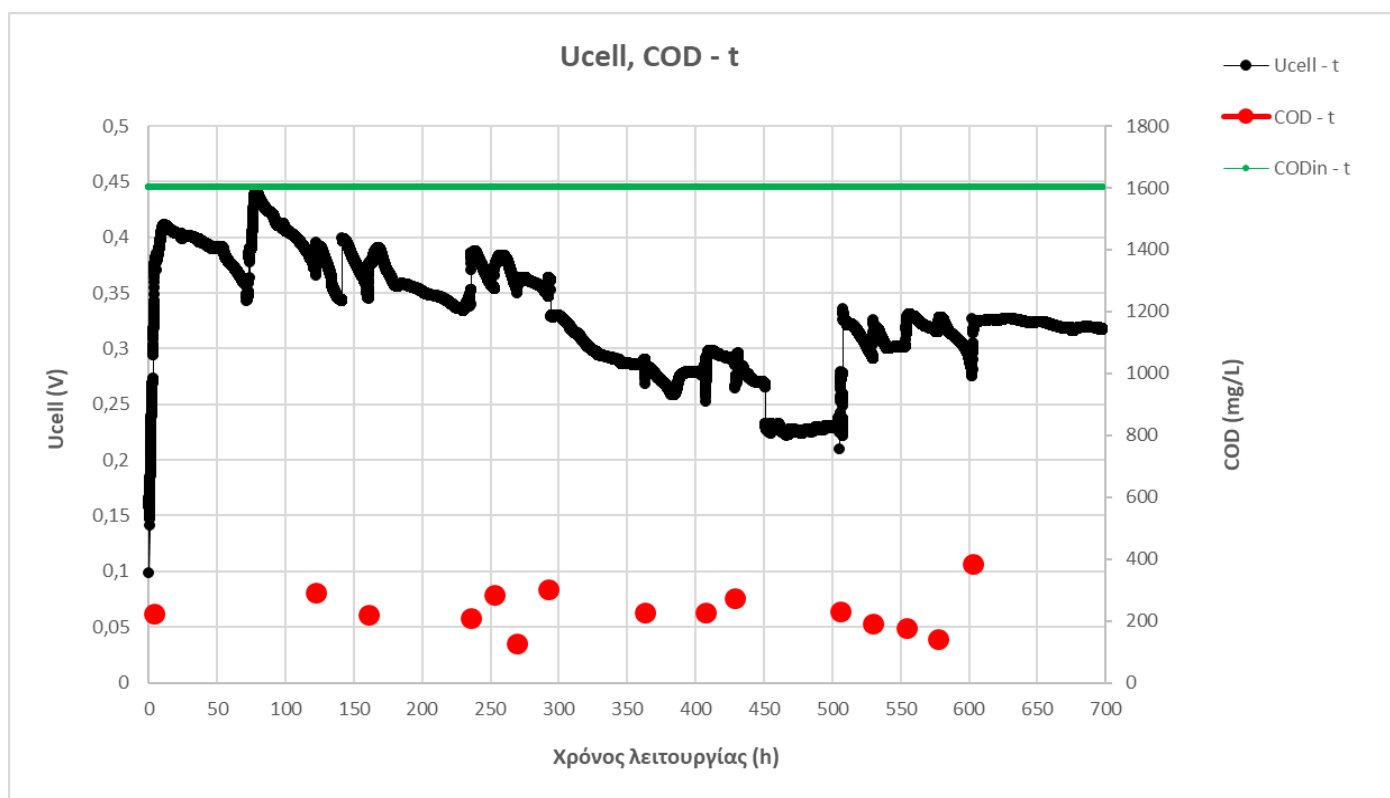
Από τα δύο πρώτα διαγράμματα παρατηρήθηκε για τις κυψελίδες που λειτουργούν σε συνθήκες διαλείποντος έργου ότι παρά την υψηλή απομάκρυνση COD η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου είναι της τάξης του 10%. Τα δύο αυτά ποσά είναι αντιστρόφως ανάλογα, όπως προκύπτει και από τον τύπο του CE, και σε συνδυασμό με τη χαμηλή ένταση του ρεύματος που παράγεται προκύπτει το χαμηλό αυτό ποσοστό της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου.

### 1.1.2 Λειτουργία συνεχούς έργου

Η λειτουργία αυτή εφαρμόστηκε στις κυψελίδες 3 και 4. Οι πειραματικές ώρες ήταν 700 για την 3<sup>η</sup> κυψελίδα και 656 για την 4<sup>η</sup>. Η διαφορά αυτή οφείλεται σε πειράματα ηλεκτροχημείας που διαμεσολάβησαν εκείνο το διάστημα. Η συγκέντρωση οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας για τις δυο κυψελίδες καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν σταθερή και ίση με 1600 mg COD/L.

Σε ένα ιδανικό σύστημα που λειτουργεί σε συνεχείς συνθήκες τροφοδοσίας θα αναμενόταν και μία σταθερή τιμή για το δυναμικό (ευθεία γραμμή στο διάγραμμα  $U_{cell} - t$ ). Ωστόσο, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 3 και 4, εξαιτίας διαταραχών του συστήματος, παραδείγματος χάριν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, η καμπύλη του δυναμικού παρουσιάζει σε ορισμένα σημεία αυξομειώσεις. Ακολουθούν διαγράμματα και πίνακες με τα πειραματικά αποτελέσματα της λειτουργίας των δύο κυψελίδων.

### MKK 3



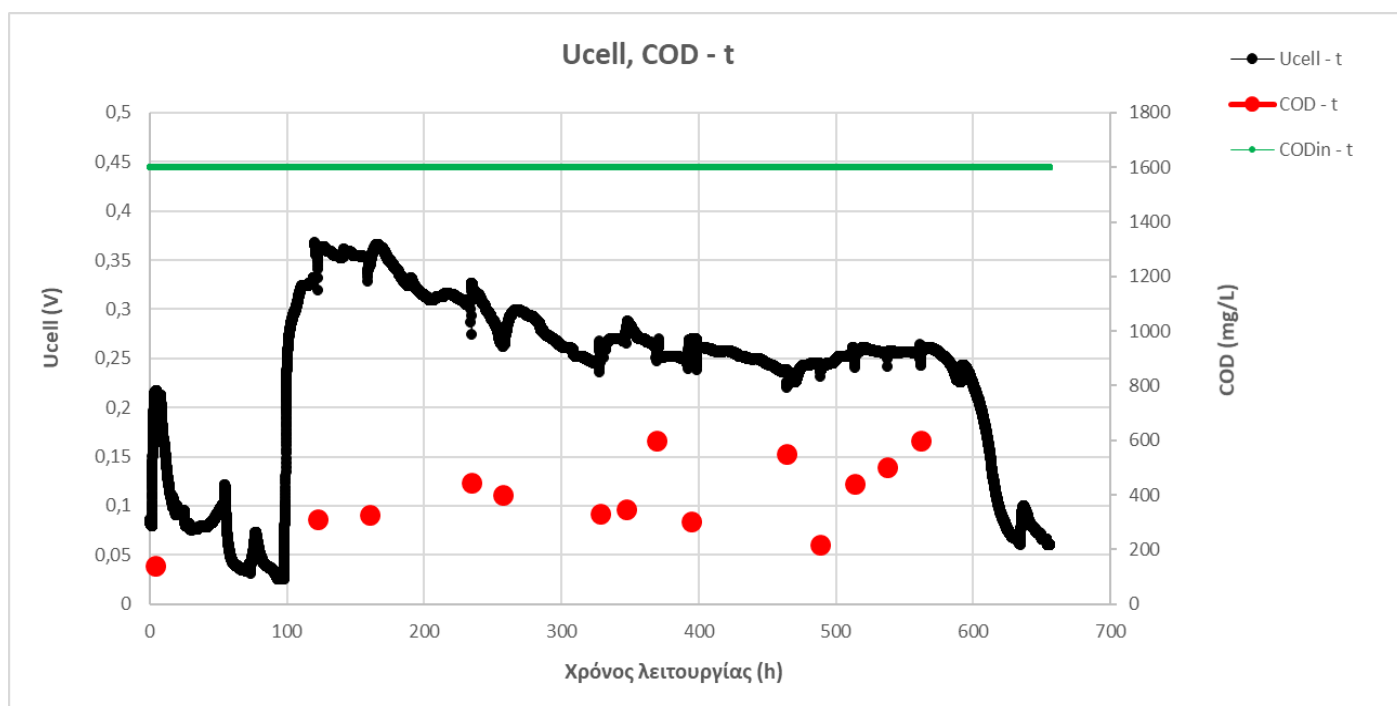
Διάγραμμα 3: Το δυναμικό και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου στην 3η MKK σε συνθήκες συνεχούς έργου.

Από το διάγραμμα 3 φαίνεται ότι το δυναμικό παρουσίασε αρκετές αυξομειώσεις, ιδίως κατά τους χρόνους δειγματοληψίας και είχε γενικά καθοδική πορεία μέχρι τις 500 ώρες, όπου και σταθεροποιήθηκε. Η μέγιστη τιμή που έφτασε είναι τα 450 mV, ενώ το μέσο δυναμικό υπολογίστηκε στα 330 mV. Η συγκέντρωση COD στην είσοδο ήταν σταθερή και ίση με 1600 mg/L, ενώ το μέσο COD στις δειγματοληψίες υπολογίστηκε ίσο με 236 mg/L.

Για τους υπολογισμούς της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου, το διάγραμμα διαιρέθηκε σε τρεις περιοχές, όπου το δυναμικό παρουσίαζε μικρότερη διακύμανση και τα τελικά αποτελέσματα προέκυψαν ως μέσοι όροι των επί μέρους περιοχών. Πιο συγκεκριμένα, υπολογίστηκε ότι η μέση απομάκρυνση οργανικού φορτίου στην κυψελίδα 3 είναι 85,25% και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου είναι 1,49%. Επίσης, από τις δειγματοληψίες προέκυψε το μέσο pH ίσο με 7,6 και η μέση αγωγιμότητα ίση με 9,38 mS/cm, τιμές που δε μεταβάλλονταν ιδιαίτερα λόγω της παρουσίας του ρυθμιστικού διαλύματος και της συνεχόμενης τροφοδότησής του.



## MKK 4



Διάγραμμα 4: Το δυναμικό και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου στην 4η MKK σε συνθήκες συνεχούς έργου.

Από το διάγραμμα 4 φαίνεται ότι μετά τις 100 ώρες η κυψελίδα έπιασε το μέγιστο δυναμικό των 360 mV, το οποίο στη συνέχεια παρουσίασε σταδιακή ελάττωση μέχρι τις 300 ώρες, όπου και σταθεροποιήθηκε στα 260 mV περίπου. Μετά τις 600 ώρες ακολούθησε απότομη πτώση του δυναμικού. Η συγκέντρωση COD στην είσοδο ήταν σταθερή και ίση με 1600 mg/L, ενώ το μέσο COD που προέκυψε από τις δειγματοληψίες ήταν 391 mg/L.

Οι υπολογισμοί για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου πραγματοποιήθηκαν στο διάστημα μεταξύ 100 και 600 ωρών, όπου το σύστημα ήταν πιο σταθερό. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν 75,5%, δηλαδή δέκα ποσοστιαίες μονάδες κάτω από αυτήν της κυψελίδας 3 και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου βρέθηκε ίση με 1,43%. Από τις δειγματοληψίες βρέθηκε, ακόμα, το μέσο pH και η μέση αγωγιμότητα με τιμές 7,3 και 8,9 mS/cm, αντιστοίχως.

## 1.2 Μελέτη συνδεσμολογίας

Η συνδεσμολογία των κυψελίδων ενός θαλάμου μελετήθηκε σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας και με τροφοδοσία από εκχυλίσματα αποξηραμένων ζυμώσιμων οικιακών αποβλήτων (FORBI) ως πηγή άνθρακα και ρυθμιστικού διαλύματος για την επίτευξη σταθερού pH και αγωγιμότητας. Πρώτα μελετήθηκε η σύνδεση των κυψελίδων σε σειρά και έπειτα η παράλληλη σύνδεση. Και στις δύο περιπτώσεις το κύκλωμα της συστοιχίας που προέκυπτε έκλεινε με εξωτερική αντίσταση 100 Ω, ενώ είχαν αφαιρεθεί οι επί μέρους αντιστάσεις των κυψελίδων.

### 1.2.1 Σύνδεση σε σειρά

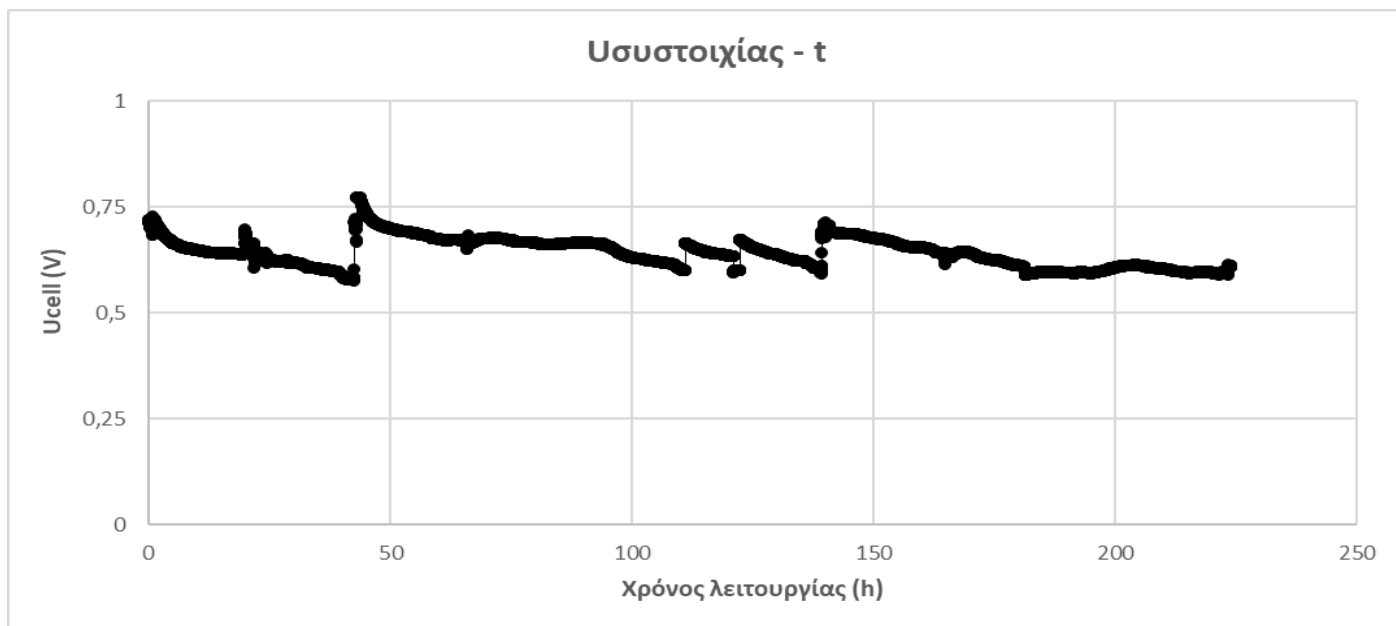
Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος προέκυψαν μικρές διακοπές λόγω πειραμάτων ηλεκτροχημείας στις κυψελίδες και λόγω εξάντλησης της τροφοδοσίας, έως ότου να παρασκευαστεί καινούρια.

Βάση των νόμων του Ohm και του Kirchhoff κατά την παρούσα σύνδεση όλες οι κυψελίδες διαρρέονται από το ίδιο ρεύμα ( $I_{\text{cell1}} = I_{\text{cell2}} = I_{\text{cell3}} = I_{\text{cell4}} = I_{\text{συστ.}}$ ) και το δυναμικό της συστοιχίας ισούται με το άθροισμα των επί μέρους δυναμικών ( $U_{\text{συστ}} = U_{\text{cell1}} + U_{\text{cell2}} + U_{\text{cell3}} + U_{\text{cell4}}$ ).

Επιπλέον, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών μελετήθηκε η απομάκρυνση οργανικού φορτίου ( $\Delta\text{COD}$ ), η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (CE), η μέση τιμή του pH και της αγωγιμότητας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τη συστοιχία και για κάθε κυψελίδα ξεχωριστά παρατίθενται στα παρακάτω διαγράμματα και στους πίνακες.

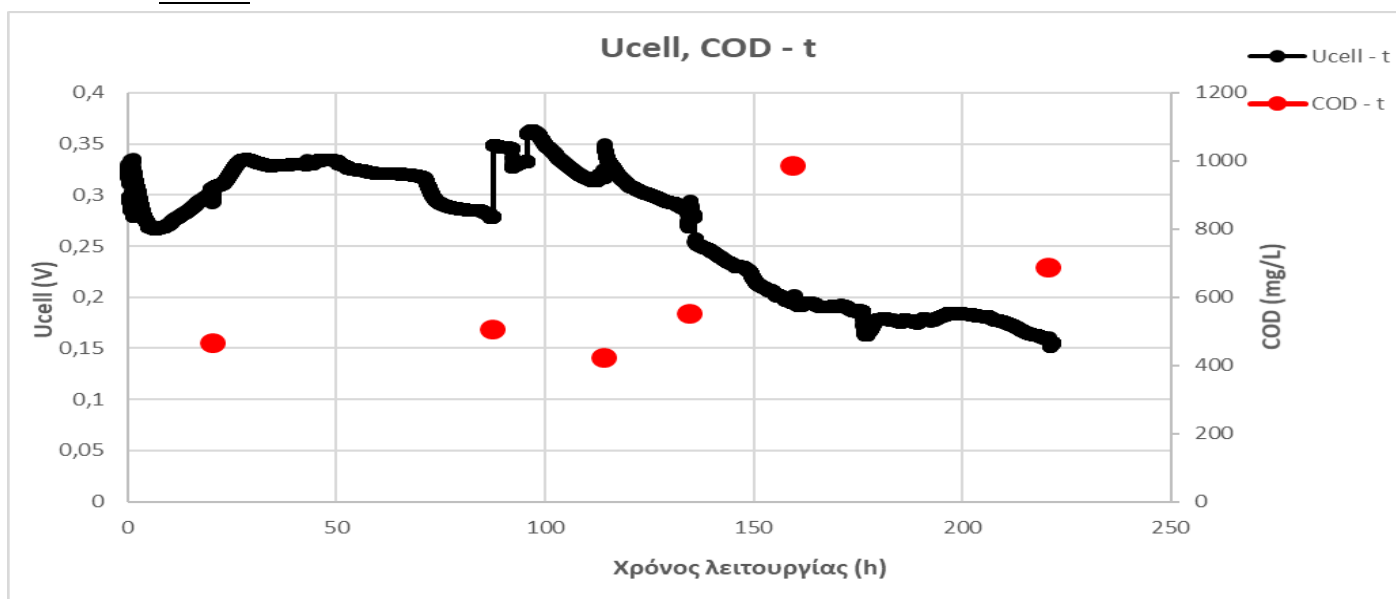
#### Συστοιχία

Εξαιρουμένων ορισμένων διακυμάνσεων που οφείλονται σε δειγματοληψίες, το διάγραμμα δυναμικού της συστοιχίας, όπως φαίνεται παρακάτω, διατηρείται σχετικά σταθερό με μέση τιμή δυναμικού τα 640 mV.



Διάγραμμα 5: Το δυναμικό της συστοιχίας των MKK συνδεδεμένων σε σειρά συναρτήσει του χρόνου.

### MKK1

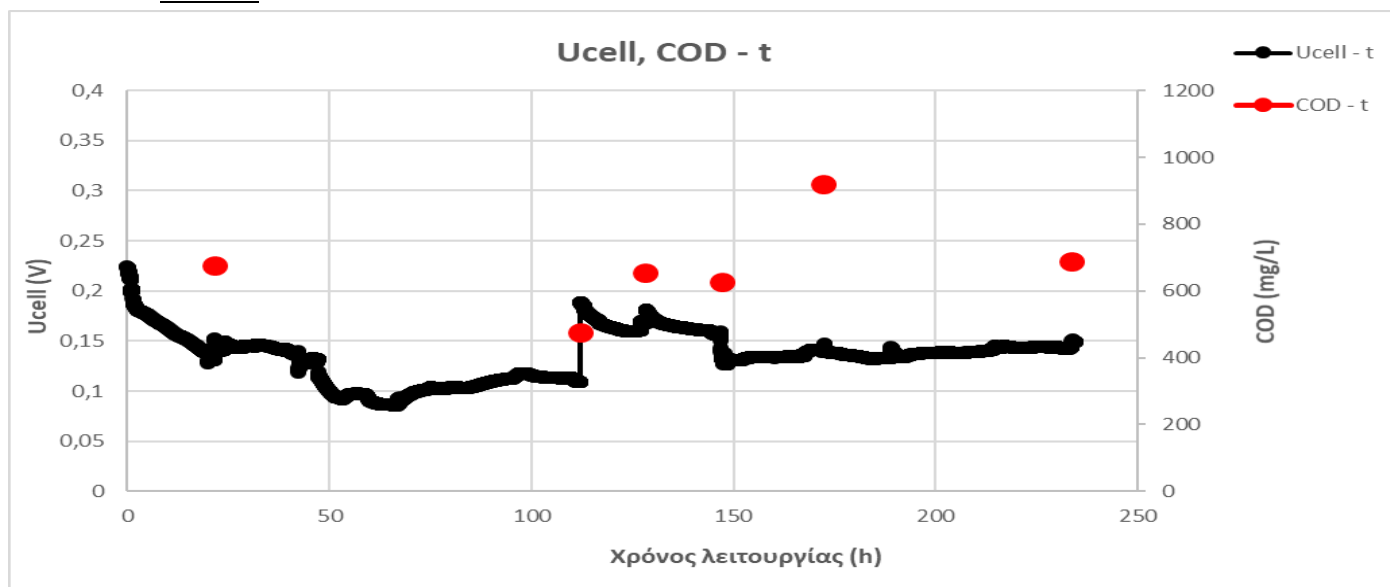


Διάγραμμα 6: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 1η MKK συνδεδεμένη σε σειρά συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά 1ης MKK σε σύνδεση σε σειρά.

|   |        |
|---|--------|
| <b>COD<sub>εισόδου</sub> (mg/L)</b>       | 1600   |
| <b>COD<sub>μέσο</sub> (mg/L)</b>          | 602,67 |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>                        | 997,32 |
| <b>ΔCOD (%)</b>                           | 62,33% |
| <b>CE (%)</b>                             | 1,71%  |
| <b>pH<sub>μέσο</sub></b>                  | 7,53   |
| <b>Αγωγιμότητα<sub>μέση</sub> (mS/cm)</b> | 8,92   |

## ΜΚΚ 2

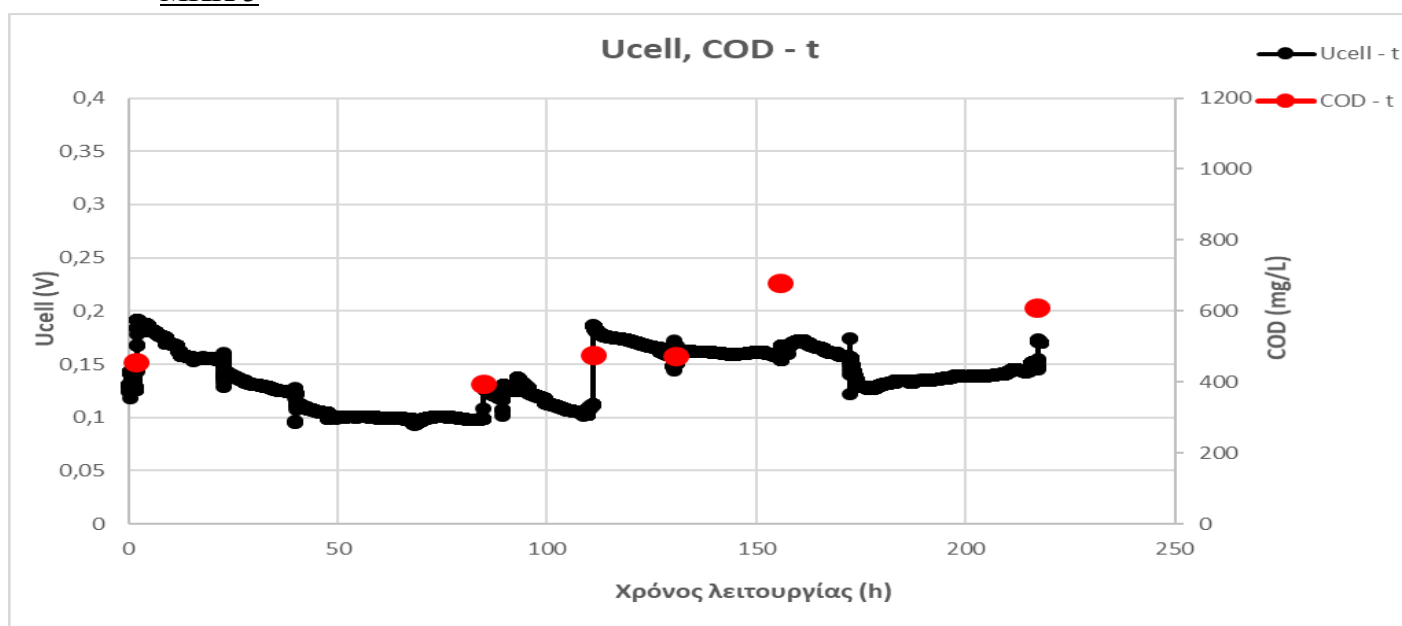


Διάγραμμα 7: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 2η ΜΚΚ συνδεδεμένη σε σειρά συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά 2ης ΜΚΚ σε σύνδεση σε σειρά.

|   |        |
|---|--------|
| <b>COD<sub>εισόδου</sub> (mg/L)</b>       | 1600   |
| <b>COD<sub>μέσο</sub> (mg/L)</b>          | 671,90 |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>                        | 928,10 |
| <b>ΔCOD (%)</b>                           | 58,01% |
| <b>CE (%)</b>                             | 0,90%  |
| <b>pH<sub>μέσο</sub></b>                  | 7,48   |
| <b>Αγωγιμότητα<sub>μέση</sub> (mS/cm)</b> | 8,56   |

## ΜΚΚ 3

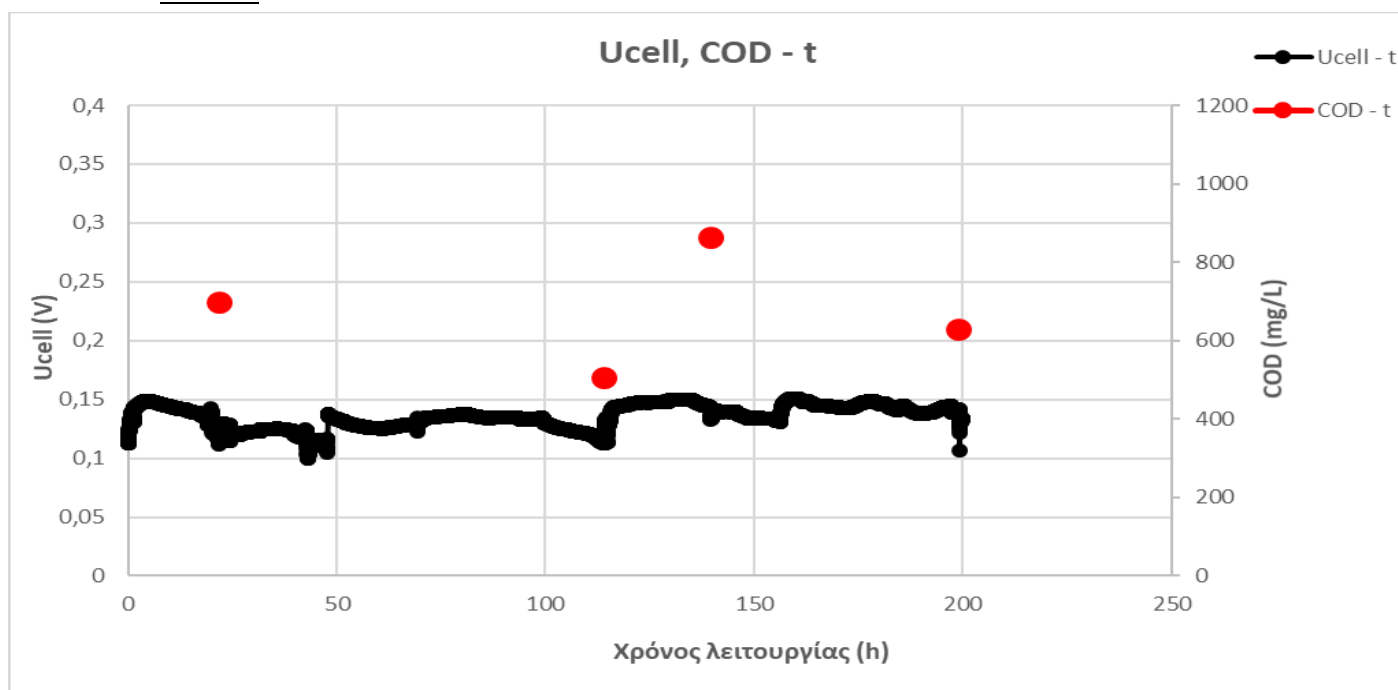


Διάγραμμα 8: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 3η ΜΚΚ συνδεδεμένη σε σειρά συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά 3ης MKK σε σύνδεση σε σειρά.

|   |         |
|---|---------|
| <b>COD<sub>εισόδου</sub> (mg/L)</b>       | 1600    |
| <b>COD<sub>μέσο</sub> (mg/L)</b>          | 513,60  |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>                        | 1086,40 |
| <b>ΔCOD (%)</b>                           | 67,90%  |
| <b>CE (%)</b>                             | 0,79%   |
| <b>pH<sub>μέσο</sub></b>                  | 7,39    |
| <b>Αγωγιμότητα<sub>μέση</sub> (mS/cm)</b> | 8,68    |

#### MKK 4



Διάγραμμα 9: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 4η MKK συνδεδεμένη σε σειρά συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 12: Χαρακτηριστικά 4ης MKK σε σύνδεση σε σειρά.

|   |        |
|---|--------|
| <b>COD<sub>εισόδου</sub> (mg/L)</b>       | 1600   |
| <b>COD<sub>μέσο</sub> (mg/L)</b>          | 672,60 |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>                        | 927,40 |
| <b>ΔCOD (%)</b>                           | 57,96% |
| <b>CE (%)</b>                             | 0,91%  |
| <b>pH<sub>μέσο</sub></b>                  | 7,41   |
| <b>Αγωγιμότητα<sub>μέση</sub> (mS/cm)</b> | 8,45   |

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της συστοιχίας των κυψελίδων σε σειρά, αλλά και αυτά της κάθε κυψελίδας ξεχωριστά προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα. Το δυναμικό της συστοιχίας ( $U_{\text{συστ., μέσο}} = 640 \text{ mV}$ ) έχει τιμή αρκετά υψηλότερη από τις τιμές των δυναμικών της κάθε κυψελίδας ξεχωριστά, καθώς ισούται με το άθροισμά τους. Έτσι, προκύπτει ότι πολλές κυψελίδες συνδεδεμένες σε σειρά μπορούν να παράγουν περισσότερο ρεύμα απ' ό,τι κάθε μία μεμονωμένα.

Παρ' όλα αυτά, παρατηρήθηκε μείωση του δυναμικού σε κάθε κυψελίδα όταν συνδέθηκε σε σειρά συγκριτικά με το δυναμικό που είχε όταν ήταν αυτόνομη. Επίσης, σε όλες τις κυψελίδες παρατηρήθηκε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και μείωση της απόδοσης οργανικού φορτίου κατά τη μετάβαση από την ανεξαρτησία στη σύνδεση σε σειρά. Πιο συγκεκριμένα η μέση απομάκρυνση οργανικού φορτίου έπεσε στο 61% και η μέση απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ήταν χαμηλότερη του 1% σε κάθε κυψελίδα.

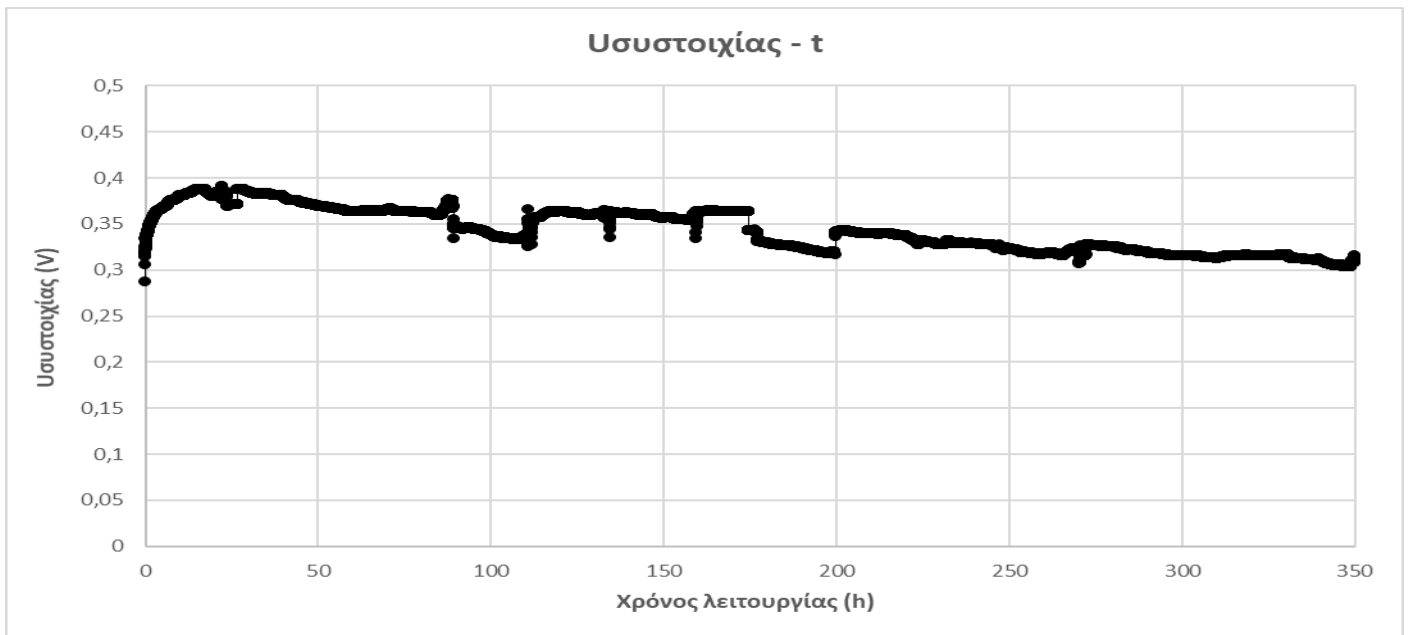
### 1.2.2 Παράλληλη σύνδεση

Βάση των νόμων του Ohm και του Kirchhoff κατά την παρούσα σύνδεση το ηλεκτρικό ρεύμα που προκύπτει από τη συστοιχία θα ισούται με το άθροισμα των ρευμάτων που παράγεται σε κάθε κυψελίδα ξεχωριστά ( $I_{\text{cell1}} + I_{\text{cell2}} + I_{\text{cell3}} + I_{\text{cell4}} = I_{\text{συστ.}}$ ) και το δυναμικό της συστοιχίας θα ισούται με το δυναμικό της εκάστοτε κυψελίδας ( $U_{\text{συστ}} = U_{\text{cell1}} = U_{\text{cell2}} = U_{\text{cell3}} = U_{\text{cell4}}$ ).

Επιπλέον, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών μελετήθηκε η απομάκρυνση οργανικού φορτίου ( $\Delta\text{COD}$ ), η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (CE), η μέση τιμή του pH και της αγωγιμότητας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τη συστοιχία και για κάθε κυψελίδα ξεχωριστά παρατίθενται στα παρακάτω διαγράμματα και στους πίνακες.

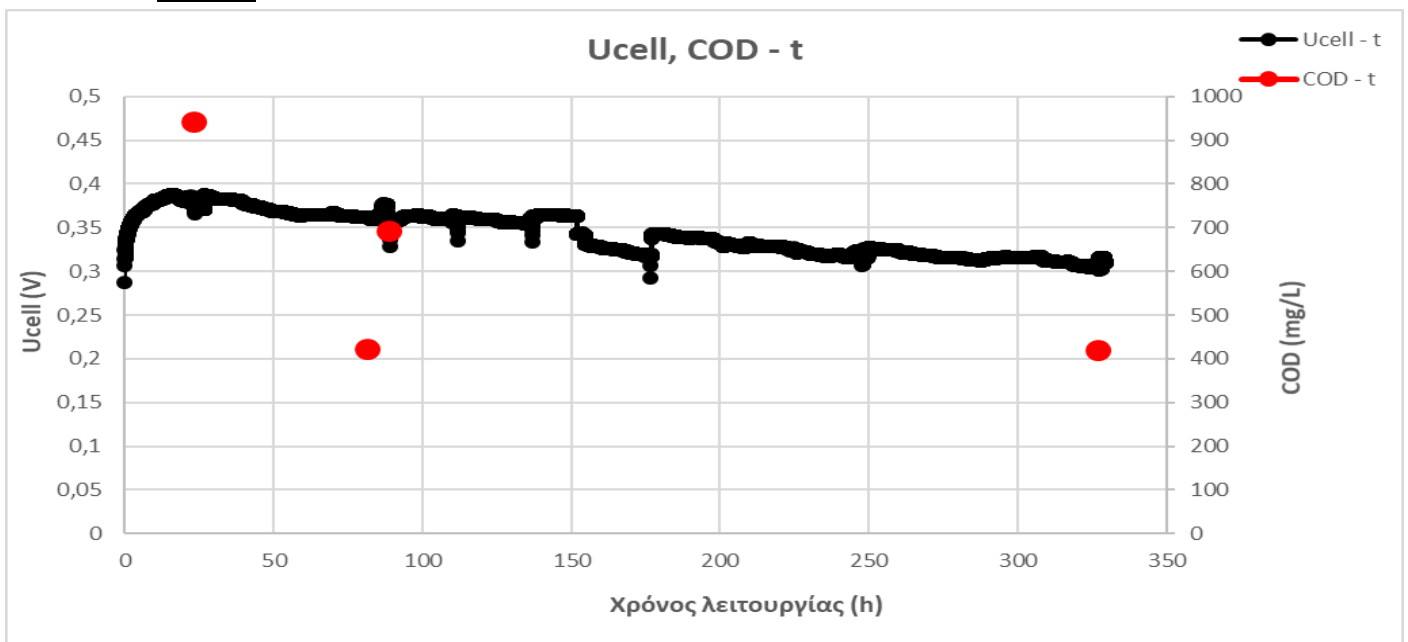
#### Συστοιχία

Παρατηρώντας το δυναμικό της συστοιχίας κατά την πάροδο του χρόνου συμπεραίνεται ότι αυτό παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις σχεδόν σε όλη την έκτασή του και το μέσο δυναμικό υπολογίστηκε ίσο με 343 mV.



Διάγραμμα 10: Δυναμικό της συστοιχίας των MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσει του χρόνου.

### MKK 1

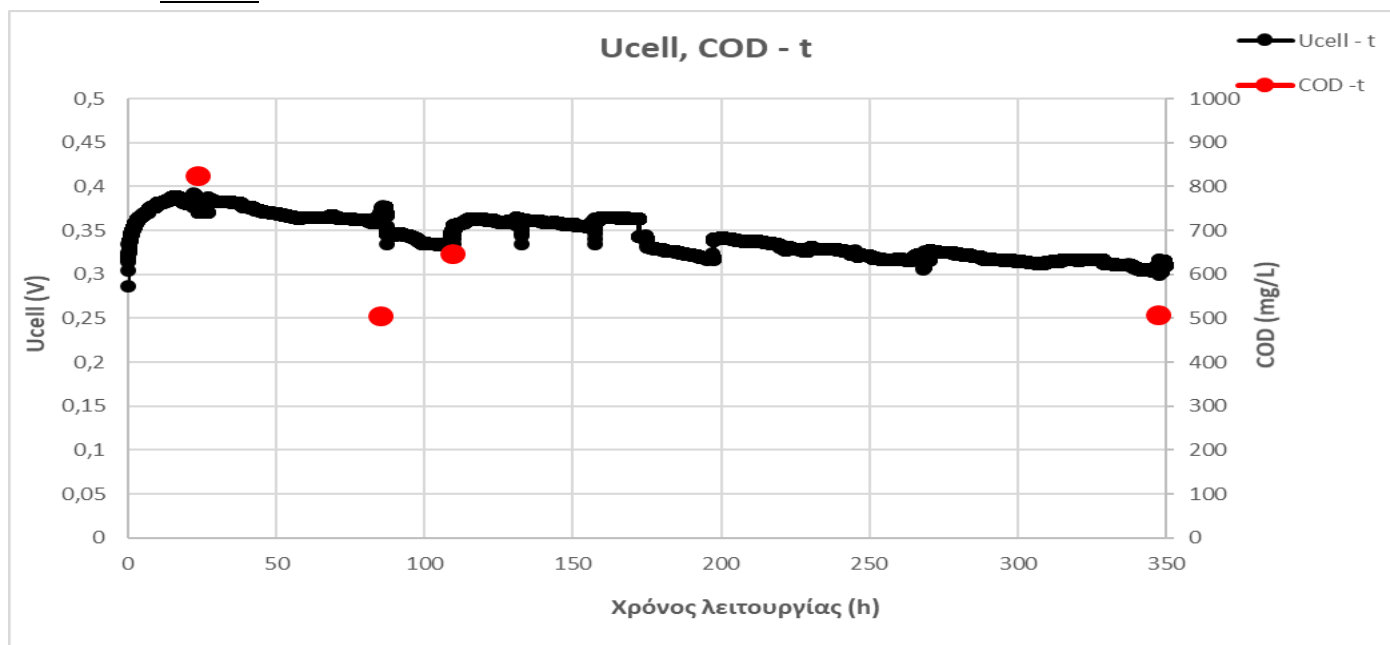


Διάγραμμα 11: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 1η MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά 1ης MKK σε παράλληλη σύνδεση.

|   |        |
|---|--------|
| <b>COD<sub>εισόδου</sub> (mg/L)</b>       | 1600   |
| <b>COD<sub>μέσο</sub> (mg/L)</b>          | 618,30 |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>                        | 981,69 |
| <b>ΔCOD (%)</b>                           | 61,36% |
| <b>CE (%)</b>                             | 2,17%  |
| <b>pH<sub>μέσο</sub></b>                  | 7,43   |
| <b>Αγωγιμότητα<sub>μέση</sub> (mS/cm)</b> | 7,22   |

## MKK 2

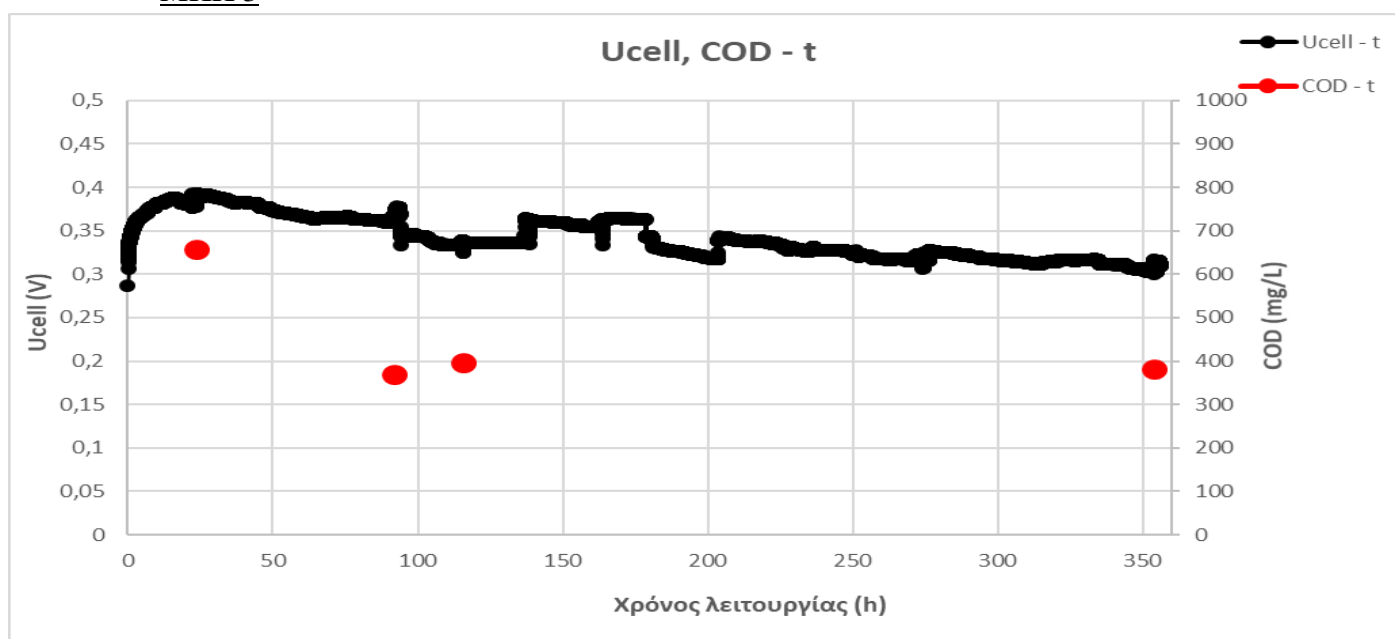


Διάγραμμα 12: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 2η MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσεϊ του χρόνου.

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά 2ης MKK σε παράλληλη σύνδεση.

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| COD <sub>εισόδου</sub> (mg/L)       | 1600   |
| COD <sub>μέσο</sub> (mg/L)          | 620,56 |
| ΔCOD (mg/L)                         | 979,43 |
| ΔCOD (%)                            | 61,21% |
| CE (%)                              | 2,17%  |
| pH <sub>μέσο</sub>                  | 7,41   |
| Αγωγιμότητα <sub>μέση</sub> (mS/cm) | 6,93   |

## MKK 3



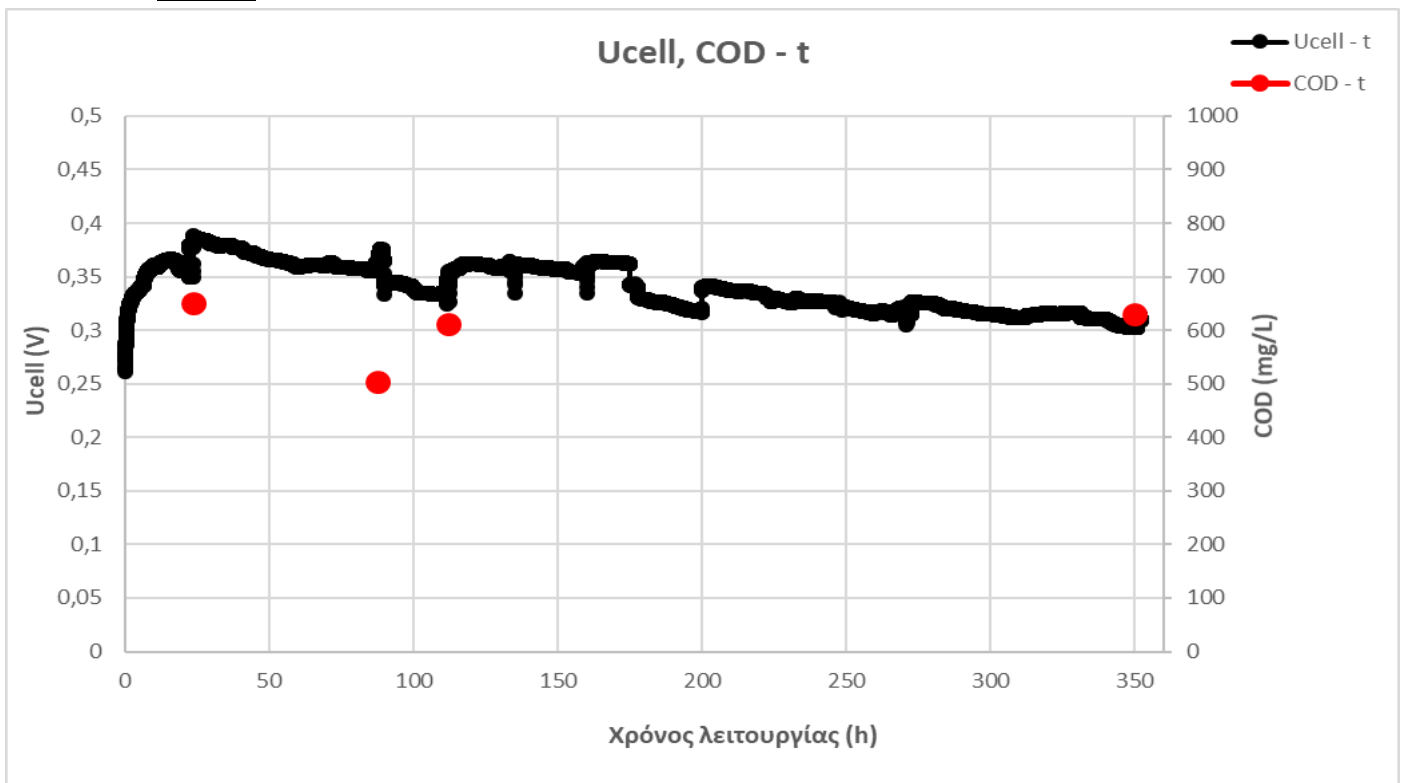
Διάγραμμα 13: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 3η MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσεϊ του χρόνου.



Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά 3ης MKK σε παράλληλη σύνδεση.

|   |         |
|---|---------|
| <b>COD<sub>εισόδου</sub> (mg/L)</b>       | 1600    |
| <b>COD<sub>μέσο</sub> (mg/L)</b>          | 449,60  |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>                        | 1150,40 |
| <b>ΔCOD (%)</b>                           | 71,90%  |
| <b>CE (%)</b>                             | 1,85%   |
| <b>pH<sub>μέσο</sub></b>                  | 7,53    |
| <b>Αγωγιμότητα<sub>μέση</sub> (mS/cm)</b> | 8,00    |

#### MKK 4



Διάγραμμα 14: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου για την 4η MKK σε παράλληλη σύνδεση συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 16: Χαρακτηριστικά 4ης MKK σε παράλληλη σύνδεση.

|   |         |
|---|---------|
| <b>COD<sub>εισόδου</sub> (mg/L)</b>       | 1600    |
| <b>COD<sub>μέσο</sub> (mg/L)</b>          | 598,36  |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>                        | 1001,63 |
| <b>ΔCOD (%)</b>                           | 62,60%  |
| <b>CE (%)</b>                             | 2,11%   |
| <b>pH<sub>μέσο</sub></b>                  | 7,37    |
| <b>Αγωγιμότητα<sub>μέση</sub> (mS/cm)</b> | 6,96    |

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της συστοιχίας των κυψελίδων σε παράλληλη σύνδεση, αλλά και αυτά της κάθε κυψελίδας ξεχωριστά προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Αρχικά, το δυναμικό της συστοιχίας και τα δυναμικά των κυψελίδων είναι κάθε χρονική στιγμή ίσα, επαληθεύοντας τον νόμο του Ohm για παράλληλη σύνδεση ( $V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = V_{\text{συστ.}}$ ). Κατ' αυτόν τον τρόπο οι κυψελίδες που είναι ικανές να παράγουν υψηλότερο δυναμικό ανυψώνουν το δυναμικό των πιο 'αδύναμων'. Η μέση τιμή των δυναμικών αυτών είναι 340 mV, όσο περίπου ήταν και στην περίπτωση της αυτόνομης συνεχούς λειτουργίας.

Όσον αφορά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου παρατηρήθηκαν τα εξής. Το ποσοστό απομάκρυνσης COD μειώθηκε από το 80% της ανεξάρτητης λειτουργίας στο 60% περίπου για παράλληλη σύνδεση των κυψελίδων. Αντιθέτως, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου παρουσίασε αύξηση από 1,5% της ανεξάρτητης λειτουργίας σε πάνω από 2% κατά την παράλληλη σύνδεση.

### 1.3 Τροφοδοσία από τον μεσόφιλο και τον θερμόφιλο αντιδραστήρα του εργαστηρίου

Στην παρούσα φάση πειραμάτων οι MKK επανήλθαν σε συνθήκες διαλείποντος έργου και η τροφοδοσία αντικαταστάθηκε από την εκροή των αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης, τα χαρακτηριστικά των οποίων αναλύονται σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι εκροές των αντιδραστήρων είναι πλούσιες μεταξύ άλλων σε αμμωνιακά ιόντα και σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), τα οποία αποτελούν ένα πλούσιο οργανικό υπόστρωμα για τα βακτήρια των κυψελίδων. Επιπλέον, στις εκροές παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS και VSS). Έτσι, λοιπόν, σε αυτήν τη φάση πειραμάτων εκτός από την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, μελετήθηκε ακόμα η συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) και η επίδρασή τους στο pH του συστήματος, οι συγκεντρώσεις ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS και VSS) και η παρουσία αμμωνιακών ιόντων.

Στα διαγράμματα δυναμικού – χρόνου που παρουσιάζονται παρακάτω παρατηρούνται κάποιες μικρές, απότομες αυξομειώσεις του δυναμικού. Αυτές οφείλονται στη διαταραχή του συστήματος από δειγματοληψία και στην προσθήκη απιονισμένου νερού όταν μέρος του ενεργού όγκου της κυψελίδας είχε εξατμιστεί. Συγκεκριμένα, η προσθήκη απιονισμένου νερού συνοδευόταν από απότομη αύξηση του δυναμικού, καθώς το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα που δεν είχε εξατμιστεί, ερχόταν και πάλι σε επαφή με το βιοφίλμ.

#### 1.3.1 Τροφοδοσία από τον μεσόφιλο αντιδραστήρα

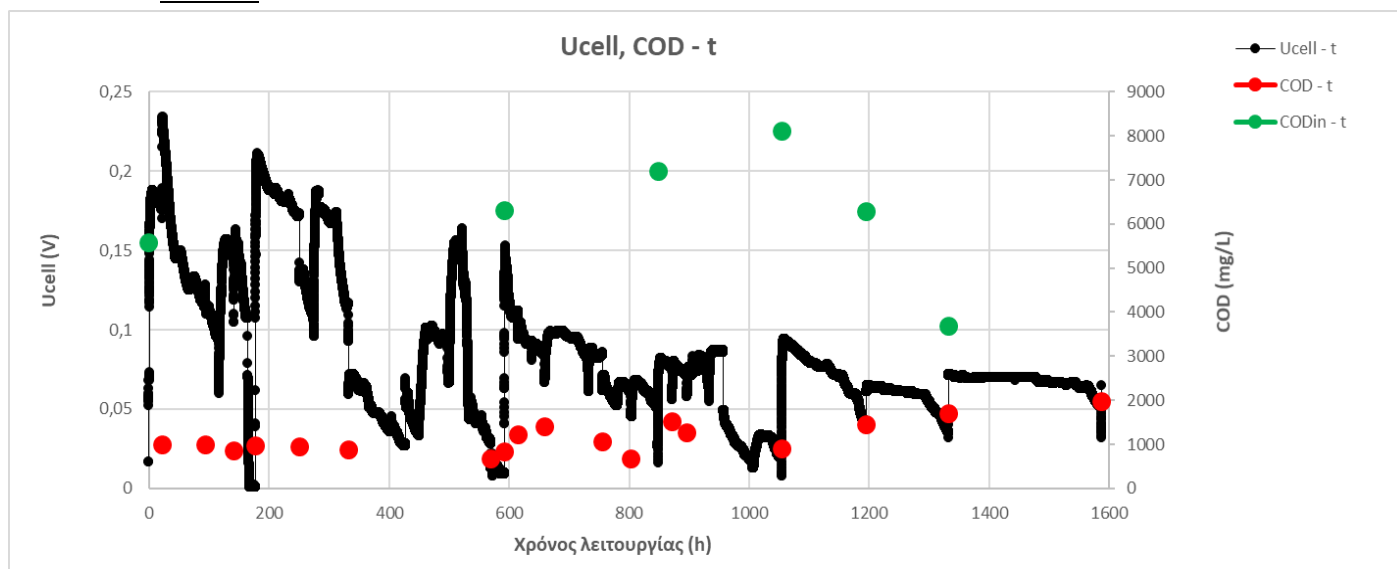
Η εκροή του μεσόφιλου αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδότηση των κυψελίδων 1 και 2. Οι συνθήκες λειτουργίας αυτών ήταν διαλείποντος έργου με την πρώτη κυψελίδα να εκτελεί έξι κύκλους, ενώ η δεύτερη εκτέλεσε επτά. Η διαφορά στο πλήθος των κύκλων οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους που χρειαζόταν κάθε κυψελίδα μέχρι το δυναμικό της να πέσει σε μηδενικές τιμές. Τα μέσα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 17: Μέσα χαρακτηριστικά εκροής του μεσόφιλου χωνευτήρα.

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| <b>pH</b>                  | 7,00    |
| <b>Αγωγιμότητα (mS/cm)</b> | 2,45    |
| <b>COD (mg/L)</b>          | 6671,29 |
| <b>TSS (g/L)</b>           | 6,04    |
| <b>VSS (g/L)</b>           | 3,56    |
| <b>Συνολικά VFAS (ppm)</b> | 355     |

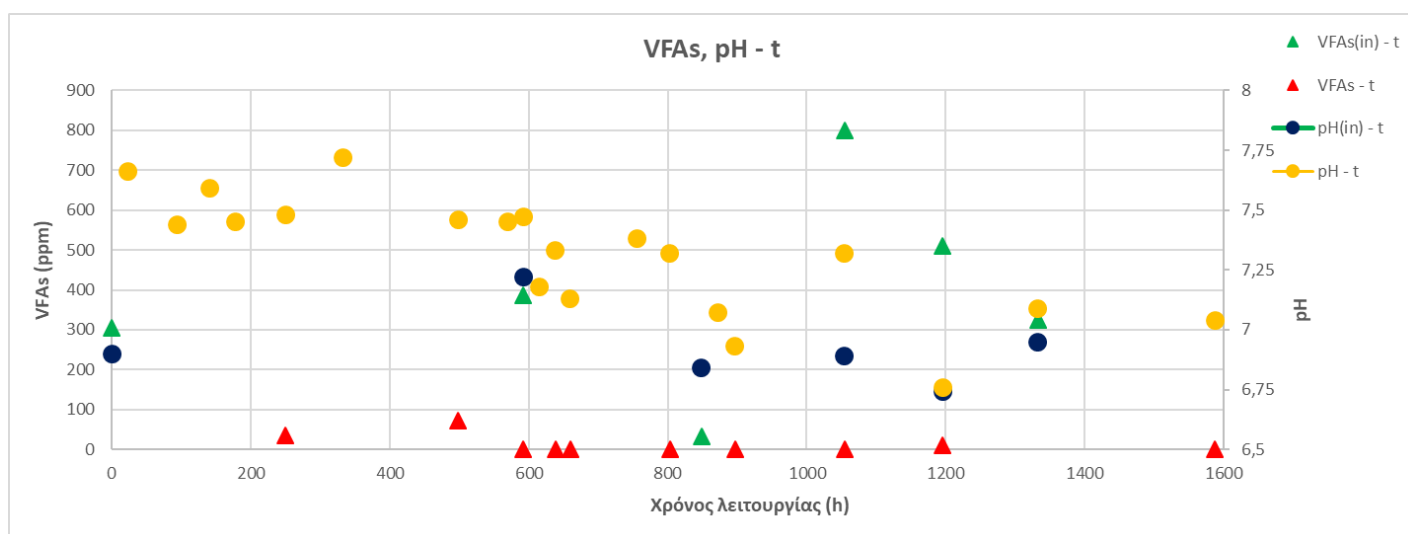
Κατά τη διάρκεια και στο πέρας κάθε κύκλου πραγματοποιούνται δειγματοληψίες τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες. Επίσης, παρουσιάζονται τα διαγράμματα δυναμικού και απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου, τα διαγράμματα VFAs και pH συναρτήσει του χρόνου και τα διαγράμματα απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών συναρτήσει του χρόνου για κάθε κυψελίδα.

### ΜΚΚ 1



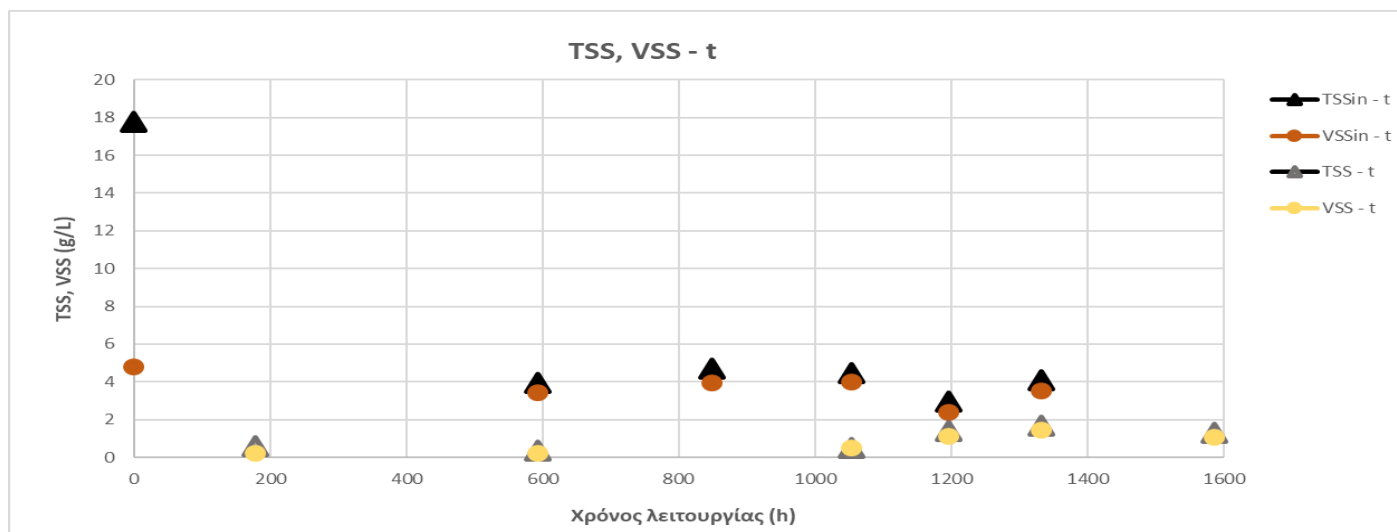
Διάγραμμα 15: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου της 1ης ΜΚΚ για τροφοδοσία από την εκροή μεσόφιλου χωνευτήρα συναρτήσει του χρόνου.

Στο διάγραμμα 15, όπως και στα διαγράμματα 18, 21 και 24 που ακολουθούν, με πράσινες και κόκκινες κουκίδες συμβολίζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων COD εισόδου και εξόδου των κυψελίδων αντίστοιχα, ενώ με μαύρο χρώμα αναπαρίσταται το δυναμικό.



Διάγραμμα 16: Μεταβολή του pH της 1ης ΜΚΚ συναρτήσει της συγκέντρωσης των VFAs στην πάροδο του χρόνου.

Στο διάγραμμα 16, όπως και στα διαγράμματα 19, 22 και 25 που ακολουθούν, με πράσινα και κόκκινα τρίγωνα συμβολίζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των VFAs εισόδου και εξόδου, ενώ με μπλε και κίτρινους κύκλους αναπαρίστανται οι τιμές του pH στην είσοδο και στην έξοδο των κυψελίδων, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 17: Συγκεντρώσεις TSS, VSS στην έναρξη και στον τερματισμό κάθε κύκλου λειτουργίας της 1ης MKK.

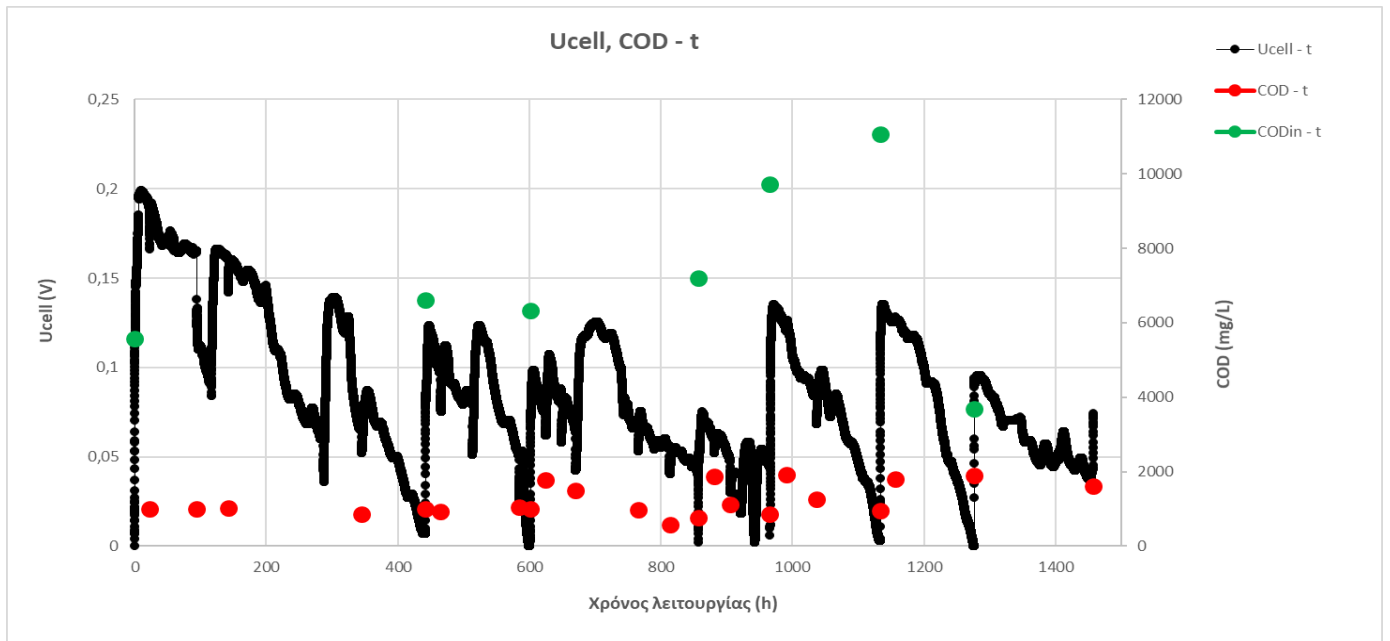
Στο διάγραμμα 17, όπως και στα διαγράμματα 20, 23 και 26 που ακολουθούν, με μαύρα και γκρι τρίγωνα συμβολίζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των TSS εισόδου και εξόδου, ενώ με καφέ και κίτρινους κύκλους αναπαρίστανται οι τιμές των συγκεντρώσεων των VSS στην είσοδο και στην έξοδο των κυψελίδων, αντίστοιχα.

Πίνακας 18: Χαρακτηριστικά λειτουργίας της 1ης MKK κατά την τροφοδότησή της με την εκροή του μεσόφιλου χωνευτήρα.

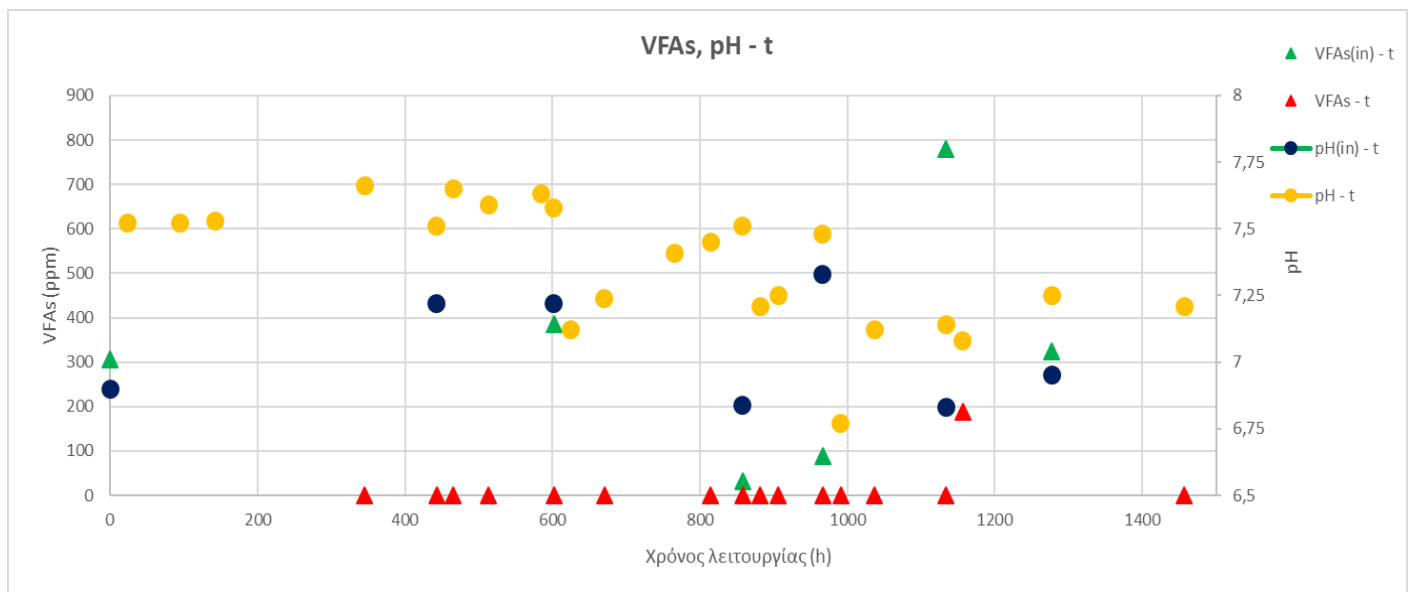
|                          | 1ος κύκλος | 2ος κύκλος | 3ος κύκλος | 4ος κύκλος | 5ος κύκλος | 6ος κύκλος | Μ.Ο.   |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------|
| Διάρκεια (h)             | 592        | 256        | 206        | 141        | 137        | 255        | 264    |
| COD <sub>in</sub> (mg/L) | 5566,5     | 6308,6     | 7190       | 8097,1     | 6289,3     | 3672,7     | 6187,4 |
| COD (mg/L)               | 821        | 668        | 897,2      | 1452       | 1690       | 1980       | 1251,4 |
| ΔCOD (mg/L)              | 4745,5     | 5640,6     | 6292,8     | 6645,1     | 4599,3     | 1692,7     | 4936,0 |
| ΔCOD (%)                 | 85,25%     | 89,41%     | 87,52%     | 82,07%     | 73,13%     | 46,09%     | 77,24% |
| TSS <sub>in</sub> (g/L)  | 17,78      | 3,95       | 4,68       | 4,48       | 2,94       | 4,07       | 6,32   |
| TSS (g/L)                | 0,35       |            | 0,51       | 1,38       | 1,66       | 1,31       | 1,04   |
| ΔTSS (g/L)               | 17,43      |            | 4,17       | 3,1        | 1,28       | 2,76       | 5,75   |
| ΔTSS (%)                 | 98,03%     |            | 89,10%     | 69,20%     | 43,54%     | 67,81%     | 73,54% |
| VSS <sub>in</sub> (g/L)  | 4,81       | 3,43       | 3,93       | 3,99       | 2,4        | 3,54       | 3,68   |
| VSS (g/L)                | 0,22       |            | 0,51       | 1,11       | 1,44       | 1,06       | 0,87   |
| ΔVSS (g/L)               | 4,59       |            | 3,42       | 2,88       | 0,96       | 2,48       | 2,87   |
| ΔVSS (%)                 | 95,43%     |            | 87,02%     | 72,18%     | 40,00%     | 70,06%     | 72,94% |
| CE (%)                   | 29,53%     | 8,00%      | 3,80%      | 3,33%      | 3,65%      | 21,70%     | 11,67% |
| pH                       | 7,52       | 7,27       | 7,11       | 6,76       | 7,09       | 7,04       | 7,13   |
| Αγωγιμότητα (mS/cm)      | 5,20       | 2,37       | 2,29       | 2,22       | 2,08       | 2,47       | 2,77   |

Οι μετρήσεις των TSS και VSS που απουσιάζουν από τον πίνακα δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν.

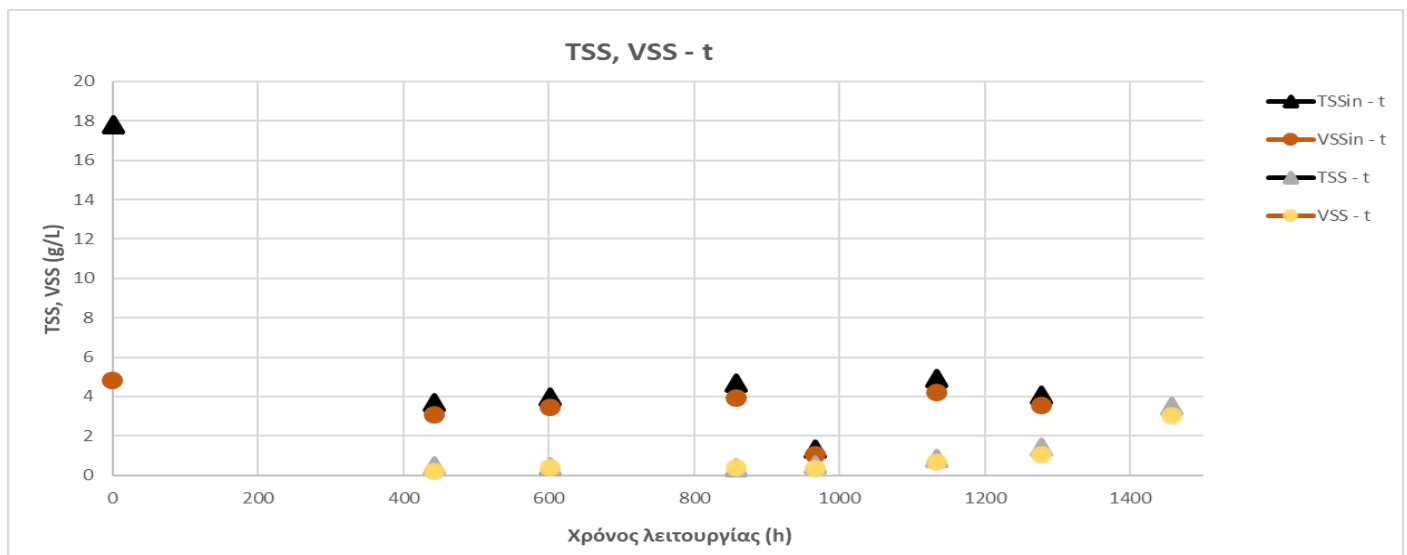
## ΜΚΚ 2



Διάγραμμα 18: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου της 2ης ΜΚΚ για τροφοδοσία από την εκροή μεσόφιλου χλωνευτήρα συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 19: Μεταβολή του pH της 2ης ΜΚΚ συναρτήσει της συγκέντρωσης των VFAs στην πάροδο του χρόνου.



Διάγραμμα 20: Συγκεντρώσεις TSS, VSS στην έναρξη και στον τερματισμό κάθε κύκλου λειτουργίας της 2ης MKK.

Πίνακας 19: Χαρακτηριστικά λειτουργίας της 2ης MKK κατά την τροφοδότησή της με την εκροή του μεσόφιλου χωνευτήρα.

|                            | 1ος κύκλος | 2ος κύκλος | 3ος κύκλος | 4ος κύκλος | 5ος κύκλος | 6ος κύκλος | 7ος κύκλος | M.O.   |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------|
| <b>Διάρκεια (h)</b>        | 442        | 159        | 256        | 109        | 167        | 144        | 180        | 208    |
| <b>CODin (mg/L)</b>        | 5566,5     | 6587       | 6308,6     | 7190       | 9714,6     | 11047      | 3672,7     | 7155,2 |
| <b>COD (mg/L)</b>          | 985,6      | 988        | 758,3      | 852        | 952        | 1894,4     | 1604       | 1147,8 |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>         | 4580,9     | 5599       | 5550,3     | 6338       | 8762,6     | 9152,6     | 2068,7     | 6007,4 |
| <b>ΔCOD (%)</b>            | 82,29%     | 85,00%     | 87,98%     | 88,15%     | 90,20%     | 82,85%     | 56,33%     | 81,83% |
| <b>TSSin (g/L)</b>         | 17,78      | 3,70       | 3,95       | 4,68       | 1,31       | 4,91       | 4,07       | 5,77   |
| <b>TSS (g/L)</b>           | 0,5        | 0,37       | 0,37       | 0,54       | 0,84       | 1,42       | 3,49       | 1,08   |
| <b>ΔTSS (g/L)</b>          | 17,28      | 3,33       | 3,58       | 4,14       | 0,47       | 3,49       | 0,58       | 4,70   |
| <b>ΔTSS (%)</b>            | 97,19%     | 90,00%     | 90,63%     | 88,46%     | 35,88%     | 71,08%     | 14,25%     | 69,64% |
| <b>VSSin (g/L)</b>         | 4,81       | 3,08       | 3,43       | 3,93       | 1,04       | 4,22       | 3,54       | 3,44   |
| <b>VSS (g/L)</b>           | 0,21       | 0,37       | 0,37       | 0,36       | 0,65       | 1,06       | 3,02       | 0,86   |
| <b>ΔVSS (g/L)</b>          | 4,6        | 2,71       | 3,06       | 3,57       | 0,39       | 3,16       | 0,52       | 2,57   |
| <b>ΔVSS (%)</b>            | 95,63%     | 87,99%     | 89,21%     | 90,84%     | 37,50%     | 74,88%     | 14,69%     | 70,11% |
| <b>CE (%)</b>              | 36,27%     | 7,92%      | 12,29%     | 2,81%      | 5,02%      | 4,35%      | 17,85%     | 12,36% |
| <b>pH</b>                  | 7,56       | 7,61       | 7,35       | 7,3        | 7,13       | 7,17       | 7,21       | 7,33   |
| <b>Αγωγιμότητα (mS/cm)</b> | 6,89       | 5,20       | 2,55       | 2,41       | 2,36       | 2,47       | 2,50       | 3,48   |

Οι δύο κυψελίδες παρότι διέφεραν κατά έναν κύκλο λειτουργίας παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά, όπως διαπιστώνεται από τα διαγράμματα και τους πίνακες. Αρχικά, και οι δύο κυψελίδες πέτυχαν μέγιστο δυναμικό κατά τον πρώτο κύκλο τα 230 και τα 200 mV αντίστοιχα.

Οι τροφοδοσίες των κυψελίδων εξαρτήθηκαν από τις συνθήκες λειτουργίας του μεσόφιλου αναερόβιου χωνευτήρα. Ως συνέπεια αυτού, η σύσταση της παρουσίασε διακυμάνσεις μεταξύ των κύκλων λειτουργίας.

Παρατηρήθηκε, επιπλέον, ότι ένα μέρος του οργανικού φορτίου δεν καταναλωνόταν μέχρι και το τέλος του κύκλου στις δύο κυψελίδες και γι' αυτό χαρακτηρίζεται ως μη βιοαποικοδομήσιμο. Παρ' όλα αυτά τα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου ήταν παραπλήσια μεταξύ διαφορετικών κύκλων αλλά και μεταξύ των δύο κυψελίδων. Το μέσο ΔCOD ήταν 77% για την πρώτη και 82% για την δεύτερη. Ακόμα, να σημειωθεί ότι ενώ το COD μειωνόταν με πολύ γοργούς ρυθμούς φτάνοντας το ελάχιστο από τα πρώτα 24ωρα, το δυναμικό έφθινε με χαμηλότερους ρυθμούς. Από αυτή την παρατήρηση συμπεραίνεται η παρουσία εναλλακτικών δοτών ηλεκτρονίων εντός των κυψελίδων.

Αξιοσημείωτη θα χαρακτηριζόταν η διακύμανση των αποδόσεων ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ διαφορετικών κύκλων της ίδια κυψελίδας. Πιο αναλυτικά, για την πρώτη κυψελίδα η CE πήρε τιμές από 3,3 έως 29,5% με μέση τιμή το 11,7%, ενώ στη δεύτερη κυμαινόταν μεταξύ 2,8 και 36,3% και είχε μέση τιμή το 12,36%

Το pH και η αγωγιμότητα που μετρήθηκαν στις δειγματοληψίες ακολουθούσαν και για τις δύο κυψελίδες φθίνουσα πορεία. Η απόκριση αυτή οφείλεται στην προσρόφηση του ρυθμιστικού διαλύματος στο πορώδες των κόκκων γραφίτη. Με την πάροδο των κύκλων το pH διατηρήθηκε στις τιμές της τροφοδοσίας, χωρίς να χρειάζεται η προσθήκη ρυθμιστικού. Η αγωγιμότητα μειώθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, εξαιτίας της χαμηλής αγωγιμότητας της τροφοδοσίας. Η πτώση της αγωγιμότητας συνοδεύεται από μείωση του δυναμικού, καθώς δυσκολεύεται η ροή των φορτισμένων σωματιδίων.

Στα διαγράμματα 15 και 19 παρατηρείται η εξάρτηση του pH από τη συγκέντρωση των VFAs. Αναλυτικότερα, η τροφοδοσία που είναι πλούσια σε VFAs χαρακτηρίζεται από χαμηλό pH. Ύστερα, ακολουθεί ραγδαία μείωση της συγκέντρωσης των VFAs εντός των κυψελίδων όπως διαπιστώθηκε από τις δειγματοληψίες. Παράλληλα, παρατηρείται αύξηση του pH εντός της κυψελίδας μέχρι να προστεθεί νέα τροφοδοσία.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται χαρακτηριστικά η ταχύτατη μείωση της συγκέντρωσης του κάθε πτητικού λιπαρού οξέος ξεχωριστά μετά από μία τυχαία επιλεγμένη τροφοδοσία της δεύτερης κυψελίδας.



Πίνακας 20: Οι συγκεντρώσεις των VFAs της 2ης κυψελίδας σε τυχαίες ημερομηνίες τροφοδοσίας και δειγματοληψίας.

| Cell 2        | VFAs (ppm) |           |             |         |             |         |       |
|---------------|------------|-----------|-------------|---------|-------------|---------|-------|
| Time          | acetic     | propionic | iso-butyric | butyric | iso-valeric | valeric | total |
| Feed (0 h)    | 344        | 219,7     | 142,6       | 36,4    | 28,6        | 7,5     | 778,7 |
| Sumple (24 h) | 75         | 62,5      | 42,2        | 0       | 8,3         | 0       | 188   |
| Sumple (72 h) | 0          | 0         | 0           | 0       | 0           | 0       | 0     |

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται αρχικά οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του εκάστοτε πτητικού λιπαρού οξέος και έπειτα οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στις δειγματοληψίες. Από τις τιμές αυτές συμπεραίνεται ότι σε βάθος χρόνου τριών ημερών έχουν καταναλωθεί πλήρως όλα τα VFAs. Το βουτυρικό και το βαλερικό οξύ που βρίσκονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην τροφοδοσία είναι αυτά που εξαντλούνται πρώτα, σε λιγότερο από 24 ώρες.

Όσον αφορά τα ολικά αιωρούμενα στερεά που μετρήθηκαν κατά τις δειγματοληψίες στο τέλος των κύκλων βρέθηκε ότι η μέση ποσότητα TSS στην κυψελίδα 1 ήταν 1,04 g/L με μέση απομάκρυνση 73,54%, έναντι 1,08 g/L στην κυψελίδα 2, με μέση απομάκρυνση 69,64%. Ομοίως, η μέση συγκέντρωση εξόδου των VSS ήταν 0,87 g/L στην κυψελίδα 1 και 0,86 g/L στην κυψελίδα 2 με μέσες απομακρύνσεις 72,94% και 70,11% αντίστοιχα. Τα συμπεράσματα που εξάγονται για τις απομακρύνσεις των αιωρούμενων στερεών στις κυψελίδες 1 και 2 είναι ότι έχουν παραπλήσιες τιμές μεταξύ τους και ότι εξαιρουμένου του τελευταίου κύκλου και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζουν φθίνουσα πορεία. Η μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών μπορεί να οφείλεται στην ανάπτυξη ανταγωνιστικών μικροοργανισμών εντός των κυψελίδων.

Οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών που μετρήθηκαν στην εκροή του μεσόφιλου αναερόβιου χωνευτήρα είχαν εύρος από 25 έως 27,62 mg/L. Η εκροή αυτή αποτέλεσε, στη συνέχεια, την τροφοδοσία των κυψελίδων κατά την έναρξη κάθε κύκλου. Τα αμμωνιακά μετρήθηκαν ξανά στο άδειασμα των κυψελίδων στο τέλος κάθε κύκλου. Για παράδειγμα, σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στην 2<sup>η</sup> κυψελίδα σε κύκλο διάρκειας 7 ημερών, υπολογίστηκε απομάκρυνση των αμμωνιακών ίση με 56,12% για συγκέντρωση εισόδου ίση με 27,62 mg/L και συγκέντρωση εξόδου 12,12 mg/L στο τέλος του κύκλου.

### 1.3.2 Τροφοδοσία από τον θερμοφιλο αντιδραστήρα

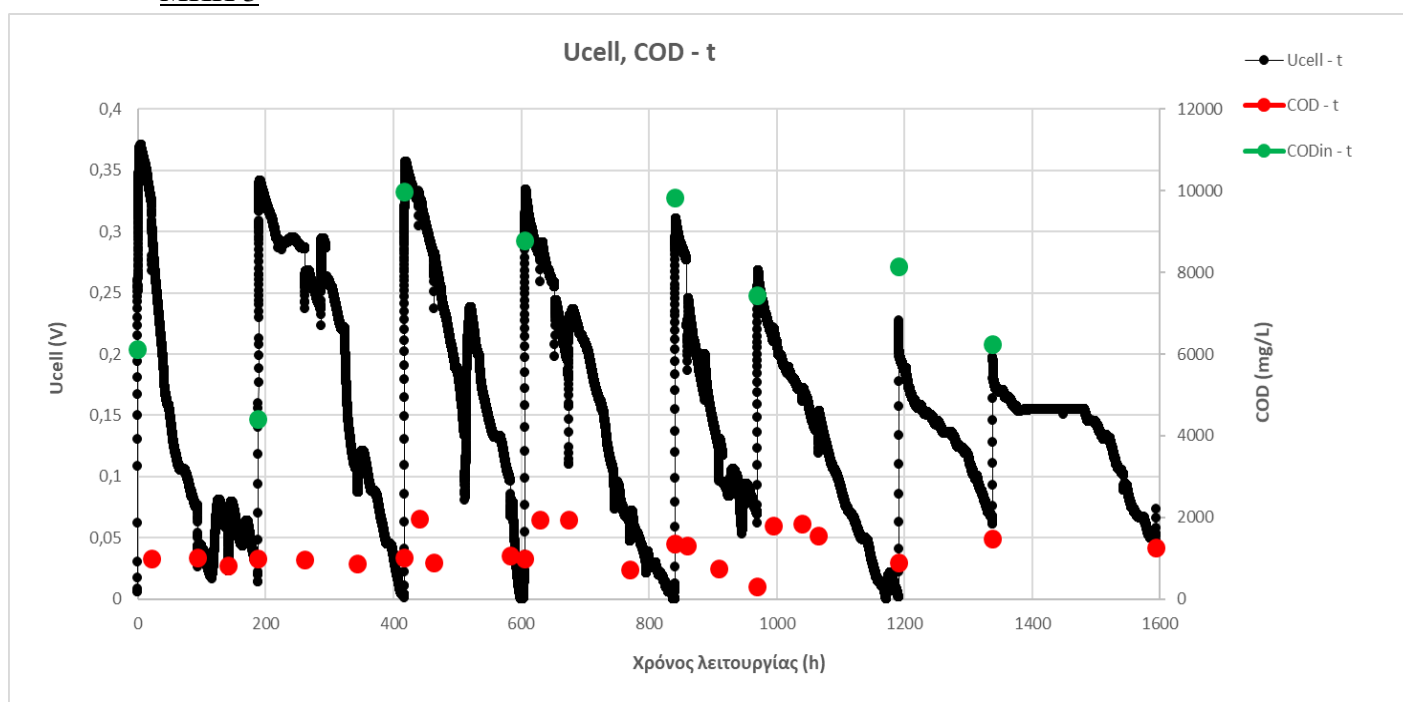
Η εκροή του θερμοφιλου αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδότηση των κυψελίδων 3 και 4. Οι συνθήκες λειτουργίας αυτών ήταν διαλείπωντος έργου με την τρίτη κυψελίδα να εκτελεί οκτώ κύκλους, ενώ η τέταρτη εκτέλεσε επτά. Η διαφορά στο πλήθος των κύκλων οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους που χρειαζόταν κάθε κυψελίδα μέχρι το δυναμικό της να πέσει σε μηδενικές τιμές. Τα μέσα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 21: Μέσα χαρακτηριστικά εκροής του θερμοφιλου χωνευτήρα.

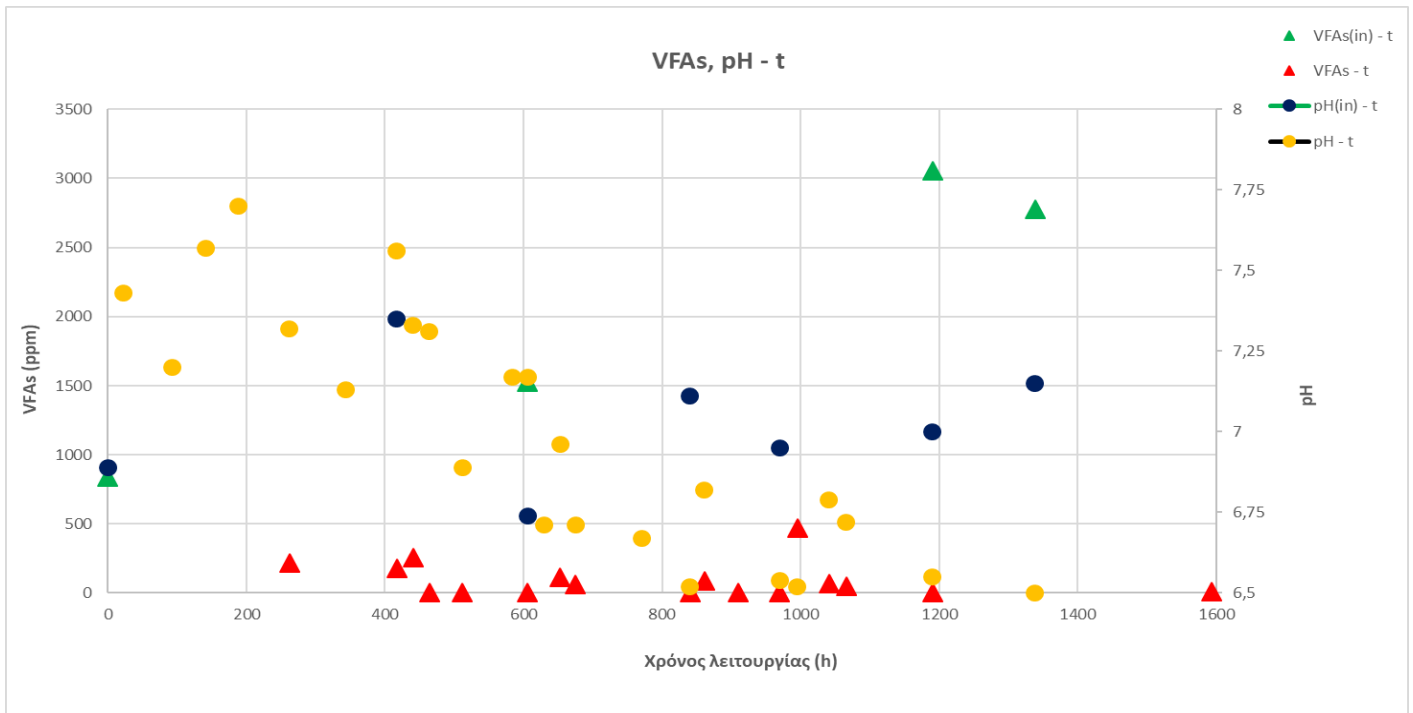
|                            |         |
|----------------------------|---------|
| <b>pH</b>                  | 7,05    |
| <b>Αγωγιμότητα (mS/cm)</b> | 3,64    |
| <b>COD (mg/L)</b>          | 7754,60 |
| <b>TSS (g/L)</b>           | 4,48    |
| <b>VSS (g/L)</b>           | 2,32    |
| <b>Συνολικά VFAS (ppm)</b> | 2049    |

Κατά τη διάρκεια και στο πέρας κάθε κύκλου πραγματοποιούνταν δειγματοληψίες τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες. Επίσης, παρουσιάζονται τα διαγράμματα δυναμικού και απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου, τα διαγράμματα VFAs και pH συναρτήσει του χρόνου και τα διαγράμματα απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών συναρτήσει του χρόνου για κάθε κυψελίδα.

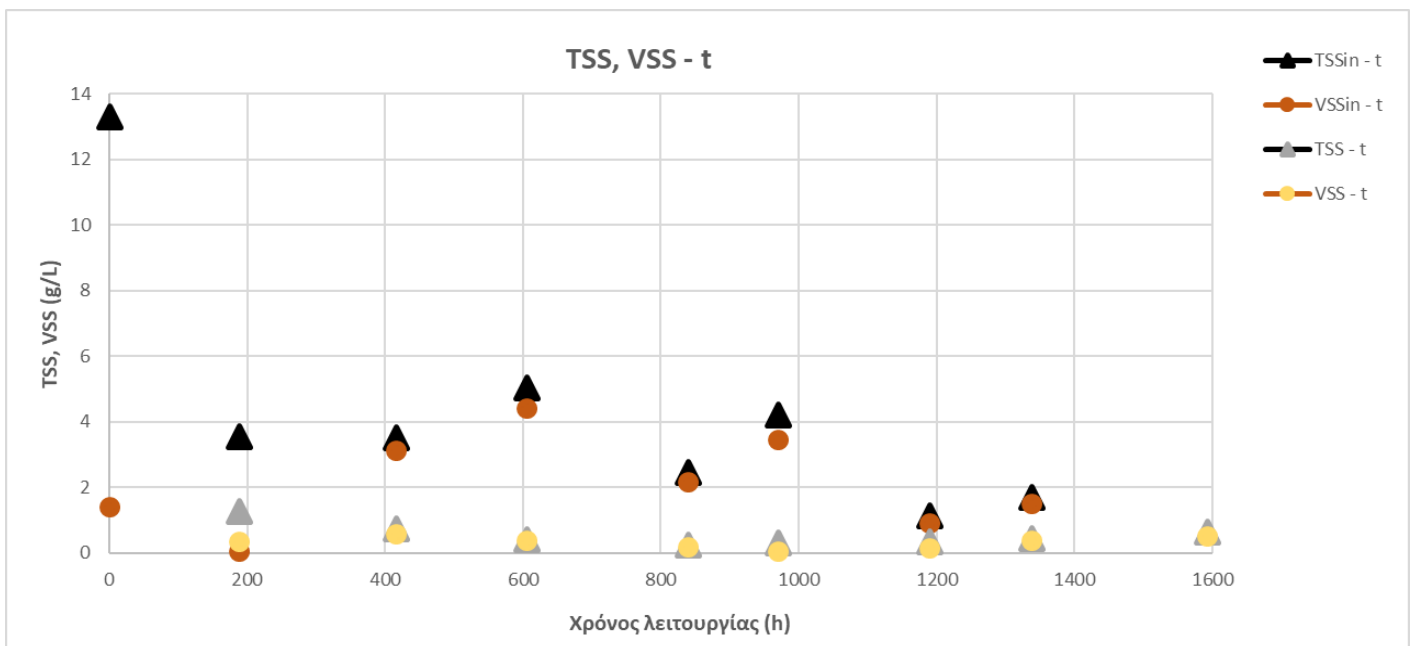
#### ΜΚΚ 3



Διάγραμμα 21: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου της 3ης ΜΚΚ για τροφοδοσία από την εκροή θερμοφιλου χωνευτήρα συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 22: Μεταβολή του pH της 3ης MKK συναρτήσει της συγκέντρωσης των VFAs στην πάροδο του χρόνου.

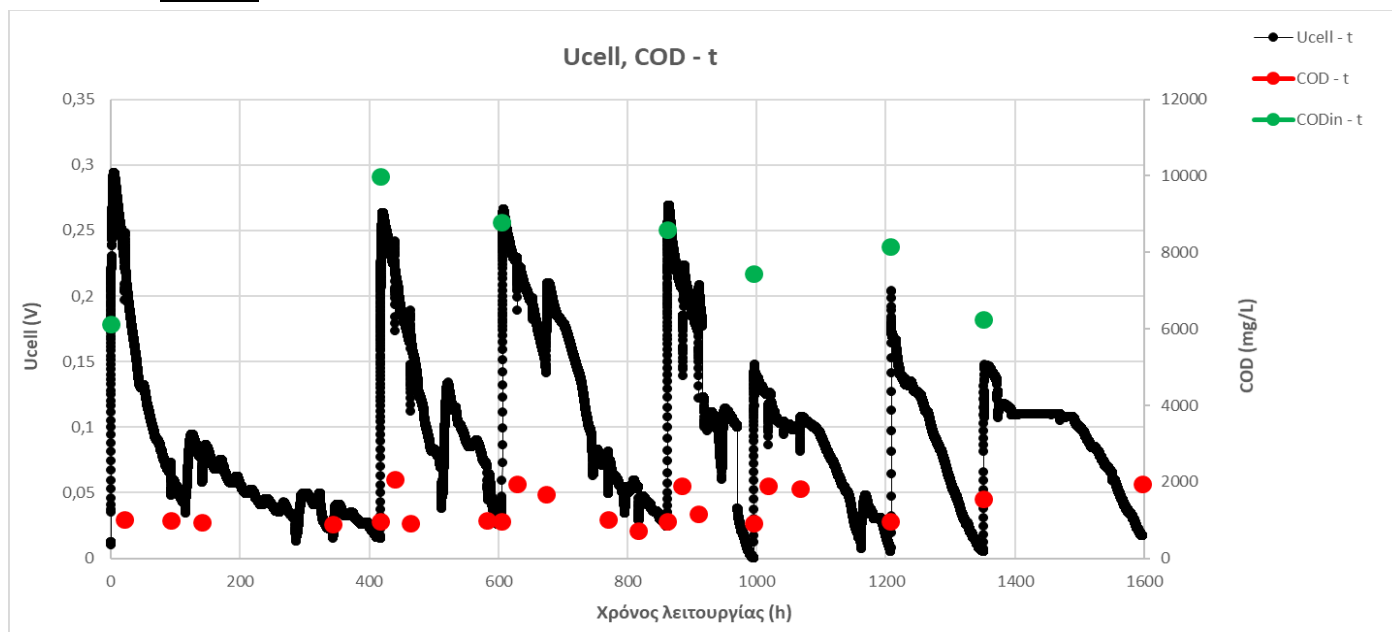


Διάγραμμα 23: Συγκεντρώσεις TSS, VSS στην έναρξη και στον τερματισμό κάθε κύκλου λειτουργίας της 3ης MKK.

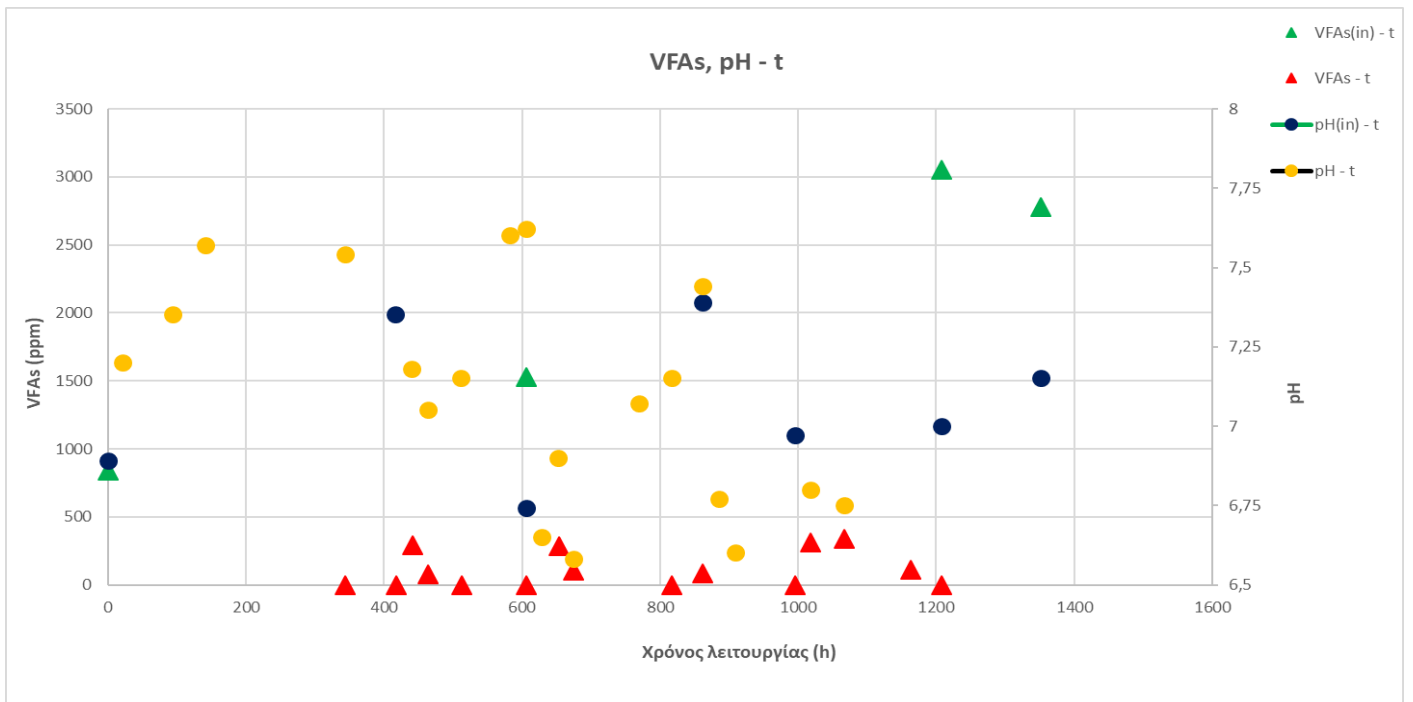
Πίνακας 22: Χαρακτηριστικά λειτουργίας της 3ης MKK κατά την τροφοδότησή της με την εκροή του θερμόφιλου χωνευτήρα.

|                     | 1ος κύκλος | 2ος κύκλος | 3ος κύκλος | 4ος κύκλος | 5ος κύκλος | 6ος κύκλος | 7ος κύκλος | 8ος κύκλος | Μ.Ο.   |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------|
| Διάρκεια (h)        | 189        | 228        | 188        | 235        | 130        | 220        | 149        | 254        | 199    |
| CODin (mg/L)        | 6123       | 4407       | 9972       | 8766,7     | 9833       | 7431       | 8144,7     | 6241,7     | 7614,9 |
| COD (mg/L)          | 985,6      | 999,5      | 971,7      | 1354       | 300        | 881        | 1466,2     | 1256,9     | 1026,9 |
| ΔCOD (mg/L)         | 5137,4     | 3407,5     | 9000,3     | 7412,7     | 9533       | 6550       | 6678,5     | 4984,8     | 6588   |
| ΔCOD (%)            | 83,90%     | 77,32%     | 90,26%     | 84,56%     | 96,95%     | 88,14%     | 82,00%     | 79,86%     | 85,37% |
| TSSin (g/L)         | 13,28      | 3,53       | 3,52       | 5,04       | 2,46       | 4,19       | 1,14       | 1,69       | 4,36   |
| TSS (g/L)           | 1,26       | 0,73       | 0,41       | 0,24       | 0,29       | 0,33       | 0,43       | 0,64       | 0,54   |
| ΔTSS (g/L)          | 12,02      | 2,8        | 3,11       | 4,8        | 2,17       | 3,86       | 0,71       | 1,05       | 3,82   |
| ΔTSS (%)            | 90,51%     | 79,32%     | 88,35%     | 95,24%     | 88,21%     | 92,12%     | 62,28%     | 62,13%     | 82,27% |
| VSSin (g/L)         | 1,4        |            | 3,12       | 4,4        | 2,15       | 3,46       | 0,89       | 1,51       | 2,42   |
| VSS (g/L)           | 0,34       | 0,58       | 0,36       | 0,17       | 0,04       | 0,14       | 0,36       | 0,5        | 0,31   |
| ΔVSS (g/L)          | 1,06       |            | 2,76       | 4,23       | 2,11       | 3,32       | 0,53       | 1,01       | 2,15   |
| ΔVSS (%)            | 75,71%     |            | 88,46%     | 96,14%     | 98,14%     | 95,95%     | 59,55%     | 66,89%     | 82,98% |
| CE (%)              | 12,21%     | 36,09%     | 11,28%     | 12,91%     | 5,72%      | 10,78%     | 8,04%      | 18,53%     | 14,44% |
| pH                  | 7,48       | 7,33       | 7,17       | 6,76       | 7,71       | 6,6        | 6,67       | 6,5        | 7,03   |
| Αγωγιμότητα (mS/cm) | 6,53       | 5,49       | 3,45       | 1,86       | 1,84       | 1,712      | 1,64       | 1,95       | 3,06   |

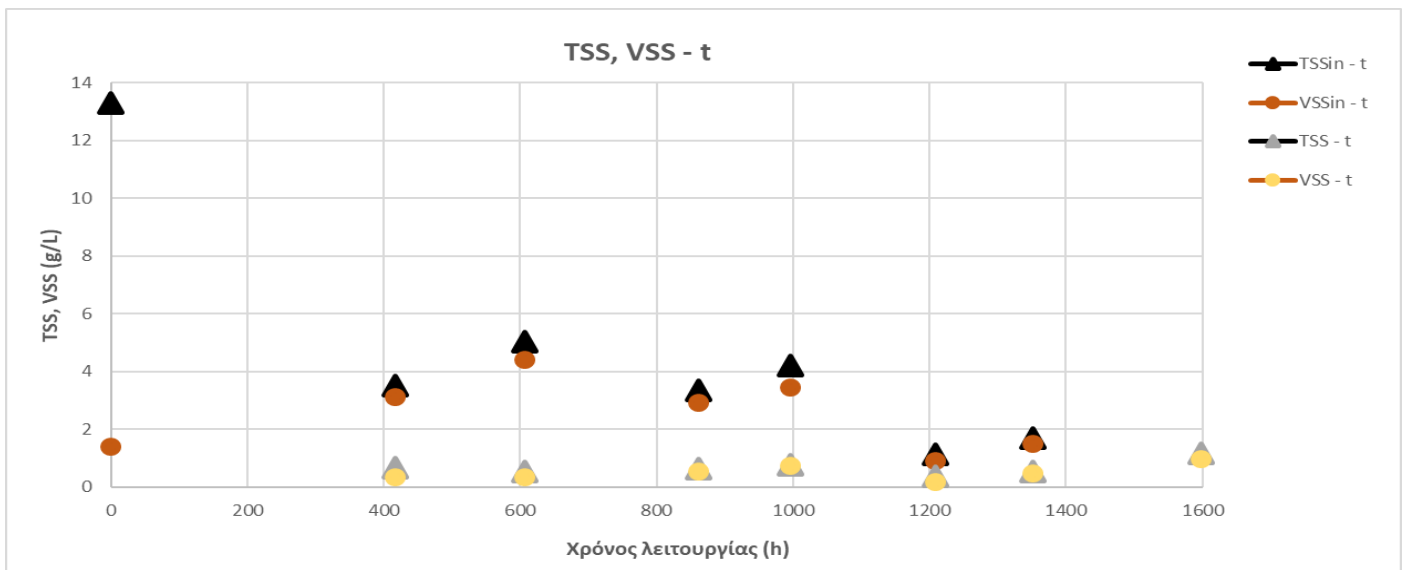
#### MKK 4



Διάγραμμα 24: Δυναμικό και απομάκρυνση οργανικού φορτίου της 4ης MKK για τροφοδοσία από την εκροή θερμόφιλου χωνευτήρα συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 25: Μεταβολή του pH της 4ης MKK συναρτήσει της συγκέντρωσης των VFAs στην πάροδο του χρόνου.



Διάγραμμα 26: Συγκεντρώσεις TSS, VSS στην έναρξη και στον τερματισμό κάθε κύκλου λειτουργίας της 4ης MKK.

Πίνακας 23: Χαρακτηριστικά λειτουργίας της 4ης MKK κατά την τροφοδότησή της με την εκροή του θερμοφίλου χωνευτήρα.

|                          | 1ος κύκλος | 2ος κύκλος | 3ος κύκλος | 4ος κύκλος | 5ος κύκλος | 6ος κύκλος | 7ος κύκλος | Μ.Ο.   |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------|
| Διάρκεια (h)             | 417        | 189        | 255        | 135        | 212        | 144        | 246        | 228    |
| COD <sub>in</sub> (mg/L) | 6123       | 9972       | 8766,7     | 8581       | 7431       | 8144,7     | 6241,7     | 7894,3 |
| COD (mg/L)               | 950        | 950,8      | 957,8      | 918,7      | 947        | 1547       | 1923       | 1170,6 |
| ΔCOD (mg/L)              | 5173       | 9021,2     | 7808,9     | 7662,35    | 6484       | 6597,7     | 4318,7     | 6723,7 |
| ΔCOD (%)                 | 84,48%     | 90,47%     | 89,07%     | 89,29%     | 87,26%     | 81,01%     | 69,19%     | 84,40% |
| TSS <sub>in</sub> (g/L)  | 13,28      | 3,52       | 5,04       | 2,91       | 4,19       | 1,14       | 1,69       | 4,54   |
| TSS (g/L)                | 0,67       | 0,54       | 0,65       | 0,76       | 0,38       | 0,55       | 1,16       | 0,67   |
| ΔTSS (g/L)               | 12,61      | 2,98       | 4,39       | 2,15       | 3,81       | 0,59       | 0,53       | 3,87   |
| ΔTSS (%)                 | 94,95%     | 84,66%     | 87,10%     | 73,88%     | 90,93%     | 51,75%     | 31,36%     | 73,52% |
| VSS <sub>in</sub> (g/L)  | 1,4        | 3,12       | 4,4        | 2,91       | 3,46       | 0,89       | 1,51       | 2,53   |
| VSS (g/L)                | 0,35       | 0,33       | 0,54       | 0,74       | 0,17       | 0,46       | 0,96       | 0,51   |
| ΔVSS (g/L)               | 1,05       | 2,79       | 3,86       | 2,17       | 3,29       | 0,43       | 0,55       | 2,02   |
| ΔVSS (%)                 | 75,00%     | 89,42%     | 87,73%     | 74,57%     | 95,09%     | 48,31%     | 36,42%     | 72,36% |
| CE (%)                   | 12,16%     | 5,39%      | 8,65%      | 4,86%      | 5,34%      | 3,93%      | 11,31%     | 7,38%  |
| pH                       | 7,48       | 7,33       | 7,17       | 6,76       | 7,71       | 6,6        | 6,67       | 7,10   |
| Αγωγιμότητα (mS/cm)      | 6,50       | 5,17       | 2,43       | 2,08       | 1,995      | 2,11       | 2,28       | 3,22   |

Τα διαγράμματα δυναμικού και απομάκρυνσης οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου φανερώνουν και στις δύο περιπτώσεις επαναληψιμότητα μεταξύ των κύκλων με σταδιακή μείωση του δυναμικού από τον προηγούμενο κύκλο στον επόμενο. Η τρίτη κυψελίδα επιτυγχάνει μέγιστο δυναμικό ίσο με με 330 mV, ενώ η τέταρτη 300 mV.

Η τροφοδότηση των κυψελίδων πραγματοποιούταν συνήθως σε διαφορετικές μέρες με αποτέλεσμα το οργανικό φορτίο εισόδου να μην είναι το ίδιο μεταξύ των δύο κυψελίδων, αλλά και μεταξύ των διαφορετικών κύκλων της ίδιας κυψελίδας. Επιπλέον, και για τις δύο κυψελίδες ένα μέρος του οργανικού φορτίου δεν καταναλωνόταν μέχρι και το τέλος του κύκλου. Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν 85,4% για την τρίτη κυψελίδα και 84,4% για την τέταρτη. Όσον αφορά τις αποδόσεις ηλεκτρικού φορτίου, αυτές είχαν και πάλι μεγάλες διακυμάνσεις, όπως και στις κυψελίδες 1 και 2 που τροφοδοτούνταν με την εκροή του μεσόφιλου χωνευτήρα. Η CE της τρίτης κυψελίδας ήταν διπλάσια της τέταρτης, 14,4% έναντι 7,4%.

Το pH και η αγωγιμότητα όπως και στις πρώτες δύο κυψελίδες παρουσίασαν σταδιακή μείωση προσεγγίζοντας επίσης τις τιμές της τροφοδοσίας.

Το pH αν και μειώνεται από τον ένα κύκλο στον άλλο, παρατηρείται αύξηση του κατά τη διάρκεια του κύκλου. Αυτό προκύπτει από τα διαγράμματα που συσχετίζουν το pH με τα VFAs και δείχνουν ότι η μείωση της συγκέντρωσης των VFAs σηματοδοτεί την αύξηση του pH. Το γεγονός αυτό επαληθεύτηκε και από τα τέσσερα σχετικά

διαγράμματα ανεξαρτήτως αν η τροφοδοσία των κυψελίδων προερχόταν από τον μεσόφιλο ή τον θερμόφιλο αντιδραστήρα.

Παρακάτω, παρατίθεται ένας πίνακας που παρουσιάζει τις πειραματικές τιμές της συγκέντρωσης των VFAs για τυχαία τροφοδοσία και δειγματοληψία της τέταρτης κυψελίδας.

Πίνακας 24: Οι συγκεντρώσεις των VFAs της 4ης κυψελίδας σε τυχαίες ημερομηνίες τροφοδοσίας και δειγματοληψίας.

| Cell 4          | VFAs (ppm) |           |             |         |             |         |          |
|-----------------|------------|-----------|-------------|---------|-------------|---------|----------|
|                 | acetic     | propionic | iso-butyric | butyric | iso-valeric | valeric | total    |
| Time Feed (0 h) | 598,014    | 515,33    | 323,689     | 28,847  | 52,16       | 7,8255  | 1525,866 |
| Sumple (24 h)   | 108,8      | 79,68     | 56,7        | 23,787  | 13,9        | 0       | 282,867  |
| Sumple (72 h)   | 36,9       | 36,3      | 26,8        | 0       | 5,2         | 0       | 105,2    |

Όπως προέκυψε για την εκροή του μεσόφιλου αντιδραστήρα, έτσι και στην προκειμένη περίπτωση το βουτυρικό και το βαλερικό είναι τα οξέα που βρίσκονται σε μικρότερη συγκέντρωση και είναι τα πρώτα που καταναλώνονται πλήρως.

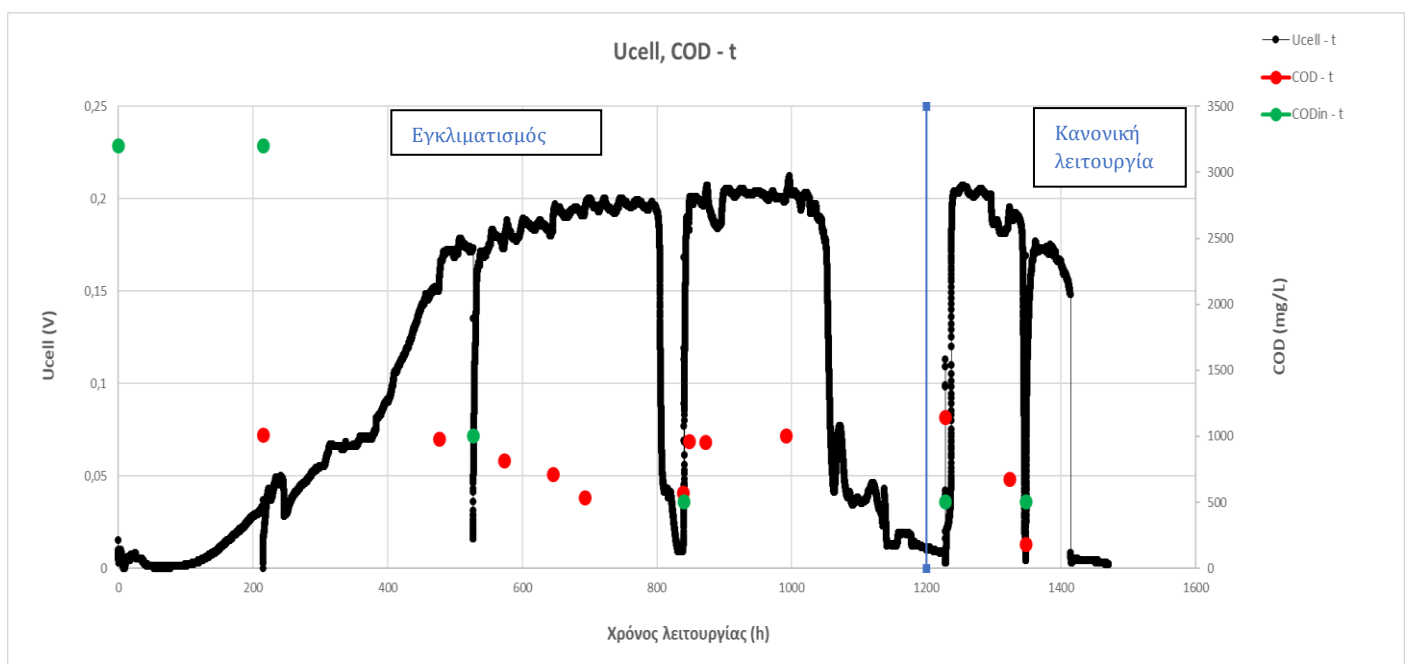
Όσον αφορά τα ολικά αιωρούμενα στερεά που μετρήθηκαν κατά τις δειγματοληψίες στο τέλος των κύκλων, βρέθηκε ότι η μέση ποσότητα TSS στην κυψελίδα 3 ήταν 0,54 g/L με μέση απομάκρυνση 82,27% έναντι 0,67 g/L στην κυψελίδα 4, με μέση απομάκρυνση 73,52%. Ομοίως, η μέση συγκέντρωση εξόδου των VSS ήταν 0,31 g/L στην κυψελίδα 3 και 0,51 g/L στην κυψελίδα 4 με μέσες απομακρύνσεις 82,98% και 72,36% αντίστοιχα. Τα συμπεράσματα που εξάγονται για τις απομακρύνσεις των αιωρούμενων στερεών μεταξύ των κυψελίδων που τροφοδοτούνται από την εκροή του θερμόφιλου αντιδραστήρα είναι ότι στην κυψελίδα 3 επιτυγχάνονται κατά 10% υψηλότερες απομακρύνσεις τόσο των TSS, όσο και των VSS συγκριτικά με την κυψελίδα 4. Μεταξύ, τώρα, των εκροών του μεσόφιλου και του θερμόφιλου χωνευτήρα παρατηρήθηκαν αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις TSS και VSS στον θερμόφιλο. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εξόδου στις κυψελίδες 3 και 4 στο πέρας των κύκλων. Παρ' όλα αυτά τα ποσοστά απομάκρυνσής τους κυμαίνονταν σε παραπλήσιες τιμές με αυτές των κυψελίδων 1 και 2 που τροφοδοτούνταν από την εκροή του μεσόφιλου.

Οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών στην εκροή του θερμόφιλου αντιδραστήρα κυμαίνονταν από 79 έως 167 mg/L. Ενδεικτικά για έναν κύκλο λειτουργίας της 4<sup>ης</sup> κυψελίδας, διάρκειας 12 ημερών, υπολογίστηκε απομάκρυνση αμμωνιακών ίση με 96,38% για συγκέντρωση εισόδου ίση με 79 mg/L και συγκέντρωση δείγματος στο τέλος του κύκλου ίση με 2,86 mg/L. Σε γενικές γραμμές η μέση συγκέντρωση αμμωνιακών στην εκροή του θερμόφιλου αντιδραστήρα ήτα αρκετά υψηλότερη από αυτή του μεσόφιλου (134 έναντι 26,31 mg/L).

## 2. ΜΚΚ δύο θαλάμων (τύπου Η)

Τα πειράματα που αφορούσαν την ΜΚΚ δύο θαλάμων χωρίζονται σε δύο φάσεις και είχαν συνολική διάρκεια περίπου 1500 ώρες. Στην πρώτη φάση πραγματοποιήθηκε ο εγκλιματισμός της κυψελίδας, ο οποίος αποτελούταν από τέσσερις κύκλους τροφοδοσίας με αναερόβια ιλύ, ρυθμιστικό διάλυμα, τα τρία διαλύματα ιχνοστοιχείων και γλυκόζη. Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας φαίνονται αναλυτικά στην πειραματική διαδικασία στην παράγραφο του εγκλιματισμού. Στην δεύτερη φάση μελετήθηκε η κανονική λειτουργία της κυψελίδας με τροφοδοσία που αποτελούταν μόνο από το ρυθμιστικό διάλυμα και τη γλυκόζη. Σε όλες τις περιπτώσεις το κύκλωμα έκλεινε με εξωτερική αντίσταση 1000 Ω.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν κατά της λειτουργία της κυψελίδας και στις δύο φάσεις ήταν οι εξής: το δυναμικό ( $U_{cell}$ ), η απομάκρυνση του COD, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (CE), το pH και η αγωγιμότητα. Στο παρακάτω διάγραμμα παρατηρούνται οι τιμές του δυναμικού που αναπτύχθηκε και η απομάκρυνση του COD συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 27: Δυναμικό και απομάκρυνση COD συναρτήσει του χρόνου στην ΜΚΚ δύο θαλάμων.

Το παραπάνω διάγραμμα είναι χωρισμένο στις δύο φάσεις λειτουργίας, την κανονική και τον εγκλιματισμό. Με μαύρο χρώμα έχει προκύψει μία καμπύλη που αποτελείται από τα σημεία του δυναμικού ( $U_{cell}$ ), ενώ με πράσινο και κόκκινο είναι αποτυπωμένες οι συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου, αντιστοίχως, του COD. Όπως φαίνεται και από το σχήμα της καμπύλης, κάθε κύκλος εγκλιματισμού και κάθε κύκλος λειτουργίας ξεκινάει με την τροφοδοσία, δηλαδή την προσθήκη μιας συνήθως υψηλής συγκέντρωσης COD (πράσινη κουκίδα). Ακολουθεί αύξηση του δυναμικού έως μια



μέγιστη τιμή όπου προσωρινά σταθεροποιείται δημιουργώντας ένα πλατό. Τελικά, η κατανάλωση του διαθέσιμου οργανικού υποστρώματος (COD) συνοδεύεται με μείωση του δυναμικού μέχρι κάποια ελάχιστη τιμή και ώπου να ξεκινήσει ο νέος κύκλος. Τα κόκκινα σημεία έχουν προκύψει από τις πειραματικές αναλύσεις και αντιστοιχούν στη συγκέντρωση COD που υπάρχει στην κυψελίδα τη στιγμή της δειγματοληψίας. Από τη διαφορά συγκέντρωσης του COD δειγματοληψίας και του COD εισόδου (COD<sub>in</sub>) προκύπτει το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν για κάθε κύκλο από το διάγραμμα είναι αναλυτικά τα εξής. Στον πρώτο και στον δεύτερο κύκλο εγκλιματισμού το σύστημα τροφοδοτήθηκε με γλυκόζη συγκέντρωσης οργανικού φορτίου 3200 mg COD/L. Ο πρώτος κύκλος είχε διάρκεια περίπου 200 ώρες και το μέγιστο δυναμικό που επιτεύχθηκε ήταν τα 30 mV, ενώ ο δεύτερος κύκλος διήρκησε περίπου 300 ώρες και είχε μέγιστο δυναμικό τα 174 mV. Στον τρίτο κύκλο η συγκέντρωση COD της τροφοδοσίας μειώθηκε στα 1000 mg/L. Η διάρκειά του ήταν επίσης 300 ώρες περίπου και περίπου στα μισά το σύστημα έπιασε το μέγιστο δυναμικό (200) mV, το οποίο και διατήρησε για 120 περίπου ώρες, μέχρι να πέσει απότομα. Στον τέταρτο και τελευταίο κύκλο εγκλιματισμού το σύστημα πιάνει αμέσως μέγιστο δυναμικό, το οποίο διατηρεί για τη μεγαλύτερη διάρκεια του. Η συγκέντρωση COD εισόδου μειώθηκε στο μισό (500 mg COD/L) και η διάρκεια του κύκλου ήταν περίπου 400 ώρες. Ακολούθησαν δύο κύκλοι κανονικής λειτουργίας, όπου η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου στην είσοδο ήταν επίσης 500 mg COD/L. Το σύστημα έπιασε εξίσου γρήγορα το ίδιο μέγιστο δυναμικό, παρά την απουσία αναερόβιας ιλύος και των ιχνοστοιχείων, γεγονός που επαληθεύει τον επιτυχή εγκλιματισμό. Οι δύο κύκλοι κανονικής λειτουργίας είχαν μικρότερη διάρκεια από αυτούς του εγκλιματισμού (120 και 100 ώρες περίπου), γεγονός που οφείλεται στη μικρότερη συγκέντρωση COD στην είσοδο.

Πίνακας 25: Χαρακτηριστικά εγκλιματισμού της MKK δύο θαλάμων.

|                                | <b>1ος Κύκλος<br/>Εγκλιματισμού</b> | <b>2ος Κύκλος<br/>Εγκλιματισμού</b> | <b>3ος Κύκλος<br/>Εγκλιματισμού</b> |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>COD<sub>in</sub> (mg/L)</b> | 3200                                | 3200                                | 1000                                |
| <b>COD (mg/L)</b>              | 1005,7                              | 978                                 | 531                                 |
| <b>ΔCOD (mg/L)</b>             | 2194,3                              | 2222                                | 469                                 |
| <b>ΔCOD (%)</b>                | 68,57%                              | 69,44%                              | 46,90%                              |
| <b>CE (%)</b>                  | 0,10%                               | 1,56%                               | 13,52%                              |

Όσον αφορά την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, αν και είναι πολύ μικρή για τους δύο πρώτους κύκλους φαίνεται να έχει ραγδαία αύξηση από τον ένα κύκλο στον άλλο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος (I) μεταξύ των κύκλων, κάτι που φανερώνεται αναλογικά και από το αντίστοιχο δυναμικό.

Σε κάθε δειγματοληψία γινόταν ακόμα μέτρηση του pH και της αγωγιμότητας της ανόδου. Το pH κυμάνθηκε σε τιμές από 7,35 έως 7,75 με μέση τιμή το 7,53 και η αγωγιμότητα κυμάνθηκε μεταξύ των 8,87 και 11,04 mS/cm με μέση τιμή τα 10,39 mS/cm. Οι τιμές του pH και τις αγωγιμότητας ήταν σε γενικές γραμμές σταθερές λόγω της παρουσίας του ρυθμιστικού διαλύματος.

## Δ. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής μελετήθηκε η παραγωγή ηλεκτρισμού σε συστοιχία Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (ΜΚΚ) υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Κατόπιν, υπολογίστηκε το ηλεκτρικό ρεύμα που παρήγαγαν μέσω ελέγχου του δυναμικού ( $U_{cell}$ ), η ικανότητα απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (CE) σε κάθε κύκλο λειτουργίας. Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, διαχωρίζονται τρεις περίοδοι πειραμάτων. Αρχικά, μελετήθηκαν τα παραπάνω χαρακτηριστικά σε συνθήκες συνεχούς και διαλείποντος έργου σε τέσσερις ΜΚΚ ενός θαλάμου. Έπειτα, σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας παρατηρήθηκε η απόδοση των κυψελίδων όταν συνδέθηκαν σε σειρά και παράλληλα. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν με τροφοδοσία από εκχυλίσματα αποξηραμένων ζυμώσιμων οικιακών αποβλήτων (FORBI) και ρυθμιστικού διαλύματος για την επίτευξη σταθερού pH και αγωγιμότητας. Στην τρίτη φάση των πειραμάτων το σύστημα επανήλθε σε λειτουργία διαλείποντος έργου και η τροφοδοσία αντικαταστάθηκε από τις εκροές των αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης που λειτουργούσαν σε μεσόφιλες και θερμοφιλες συνθήκες. Σε αυτή τη φάση εκτός από την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου μελετήθηκε ακόμα η παρουσία πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) και η μεταβολή που προκαλούν στο pH του συστήματος, η παρουσία ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS και VSS) και η παρουσία αμμωνιακών ιόντων. Τέλος, παράλληλα με τις παραπάνω αναλύσεις πραγματοποιήθηκε ο εγκλιματισμός και οι πρώτοι κύκλοι κανονικής λειτουργίας μιας ΜΚΚ δύο θαλάμων. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων και των υπολογισμών αναλύονται στη συνέχεια.

Κατά τη μελέτη λειτουργίας των ΜΚΚ ενός θαλάμου με τροφοδοσία από εκχυλισμένο FORBI και ρυθμιστικό διάλυμα δύο κυψελίδες λειτούργησαν σε συνθήκες συνεχούς έργου και δύο σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Παρότι και στις δύο περιπτώσεις το δυναμικό που αναπτύσσεται είναι της τάξης των 350 – 450 mV, σε συνθήκες διαλείποντος έργου παρατηρούνται σημαντικά υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, η μέση απομάκρυνση οργανικού φορτίου σε συνθήκες διαλείποντος έργου ήταν 93%, έναντι 85% σε συνεχείς συνθήκες και το CE από 10% για διαλείπον έργο μειώνεται στο 1,5% για συνεχή τροφοδοσία. Κατά τη συνεχή λειτουργία εξαιτίας του υδραυλικού χρόνου παραμονής δε δόθηκε αρκετός χρόνος στο σύστημα να μειώσει παραπάνω τη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου. Το ποσοστό απομάκρυνσης όμως κρίνεται ικανοποιητικό.

Όσον αφορά τη συνδεσμολογία των κυψελίδων προέκυψαν οι ακόλουθες παρατηρήσεις. Κατά τη σύνδεση τους σε σειρά το δυναμικό της συστοιχίας αυξήθηκε σημαντικά, αφού ισούται με το άθροισμα των επί μέρους δυναμικών, έχοντας σαν μέση τιμή τα 640 mV. Ωστόσο, κατά τη συγκεκριμένη συνδεσμολογία παρατηρήθηκε

μείωση της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου στο 61% και της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου στο 1% συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές κατά την αυτόνομη λειτουργία τους. Κατά την παράλληλη σύνδεση τα δυναμικά των κυψελίδων και της συστοιχίας εξισώθηκαν και πήραν τιμές παραπλήσιες αυτών της αυτόνομης λειτουργίας. Η σύνδεση αυτή συνοδεύτηκε, επίσης, από μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου στο 60% και αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου σε τιμές πάνω από 2%. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι για MKK που λειτουργούν σε συνεχείς συνθήκες μπορεί να επιλεγθεί κατάλληλη σύνδεσή τους ή αυτόνομη λειτουργία ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η σύνδεση σε σειρά επιτυγχάνει την υψηλότερη ένταση ρεύματος, υστερώντας όμως σε απομάκρυνση COD και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, ενώ η παράλληλη σύνδεση επιτυγχάνει τις υψηλότερες αποδόσεις CE.

Στην τελευταία φάση των πειραμάτων μελετήθηκε η τροφοδότηση των κυψελίδων με τις εκροές των αναερόβιων χωνευτήρων του εργαστηρίου σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Η τροφοδοσία αυτή είχε παραπλήσιο pH με το ρυθμιστικό διάλυμα που χρησιμοποιούταν στην πρώτη φάση των πειραμάτων ( $\sim 7$ ), αλλά διέφερε σημαντικά ως προς τη συγκέντρωση οργανικού φορτίου και ως προς την αγωγιμότητα. Οι συγκεντρώσεις COD της τροφοδοσίας των αντιδραστήρων κυμαινόταν από 6000 έως 10000 mg/L έναντι 1600 mg COD/L που περιείχε το εκχύλισμα FORBI και η αγωγιμότητα κυμαινόταν στο 2,5 – 3,5 mS/cm έναντι 10 περίπου που είχε το ρυθμιστικό διάλυμα. Επιπλέον, η παρουσία του ρυθμιστικού εξασφάλισε την σταθερότητα του pH κατά τη λειτουργία της κυψελίδας. Αντίθετα, για τροφοδοσία από τις εκροές των αντιδραστήρων το pH σε κάθε κύκλο αυξανόταν με την κατανάλωση των VFAs από τους μικροοργανισμούς. Οι μέσες αποδόσεις ηλεκτρικού φορτίου είναι παραπλήσιες για τις τρεις διαφορετικές τροφοδοσίες (9,95% για το εκχύλισμα FORBI, 12,02% για την εκροή του μεσόφιλου και 9,41% για την εκροή του θερμόφιλου χωνευτήρα). Η τροφοδοσία εκχυλίσματος FORBI παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού φορτίου με τιμές μεγαλύτερες του 92% έναντι τιμών μικρότερων του 85% για την τροφοδοσία από τους αντιδραστήρες. Οι εκροές των δύο αντιδραστήρων παρουσίασαν γενικά παραπλήσια χαρακτηριστικά. Κύρια διαφορά τους αποτελεί η συγκέντρωση των VFAs, των αιωρούμενων στερεών και των αμμωνιακών ιόντων, τα οποία είναι περισσότερα στον θερμόφιλο χωνευτήρα. Παρ' όλα αυτά τα ποσοστά απομάκρυνσής τους και στις δύο περιπτώσεις ήταν παραπλήσια.

Από την τροφοδότηση των MKK με τις εκροές των αναερόβιων χωνευτήρων εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι συγκεκριμένες διατάξεις έχουν τη δυνατότητα αποτελεσματικής επεξεργασίας σύνθετου αποβλήτου συνοδευόμενη με παραγωγή ενέργειας. Διατηρώντας υψηλή κατανάλωση του οργανικού φορτίου, εκμηδενίστηκαν τα VFAs και αφαιρέθηκαν σχεδόν πλήρως τα ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά.

## Ε. Συμπεράσματα

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εξήχθησαν διάφορα συμπεράσματα σχετικά με τις συνθήκες λειτουργίας των ΜΚΚ ενός θαλάμου, τα οποία αναλύονται επιγραμματικά παρακάτω:

- Η λειτουργία σε συνθήκες διαλείποντος έργου είναι πιο αποτελεσματική συγκριτικά με τη συνεχή λειτουργία, ως προς την απομάκρυνση οργανικού φορτίου και ως προς την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου. Αυτό προκύπτει από το μεγαλύτερο χρόνο παραμονής που έχει η τροφοδοσία εντός των κυψελίδων.
- Η συνεχής λειτουργία επιτυγχάνει συνεχή παροχή οργανικού υποστρώματος στους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα τη συνεχή παραγωγή ηλεκτρισμού χωρίς τις μεγάλες αυξομειώσεις του δυναμικού που παρουσιάζει η batch λειτουργία.
- Για την επίτευξη υψηλού δυναμικού, συνεπώς και υψηλής έντασης ηλεκτρικού ρεύματος προτείνεται η συνδεσμολογία πολλών ΜΚΚ σε σειρά. Επιπροσθέτως, οι κυψελίδες που σε αυτονομία παρουσιάζουν υψηλότερο δυναμικό, σε παράλληλη σύνδεση μειώνουν την δική τους παράγωγη για να αυξήσουν το δυναμικό των πιο “αδύναμων”.
- Οι ΜΚΚ αποτελούν μία εναλλακτική μέθοδο αξιοποίησης των ζυμώσιμων οικιακών αποβλήτων για την παραγωγή ενέργειας. Τα προεπεξεργασμένα οργανικά αυτά απόβλητα (FORBI) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τροφοδοσία των κυψελίδων είτε άμεσα κατόπιν εκχύλισης τους, είτε έμμεσα από τις εκροές αναερόβιων χωνευτήρων που τροφοδοτούνται με αυτά. Το εκχύλισμα στην μία περίπτωση απαιτεί την παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος, έτσι ώστε να επιτευχθεί pH κατάλληλο για τους μικροοργανισμούς και αγωγιμότητα κατάλληλη για την ανταλλαγή των ιόντων στην άνοδο και την κάθοδο. Αντιθέτως, η τροφοδοσία από τις εκροές των αντιδραστήρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αυτούσια, χωρίς ρυθμιστικό, καθώς κατέχει ήδη το επιθυμητό pH.
- Η λειτουργία των κυψελίδων με τροφοδοσία από τις εκροές των αναερόβιων χωνευτήρων ανέδειξε την ικανότητα τους να απομακρύνουν σε μεγάλο βαθμό τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), τα αιωρούμενα στερεά (TSS και VSS) και τα αμμωνιακά ιόντα, στα οποία ήταν πλούσια η τροφοδοσία.
- Τέλος, μεταξύ των κύκλων λειτουργίας των κυψελίδων με τροφοδοσία από τους αναερόβιους χωνευτήρες παρατηρήθηκε μείωση των μέγιστων δυναμικών σε συνδυασμό με ταχεία κατανάλωση του οργανικού φορτίου. Εξάγεται, λοιπόν, το συμπέρασμα ότι εντός των κυψελίδων είχε αναπτυχθεί ανταγωνιστική μικροχλωρίδα που κατανάλωνε μέρος του οργανικού υποστρώματος, χωρίς να παράγει ηλεκτρισμό.

## Στ. Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Από την επεξεργασία πειραματικών μετρήσεων και τη σύνοψη των αποτελεσμάτων προκύπτουν κάποιες προτάσεις για την επέκταση της μελέτης των συγκεκριμένων ΜΚΚ.

- Χρήση διαφορετικών ανοδικών ηλεκτροδίων, όπως ύφασμα και χαρτί από άνθρακα, στη θέση των κόκκων και της ράβδου γραφίτη. Η συγκεκριμένη αλλαγή επηρεάζει τους μικροοργανισμούς και το σχηματισμό βιοϋμένα, οπότε παρουσιάζει ενδιαφέρον στις συγκεκριμένες διατάξεις να μεταβληθεί εντελώς το περιεχόμενο του κελιού και να παρακολουθηθεί εκ νέου η λειτουργία του.
- Συνεχής λειτουργία των ΜΚΚ ενός θαλάμου με τροφοδοσία την εκροή των αναερόβιων αντιδραστήρων. Ο σκοπός είναι η παρατήρηση και η σύγκριση της επίδοσης του συστήματος με τις συνθήκες διαλείποντος έργου.
- Τροφοδοσία των εκροών των αναερόβιων χωνευτήρων στη ΜΚΚ δύο θαλάμων. Δεδομένου ότι τελείωσε η περίοδος εγκλιματισμού της ΜΚΚ δύο θαλάμων, θα ήταν χρήσιμο να καταγραφεί η απόκριση της διαφορετικής διάταξης στο ίδιο απόβλητο, με το οποίο τροφοδοτήθηκαν οι ΜΚΚ ενός θαλάμου στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής.
- Ανάπτυξη μοντέλου που να προσομοιώνει τη λειτουργία των ΜΚΚ προκειμένου να διερευνηθούν περαιτέρω τα φαινόμενα που εξελίσσονται στις κυψελίδες.

Όλες οι προτάσεις έχουν σαν στόχο την καλύτερη κατανόηση των δυνατοτήτων των ΜΚΚ με απώτερο σκοπό την ένταξη αυτής της τεχνολογίας στην συμβατική διαδικασία επεξεργασίας αποβλήτων ακόμα και στην καθημερινή ζωή.

## Βιβλιογραφία

1. Ασημακόπουλος, Δ., *Εισαγωγή στο Ενεργειακό Ζήτημα, in Ορθολογική και Αειφορική Διαχείριση Ενέργειας*. 2016: Σχολή ΧΜ, ΕΜΠ, Αθήνα.
2. Ritchie, H. and M. Roser *Fossil Fuels*. 2017.
3. <http://www.allaboutenergy.gr/>.
4. Ohliger, T., *Καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής*. 2019: [www.europarl.europa.eu/factsheets/el](http://www.europarl.europa.eu/factsheets/el).
5. Guwy, A.J., et al., *Fermentative biohydrogen production systems integration*. *Bioresource Technology*, 2011. **102**(18): p. 8534-8542.
6. Du, Z., H. Li, and T. Gu, *A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy*. *Biotechnology advances*, 2007. **25**(5): p. 464-482.
7. C., P.M. and W.A. D., *Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds*. 1911. **84**(571): p. 260-276.
8. Cohen, B., *The bacterial culture as an electrical half-cell*. *Bacteriol*, 1931. **21**(1): p. 18-19.
9. Allen, R.M. and H.P. Bennetto, *Microbial fuel-cells*. *Applied biochemistry biotechnology Advances*, 1993. **39**(1): p. 27-40.
10. Habermann, W. and E.H. Pommer, *Biological fuel cells with sulphide storage capacity*. *Applied Microbiology and Biotechnology Advances*, 1991. **35**(1): p. 128-133.
11. Kim, B.H., et al., *Electrochemical activity of an Fe (III)-reducing bacterium, Shewanella putrefaciens IR-1, in the presence of alternative electron acceptors*. *Biotechnology Techniques*, 1999. **13**(7): p. 475-478.
12. Keller, J., *"Brewing a sustainable energy solution"*. 2007: The University of Queensland, Australia.
13. Αγγελής, Γ., *Μικροβιολογία και Μικροβιακή Τεχνολογία, 1η έκδοση*. 2007, Εκδόσεις Σταμούλης ΑΕ, Αθήνα.
14. Τρεμούλη, Α., *"Ανάπτυξη καινοτόμου διεργασίας κυψελίδας καυσίμου για την ενεργειακή αξιοποίηση υγρών αποβλήτων"*, in *Τμήμα Χημικών Μηχανικών*. 2013, Πανεπιστήμιο Πατρών.
15. Logan, B.E., *Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells*. *Nature Reviews Microbiology*, 2009. **7**(5): p. 375.
16. Pandit, S., et al., *Performance of electron acceptors in catholyte of a two-chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane*. *Bioresource technology*, 2011. **102**(3): p. 2736-2744.
17. Μασαβέτας, Κ., *Εισαγωγή στη Χημική Θερμοδυναμική*. 2005, Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ.
18. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Fundamentals and applications*. *Electrochemical Methods*, 2001. **2**: p. 482.
19. [https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst_equation).
20. Gil, G.C., et al., *Operational parameters affecting the performance of a mediatorless microbial fuel cell*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2003. **18**(4): p. 327-334.
21. Μπεμπέλης, Σ., *Σημειώσεις Ηλεκτροχημείας*. 2001: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.
22. Fan, Y., H. Hu, and H.J.J.o.P.S. Liu, *Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration*. 2007. **171**(2): p. 348-354.
23. Ledezma, P., et al., *The first self-sustainable microbial fuel cell stack*. 2013. **15**(7): p. 2278-2281.

24. Logan, B.E., *Microbial fuel cells*. 2008: John Wiley & Sons.
25. Liu, H. and B.E. Logan, *Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane*. Environmental science technology, 2004. **38**(14): p. 4040-4046.
26. Li, S., C. Cheng, and A. Thomas, *Carbon-based microbial-fuel-cell electrodes: From conductive supports to active catalysts*. Advanced Materials, 2017. **29**(8): p. 1-30.
27. Dumas, C., et al., *Checking graphite and stainless anodes with an experimental model of marine microbial fuel cell*. Bioresource technology, 2008. **99**(18): p. 8887-8894.
28. Rismani-Yazdi, H., et al., *Cathodic limitations in microbial fuel cells: an overview*. Journal of Power Sources, 2008. **180**(2): p. 683-694.
29. Cristiani, P., et al., *Cathodic and anodic biofilms in single chamber microbial fuel cells*. Bioelectrochemistry, 2013. **92**: p. 6-13.
30. Xia, X., et al., *Long-term effect of set potential on biocathodes in microbial fuel cells: electrochemical and phylogenetic characterization*. Bioresource technology, 2012. **120**: p. 26-33.
31. Zhao, F., et al., *Application of pyrolysed iron (II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(12): p. 1405-1410.
32. Zhang, L., et al., *Anodic current distribution in a liter-scale microbial fuel cell with electrode arrays*. Chemical engineering journal, 2013. **223**: p. 623-631.
33. Pandey, P., et al., *Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery*. Applied Energy, 2016. **168**: p. 706-723.
34. Oliveira, V., et al., *Overview on the developments of microbial fuel cells*. Biochemical engineering journal, 2013. **73**: p. 53-64.
35. Cheng, S., D. Xing, and B.E. Logan, *Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures*. Biosensors and Bioelectronics, 2011. **26**(5): p. 1913-1917.
36. Jong, B.C., et al., *Enrichment, performance, and microbial diversity of a thermophilic mediatorless microbial fuel cell*. Environmental science and technology, 2006. **40**(20): p. 6449-6454.
37. Sun, R., et al., *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, 2014. **39**(35): p. 19912-19920.
38. Madjarov, J., et al., *The performance of microbial anodes in municipal wastewater: Pre-grown multispecies biofilm vs. natural inocula*. Bioresource technology, 2016. **221**: p. 165-171.
39. Nam, J.-Y., et al., *Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells*. Biosensors and Bioelectronics, 2010. **25**(5): p. 1155-1159.
40. Olivier, L., et al., *Effect of increasing anodic NaCl concentration on microbial fuel cell performance*. Bioresource Technology, 2012. **112**: p. 336-340.
41. Baiano, A.J.M., *Recovery of biomolecules from food wastes: a review*. 2014. **19**(9): p. 14821-14842.
42. <https://waste4think.eu/el/>.
43. Ledezma, P., J. Greenman, and I. Ieropoulos, *Maximising electricity production by controlling the biofilm specific growth rate in microbial fuel cells*. Bioresource technology, 2012. **118**: p. 615-618.
44. Ieropoulos, I., et al., *Energy accumulation and improved performance in microbial fuel cells*. Journal of power sources, 2005. **145**(2): p. 253-256.
45. Ieropoulos, I., J. Greenman, and C. Melhuish, *Improved energy output levels from small-scale microbial fuel cells*. Bioelectrochemistry, 2010. **78**(1): p. 44-50.



46. Haselkorn, A., *Microbial fuel cells to power future*. Daily Californian, 2002.
47. Rahimnejad, M., et al., *Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: a review*. Alexandria Engineering Journal, 2015. **54**(3): p. 745-756.
48. Hu, H., Y. Fan, and H. Liu, *Hydrogen production using single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells*. Water research, 2008. **42**(15): p. 4172-4178.
49. Jia, J., et al., *Electricity generation from food wastes and microbial community structure in microbial fuel cells*. Bioresource technology, 2013. **144**: p. 94-99.
50. Nancharaiah, Y., S.V. Mohan, and P. Lens, *Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: a review*. Bioresource Technology, 2015. **195**: p. 102-114.
51. Su, L., et al., *Microbial biosensors: a review*. Biosensors and bioelectronics, 2011. **26**(5): p. 1788-1799.
52. Chang, I.S., et al., *Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor*. Biosensors and Bioelectronics, 2004. **19**(6): p. 607-613.
53. Kim, B.H., et al., *Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell*. Biotechnology letters, 2003. **25**(7): p. 541-545.
54. Abrevaya, X.C., et al., *Analytical applications of microbial fuel cells. Part II: toxicity, microbial activity and quantification, single analyte detection and other uses*. Biosensors and Bioelectronics, 2015. **63**: p. 591-601.
55. Miller, L.G. and R.S. Oremland, *Electricity generation by anaerobic bacteria and anoxic sediments from hypersaline soda lakes*. Extremophiles, 2008. **12**(6): p. 837-848.
56. Rand, M., A.E. Greenberg, and M.J. Taras, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 1976, Washington DC, USA.: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation.
57. Zhuang, L., et al., *Membrane-less cloth cathode assembly (CCA) for scalable microbial fuel cells*. "Biosensors and Bioelectronics", 2009. **24**(12): p. 3652-3656.
58. Skiadas, I. and G. Lyberatos, *The periodic anaerobic baffled reactor*. Water Science Technology, 1998. **38**(8-9): p. 401.