



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

**Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών
Διεργασιών**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΕ
ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΛΙΔΩΝ
ΚΑΥΣΙΜΟΥ**

Ψιλόπουλος Χαράλαμπος

Επιβλέπων καθηγητής : Λυμπεράτος Γεράσιμος

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2020

Περίληψη

Η αυξανόμενη ανάγκη στην επεξεργασία αποβλήτων στη σύγχρονη εποχή καθώς και η εκτεταμένη ζήτηση της ηλεκτρικής ενέργειας, οδήγησε στην διεξαγωγή της έρευνας της λειτουργίας των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (Μ.Κ.Κ.). Οι Μ.Κ.Κ καταναλώνουν ποσότητα από το COD (Chemical Oxygen on Demand), παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Με γνώμονα την αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος και τη βέλτιστη επεξεργασία αποβλήτων, δοκιμάστηκαν διαφορετικοί τρόποι λειτουργίας και σύνδεσης των κυψελίδων. Τα απόβλητα που εξετάστηκαν ήταν αποξηραμένα ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα (Food Residue Biomass, FORBI) με τροφοδότηση αρχικά 800mg COD/L και στη συνέχεια με 1600 mg COD/L, καθώς και οι εκροές μεσόφιλου και θερμοφιλου αντιδραστήρα. Οι τρόποι που λειτουργήσαν οι ΜΚΚ ήταν σε συνθήκες διαλείποντος έργου και σε συνθήκες συνεχούς έργου. Επιπλέον, οι ΜΚΚ μελετήθηκαν η κάθε μια ξεχωριστά αλλά και ως συστοιχία, όταν αυτές ήταν συνδεδεμένες μεταξύ τους παράλληλα αλλά και σε σειρά. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη λειτουργία διαλείποντος έργου ήταν πως η μέση απόδοση ηλεκτρικού φορτίου των ΜΚΚ ήταν 9,95% και η μέση απομάκρυνση οργανικού φορτίου ήταν 90,34%, ενώ κατά τη λειτουργία συνεχούς έργου των κυψελίδων επετεύχθη, μέγιστη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου 1,46% και μέση απομάκρυνση οργανικού φορτίου 77,5%. Κατά την σύνδεση της συστοιχίας σε σειρά, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ήταν 0,86% και η μέση απομάκρυνση οργανικού φορτίου ήταν 61,55%. Αντίστοιχα, κατά τη σύνδεση της συστοιχίας παράλληλα, οι τιμές που υπολογίστηκαν ήταν 2,075% και 64,35%. Συμπερασματικά, το διάστημα που τα κελιά λειτουργούσαν χωρίς ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ τους, παρουσίασαν μεγαλύτερη μέγιστη πυκνότητα ισχύος κατά τη λειτουργία διαλείποντος έργου σε σχέση με την συνεχή λειτουργία. Όσον αφορά τη συστοιχία, κατά τη σύνδεση σε σειρά παράχθηκε μεγαλύτερη μέγιστη πυκνότητα ισχύος σε σχέση με την παράλληλη σύνδεση, ενώ η παράλληλη σύνδεση εμφάνισε μεγαλύτερο συντελεστή απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου.

Abstract

A rising demand concerning processing waste was arrived the past decades. At the same time most processes in everyday life require a higher amount of electricity. Based on these matters a study has been conducted in order to process waste and produce electric power using MFC's (Microbial Fuel Cells).MFC's consume COD (Chemical Oxygen on Demand) found on waste and thus generate electric power. Aiming to maximize the electricity produced and the amount of waste consumed on MFC's, the conducted experiments were focused on the running procedure and the ways the stack of cells are connected. As far as it concerns the running procedure the MFC's run on batch and in continuous procedure. On the other hand, the stack was connected on series and in parallel. The feed in both cases arrived from dried food waste called FORBI (Food Residue Biomass) with an intake of 800 mg COD/L and later with 1600 mg COD/L. The results showed that during the batch procedure the mean coulombic efficiency of the cells was 9.95% and the mean removal of organic matter was 90.34%, while at the case of continuous procedure the mean coulombic efficiency was 1.46% and the mean removal of organic matter was 77.5%. Furthermore, while the MFC's stack were connected in series the outcome was a mean coulombic efficiency 0.86% the removal of organic matter was 61.55%, in comparison with the time that were connected in parallel, the mean coulombic efficiency was 2.075% and the mean organic matter removal was 64.35%.

Πίνακας περιεχομένων

1.Ενεργειακό ζήτημα	6
2. Μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου	8
2.1 Ορισμός MKK (Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου)	8
2.2 Αρχή λειτουργίας των MKK	8
2.3 Τρόπος λειτουργίας μικροοργανισμών	9
2.4 Ηλεκτροχημεία των MKK	10
2.4 Ηλεκτροχημικές απώλειες στις MKK.....	12
2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία και απόδοση των MKK	15
2.5.1 Θερμοκρασία	16
2.5.2 pH.....	16
2.5.3 Υπόστρωμα	16
2.5.4 Ιοντική ισχύς	16
2.5.5 Αποδέκτες ηλεκτρονίων	17
2.5.6 Ειδική επιφάνεια ηλεκτροδίων	17
2.5.7 Υδραυλικός χρόνος παραμονής	17
2.6 Εφαρμογές των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων	18
2.6.1 Επεξεργασία λυμάτων	18
2.6.2 Παραγωγή ηλεκτρισμού	18
3. Πειραματικό μέρος	20
3.1 Η MKK δύο θαλάμων (H-type)	20
3.2 Η MKK ενός θαλάμου	22
3.2.1 Τροφοδοσία με επεξεργασμένο οικιακό απόβλητο FORBI (Food Residue Biomass)	26
3.2.2 Τροφοδοσία από εκροή μεσόφιλου και θεرمόφιλου αντιδραστήρα του εργαστηρίου	27
3.2.3 Συνεχής λειτουργία	28
3.2.4 Λειτουργία διαλείποντος έργου	28
3.3 Τρόπος σύνδεσης των MKK	29
3.3.1 Σύνδεση σε σειρά.....	29
3.3.2 Παράλληλη σύνδεση.....	29

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι και υπολογισμοί.....	30
3.4.1. Μέτρηση pH και αγωγιμότητας.....	30
3.4.2. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών.....	30
3.4.3. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου.....	31
3.4.4 Υπολογισμός ισχύος	31
3.5 Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (Coulombic Efficiency, CE).....	32
4. Αποτελέσματα	34
4.1 Μελέτη λειτουργίας	34
4.1.1 Λειτουργία διαλείποντος έργου	34
4.1.2 Λειτουργία συνεχούς έργου	43
4.2 Μελέτη συνδεσμολογίας.....	46
4.2.1 Σύνδεση σε σειρά.....	46
4.2.2 Παράλληλη σύνδεση.....	53
Συμπεράσματα.....	60
Προτάσεις για μελλοντική εργασία	61
Βιβλιογραφία	62

1.Ενεργειακό ζήτημα

Είναι πέρα από κάθε αμφιβολία γνωστό ότι τις τελευταίες δεκαετίες, πολλές αλλαγές έχουν επέλθει σε όλους τους τομείς δραστηριότητας των ανθρώπων και ιδιαίτερα σε αυτόν της τεχνολογίας. Ο άνθρωπος έχει καταφέρει να εξελίξει τις περισσότερες πτυχές της ζωής του, παράγοντας καλύτερα και περισσότερα αγαθά. Το φαινόμενο αυτό οδήγησε σε μεγαλύτερες ανάγκες, κυρίως σε ενέργεια. Οι ανάγκες αυτές καλύπτονται μέχρι στιγμής με ορυκτά καύσιμα. Τα ορυκτά καύσιμα προέρχονται από νεκρούς θαμμένους οργανισμούς που έχουν υποστεί αναερόβια αποσύνθεση, όπου η ηλικία τους φτάνει μέχρι και 650 εκατομμύρια χρόνια πριν. Ως ορυκτά καύσιμα λογίζονται το πετρέλαιο, ο γαιάνθρακας και το φυσικό αέριο.

Τα ορυκτά καύσιμα παρόλο που είναι ήδη γνωστό πως μπορούν να ληφθούν και να χρησιμοποιηθούν, έχουν σημαντικά μειονεκτήματα. Τα πιο σημαντικά είναι ότι η ποσότητα τους μειώνεται σημαντικά τα τελευταία χρόνια καθώς και το γεγονός ότι κατά την καύση τους παρατηρείται αύξηση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου, ενώ παράλληλα εκλύεται διοξείδιο του άνθρακα. Το φαινόμενο αυτό έχει καταστήσει επιτακτική την ανάγκη χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η βιομάζα, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική, η αιολική και η ηλιακή ενέργεια.

Προκειμένου να μην επιδεινωθεί το φαινόμενο αυτό, η Ευρωπαϊκή Ένωση ακολούθησε μια ενεργειακή στρατηγική με τρεις βασικούς στόχους: την ασφαλή παροχή ενέργειας, την ανταγωνιστικότητα και την αειφορία. Όλοι οι καταναλωτές ενέργειας στην Ευρώπη πρέπει να έχουν πρόσβαση στην απαιτούμενη για αυτούς ενέργεια, στο χαμηλότερο δυνατό κόστος. Ταυτόχρονα, η επίδραση της παραγωγής στο περιβάλλον, η διανομή και η κατανάλωση αυτής της ενέργειας πρέπει να είναι η ελάχιστη δυνατή. Έτσι λοιπόν, η τρέχουσα ενεργειακή πολιτική της ΕΕ στοχεύει στα εξής (1):

- Η εκπομπή των αερίων του θερμοκηπίου στην ΕU θα πρέπει να είναι 40% μικρότερη σε σχέση με τις αντίστοιχες εκπομπές κατά το έτος 1990.
- Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα πρέπει να παρέχουν το 32% της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται στην Ευρώπη.

- Η πιο αποτελεσματική χρήση της ενέργειας θα πρέπει να οδηγήσει σε 20% μικρότερη κατανάλωση της πρωταρχικής ενέργειας, η οποία θα καταναλωνόταν χωρίς την λήψη μέτρων για την αποτελεσματική χρήση της.

Έτσι λοιπόν, η σταδιακή αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων από την όλο και μεγαλύτερη χρήση των ΑΠΕ(Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας) αποτελεί σημαντικό στόχο για την Ευρώπη, καθώς με αυτό τον τρόπο η ενέργεια παράγεται στην Ευρώπη και δεν υπάρχει εξάρτηση από τις πολιτικές χωρών εκτός ΕΕ, ενώ παράλληλα η χρήση των ΑΠΕ συμβάλλει στην αειφορία του πλανήτη. Το Σχήμα 1.6 παρουσιάζει τη συμμετοχή των διαφορετικών πηγών ενέργειας στην πρωτογενή παροχή ενέργειας στην Ευρώπη κατά το έτος 2009.

Στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ανήκουν η βιομάζα, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική, η αιολική και η ηλιακή ενέργεια. Αναλυτικότερα, η βιομάζα προέρχεται από ηλιακή ενέργεια η οποία έχει δεσμευτεί μέσω της διεργασίας της φωτοσύνθεσης, σύμφωνα με την οποία το διοξείδιο του άνθρακα ανάγεται και μετατρέπεται σε βιομάζα. Συνεπώς, όταν καταναλώνεται η βιομάζα ως πηγή ενέργειας, το διοξείδιο του άνθρακα που είχε δεσμευτεί από τα φυτά απελευθερώνεται εκ νέου στο περιβάλλον, χωρίς συνολικά να συμμετέχει στην αύξηση των συγκεντρώσεων του στην ατμόσφαιρα.

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί με διάφορες μεθόδους, οι οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε θερμοχημικές, χημικές και βιοχημικές τεχνολογίες. Οι θερμοχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την πυρόλυση, την καύση και την αεριοποίηση της βιομάζας. Οι βιολογικές μέθοδοι αντίστοιχα περιλαμβάνουν την αερόβια, την αναερόβια και την αλκοολική ζύμωση. Οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου (ΜΚΚ) ανήκουν στην κατηγορία των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων και είναι μια νέα τεχνολογία αξιοποίησης της βιομάζας.

2. Μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου

2.1 Ορισμός ΜΚΚ (Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου)

Οι ΜΚΚ είναι συσκευές οι οποίες χρησιμοποιούν βακτήρια ως καταλύτες για την οξείδωση οργανικής και ανόργανης ύλης, με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικού δυναμικού. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια από τα βακτήρια, μεταφέρονται στην άνοδο, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, και ρέουν προς την κάθοδο, το θετικό ηλεκτρόδιο, οι οποίοι ενώνονται με μια ηλεκτρικά αγώγιμη αντίσταση. Σε εκείνο το σημείο τα ηλεκτρόνια ρέουν από τον θετικό στον αρνητικό πόλο. Η συσκευή πρέπει να έχει την ικανότητα να οξειδώνει το υπόστρωμα στην άνοδο, είτε διαρκώς είτε κατά διαστήματα (2,3).

2.2 Αρχή λειτουργίας των ΜΚΚ

Στην προκειμένη περίπτωση, τα βακτήρια αποκτούν ενέργεια μεταφέροντας ηλεκτρόνια από έναν δότη ηλεκτρονίων σε έναν δέκτη ηλεκτρονίων. Η σχέση της διαφοράς δυναμικού και του ενεργειακού κέρδους των βακτηρίων είναι ανάλογη, αφού καθώς αυξάνεται η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στον δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό τους κέρδος. Στις ΜΚΚ η εν λόγω διεργασία συμβαίνει από κατάλληλους αναερόβιους μικροοργανισμούς, οι οποίοι προσκολλώνται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και σχηματίζουν ένα βιοφίλμ. Εκεί οξειδώνουν το παρευρισκόμενο οργανικό υπόστρωμα και έτσι παράγονται ηλεκτρόνια και πρωτόνια (4).

Αναλυτικότερα, τα εν λόγω βακτήρια τα οποία είναι ηλεκτροχημικά ενεργά, έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και όχι απευθείας στο τελικό αποδέκτη. Από αυτό το σημείο τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του κατάλληλα διαμορφωμένου στερεού πλέγματος του ανοδικού ηλεκτροδίου και του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο. Εκεί, τελικά λαμβάνει χώρα η αναγωγή του τελικού αποδέκτη των ηλεκτρονίων. Αποτέλεσμα αυτού συνεπώς είναι η ανάκτηση της ηλεκτρικής ενέργειας που έχει προκύψει από τα βακτήρια.

Ένα ακόμα θετικό των ΜΚΚ είναι το γεγονός πως τα εναπομείναντα πρωτόνια που μένουν λόγω της οξειδοαναγωγής, κινούνται δια μέσω τοποθετημένης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων προς την κάθοδο. Στη συνέχεια, αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο του αέρα που βρίσκεται εκεί, προς δημιουργία ενός επιπλέον προϊόντος, του νερού.

2.3 Τρόπος λειτουργίας μικροοργανισμών

Στις ΜΚΚ επιδιώκεται η διαρκής ροή των ηλεκτρονίων για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος, ώστε να κρίνονται παραγωγικές. Τα ηλεκτρόνια αυτά κινούνται λόγω των μικροοργανισμών στο κύκλωμα, σύμφωνα με τους μικροοργανισμούς, από έναν δότη ηλεκτρονίων ο οποίος έχει χαμηλότερο δυναμικό, σε έναν αποδέκτη ηλεκτρονίων ο οποίος έχει υψηλότερο δυναμικό.

Με βάση τον αποδέκτη των ηλεκτρονίων, συναντώνται δύο διαφορετικοί τρόποι μεταβολισμού, η αναπνοή και η ζύμωση. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι στην αναπνοή, οι αποδέκτες είναι εξωτερικοί, δεν βρίσκονται στο οργανικό υπόστρωμα δηλαδή, ενώ αντιθέτως στη ζύμωση βρίσκονται στο οργανικό υπόστρωμα. Οι μικροοργανισμοί στην περίπτωση που ακολουθούν την αναπνοή, χρησιμοποιούν ως εξωτερική πηγή ηλεκτρονίων το οξυγόνο και ονομάζονται αερόβιοι, ενώ αυτοί που ακολουθούν τη ζύμωση, δεν χρησιμοποιούν το οξυγόνο και ονομάζονται αναερόβιοι(5).

Τα βακτήρια προκειμένου να αποκτήσουν τη μέγιστη δυνατή ενέργεια, επιλέγουν τον διαθέσιμο δέκτη ηλεκτρονίων που διαθέτει το μεγαλύτερο δυναμικό. Στην περίπτωση που οι διαθέσιμοι διαλυτοί αποδέκτες ηλεκτρονίων εξαντληθούν στο περιβάλλον τους, υπάρχουν δύο εναλλακτικοί τρόποι ώστε να επιβιώσουν. Είτε θα επιλέξουν τη μέθοδο της ζύμωσης, είτε θα επιλέξουν μη διαλυτούς δέκτες ηλεκτρονίων κατά την οποία μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια που κινούνται, εκτός του κυττάρου τους. Στην περίπτωση των ΜΚΚ, ως αδιάλυτος αποδέκτης λειτουργίας λειτουργεί η άνοδος (6,7). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται μικροοργανισμοί που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια με άμεσο τρόπο.

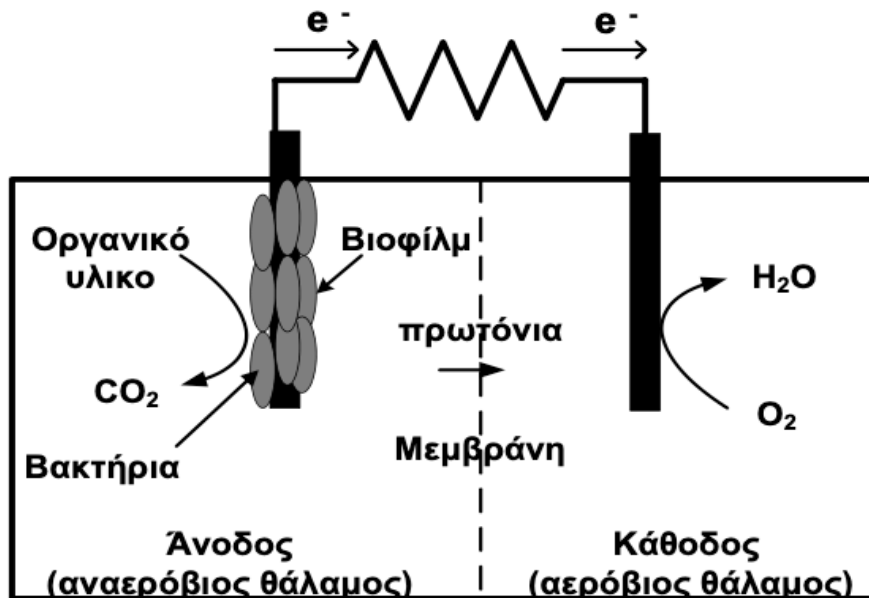
(Πίνακας 1. Βακτήρια που μεταφέρουν άμεσα ηλεκτρόνια στις ΜΚΚ.)(8)

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> ⁵¹	Identified in a sediment MFC community and shown to produce power (Deltaproteobacteria)
	<i>Geobacter metallireducens</i> ⁵¹	Shown to generate electricity in a poised potential system (Deltaproteobacteria)
2003	<i>Geobacter sulfurreducens</i> ⁴⁰	Generated current without poised electrode (Deltaproteobacteria)
	<i>Rhodoferrax ferrireducens</i> ²⁴	Used glucose (Betaproteobacteria)
	A3 (<i>Aeromonas hydrophila</i>) ⁵²	Deltaproteobacteria
2004	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ⁴⁰	Produced low amounts of power through mediators such as pyocyanin (Gammaproteobacteria)
	<i>Desulfobulbus propionicus</i> ⁵³	Deltaproteobacteria
2005	<i>Geopsychrobacter electrodiphilus</i> ⁵⁴	Psychrotolerant (Deltaproteobacteria)
	<i>Geothrix fermentans</i>	Produced an unidentified mediator (phylum Acidobacteria)
2006	<i>Shewanella oneidensis</i> DSP10 (REF. 53)	Achieved a high power density (2 W per m ² or 500 W per m ³) 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> ⁵⁵	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 ² compared with an acclimated waste-water inoculum (1.74 W per m ²) (Alphaproteobacteria)
	<i>Ochrobactrum anthropi</i> YZ-1 (REF. 11)	An opportunistic pathogen, such as <i>P. aeruginosa</i> (Alphaproteobacteria)
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ⁵⁶	Reduced sulphate when growing on lactate; resazurin in the medium was not thought to be a factor in power production (Deltaproteobacteria)
	<i>Acidiphillum</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 [†] (REF. 58)	The first time this species produced current without a mediator (Gammaproteobacteria)
	<i>Thermincola</i> sp. strain JR ⁵⁸	Phylum Firmicutes
<i>Pichia anomala</i> [†] (REF. 5)	Current generation by a yeast (kingdom Fungi).	

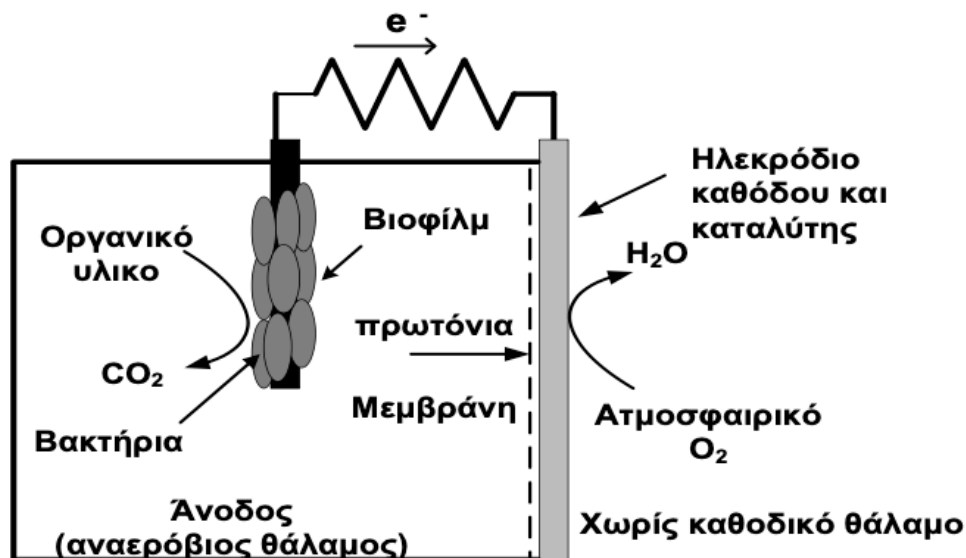
2.4 Ηλεκτροχημεία των ΜΚΚ

Τα βακτήρια των κυψελίδων έχουν την ιδιαιτερότητα να μη μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόνια στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων απευθείας, αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Από εκεί, τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του στερεού πλέγματος του ανοδικού ηλεκτροδίου και του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου επιτελείται η αναγωγή του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων. Έτσι, λόγω της προσανατολισμένης ροής των ηλεκτρονίων καθίσταται δυνατή η απευθείας μετατροπή της ενέργειας των βακτηρίων σε ηλεκτρική. Καθώς ρέουν τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια που παράγονται από την οξείδωση στην άνοδο, διαχέονται μέσω

ανοδικού διαλύματος και κατά μήκος της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (ή άλλου διαχωριστή ο οποίος εξασφαλίζει την αποφυγή βραχυκυκλώματος) στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και με το οξυγόνο (ή άλλον δέκτη ηλεκτρονίων), παράγοντας νερό (ή άλλο ανηγμένο προϊόν). Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα ροής των ηλεκτρονίων σε μια ΜΚΚ δύο θαλάμων και ενός θαλάμου.



(Σχήμα 1. Ροή ηλεκτρονίων σε ΜΚΚ δύο θαλάμων. (8))



(Σχήμα 2. Ροή ηλεκτρονίων σε ΜΚΚ δύο θαλάμων. (8))

2.4 Ηλεκτροχημικές απώλειες στις ΜΚΚ

Το ηλεκτροχημικό δυναμικό της ΜΚΚ, $E_{HEΔ}$, είναι μια θεωρητική τιμή η οποία δε λαμβάνει υπόψιν τις εσωτερικές απώλειες. Επίσης, ως δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP) ορίζεται το δυναμικό της κυψελίδας, το οποίο μπορεί να μετρηθεί όταν το κύκλωμα δε διαρρέεται από ρεύμα. Θεωρητικά, η τιμή OCP πρέπει να είναι ίση με αυτήν της $E_{HEΔ}$. Είναι γεγονός πως μετράται χαμηλότερη, λόγω των εσωτερικών απωλειών. Αναλυτικότερα, η διαφορά μεταξύ $E_{HEΔ}$ και OCP προέρχεται από παρασιτικές διεργασίες (γνωστές ως εσωτερικά ρεύματα) στους θαλάμους της κυψελίδας οι οποίες οφείλονται στη διάχυση είτε του υποστρώματος στην κάθοδο είτε του αποδέκτη ηλεκτρονίων στην άνοδο διαμέσου της μεμβράνης, μειώνοντας σημαντικά την απόδοση της κυψελίδας. Αξίζει να σημειωθεί πως ακόμα και η χρήση ιδιαίτερα επιλεκτικών και ακριβών μεμβρανών, μπορεί να συμμετέχει έστω και σε ένα μικρό ποσοστό στις παρασιτικές διεργασίες (9,10).

Επίσης, όταν οι ΜΚΚ διαρρέονται από ρεύμα, συναντώνται κι άλλες διεργασίες οι οποίες συνεισφέρουν στη διαφορά μεταξύ της $E_{HEΔ}$ και της διαφοράς δυναμικού U_{cell} , μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Ειδικότερα, η διαφορά μεταξύ U_{cell} και $E_{HEΔ}$ οφείλεται στις εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας, οι οποίες στο σύνολό τους αντιστοιχούν στη λεγόμενη υπέρταση η της κυψελίδας.

$$\eta = E_{HEΔ} - U_{cell}$$

Συνεπώς, η συνολική υπέρταση της κυψελίδας είναι αποτέλεσμα της αναπτυσσόμενης υπέρτασης στην άνοδο $\Sigma\eta_{αν}$, στην κάθοδο $\Sigma\eta_{καθ}$ και της ωμικής υπέρτασης ($\eta_{ohm} = IR_{\Omega}$). Αυτή αντιστοιχεί στο άθροισμα των ωμικών απωλειών εξαιτίας της διόδου του ηλεκτρικού ρεύματος (I) δια της ωμικής αντίστασης του συστήματος.

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

Αναλυτικότερα, οι ωμικές υπερτάσεις που εμφανίζονται σε μεσαίες εντάσεις ρεύματος οφείλονται στην αντίσταση μεταφοράς των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη και μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων. Επίσης, συμβαίνει λόγω της αντίστασης μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα υλικά των ηλεκτροδίων, αλλά και στα σημεία σύνδεσης του κυκλώματος.

Έχουν αναφερθεί αρκετοί τρόποι για να μειωθούν οι ωμικές απώλειες στις ΜΚΚ. Ένας εξ αυτών, είναι η χρήση ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων με μεγαλύτερη ιοντική ισχύ και συνεπώς

μεγαλύτερης αγωγιμότητας. Επίσης, ο περιορισμός των ωμικών απωλειών μπορεί να γίνει με τη μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων, τη βελτίωση της αναλογίας μεγέθους ηλεκτροδίων και μεμβράνης, με τη χρήση συλλεκτών ρεύματος, την επιλογή συστήματος ανταλλαγής πρωτονίων με χαμηλές αντιστάσεις μεταφοράς καθώς και με τη βελτίωση της επαφής των διαφορετικών σημείων σύνδεσης (11,12).

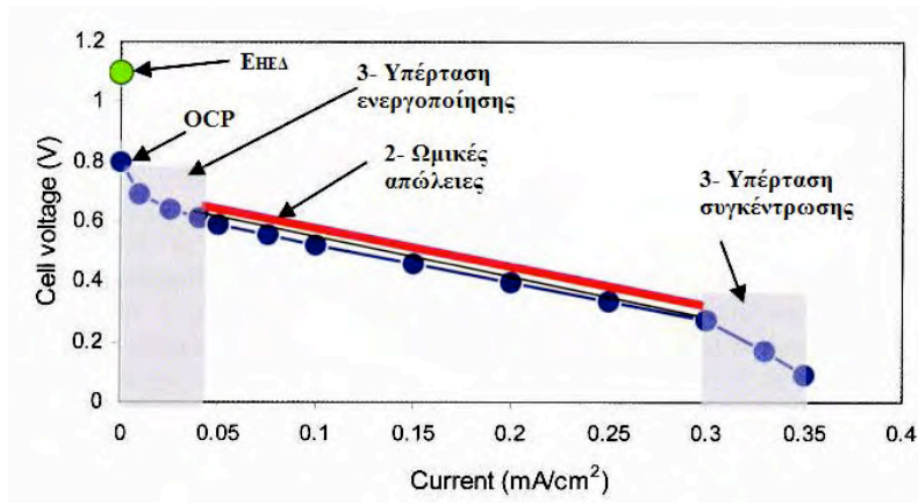
Η υπέρταση ενεργοποίησης ή αντίσταση πόλωσης επικρατεί σε χαμηλές εντάσεις ρεύματος και οφείλεται στην ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται από τα αντιδρώντα συστατικά, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της οξειδοαναγωγής. Φαινόμενα που περιλαμβάνουν τη ρόφηση και εκρόφηση των αντιδρώντων, τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των βακτηρίων στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου καθώς και η φύση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, συνεισφέρουν στην υπέρταση ενεργοποίησης (3).

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

Η υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία συχνά αναφέρεται και ως περιορισμός στη μεταφορά μάζας, εμφανίζεται σε υψηλές εντάσεις ρεύματος και προκαλείται από τη μειωμένη ροή των αντιδρώντων προς το ηλεκτρόδιο της ανόδου ή των προϊόντων από το ανοδικό ηλεκτρόδιο και οδηγεί σε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Στην ελάττωση των υπερτάσεων συγκέντρωσης δύναται να συμβάλει η ανάδευση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων καθώς και η αύξηση της αγωγιμότητας και της πυκνότητας του βιοφίλμ. Αυτές οι δύο παράμετροι μπορούν να συμμετέχουν στη βελτίωση της μεταφοράς μάζας.

Η κατασκευή της καμπύλης πόλωσης (polarization curve) μιας MKK μπορεί να φανερώσει, ως ένα βαθμό, τη συμμετοχή των τριών διαφορετικών υπερτάσεων στη συνολική λειτουργία του MKK (13). Πρόκειται για τη γραφική παράσταση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει της έντασης ή της πυκνότητας ρεύματος. Σε αυτήν την περίπτωση γίνεται κανονικοποίηση της έντασης ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ή του όγκου του ανοδικού διαλύματος. Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται μία χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης καθώς και οι

περιοχές της καμπύλης στις οποίες οι διαφορετικές υπερτάσεις συμμετέχουν στη μείωση του χρήσιμου ρεύματος.



(Σχήμα 3. Χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης)(8)

Από την καμπύλη πόλωσης γίνεται δυνατός ο προσδιορισμός της καμπύλης ισχύος, η οποία είναι η γραφική παράσταση της ισχύος ή της πυκνότητας ισχύος της κυψελίδας P . Γίνεται κανονικοποίηση της ισχύος ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ή του όγκου του ανοδικού διαλύματος. Προκύπτει από την καμπύλη πόλωσης με τη βοήθεια εξίσωσης :

$$U_{\text{cell}} = \text{OCP} - R_{\text{int}} * I$$

Το γινόμενο $(R_{\text{int}} \cdot I)$ εκφράζει το σύνολο των απωλειών εκείνων, λόγω εσωτερικής αντίστασης στη ΜΚΚ, που είναι ανάλογες της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας (R_{int}) και της έντασης ρεύματος (I) .

Επίσης, ένας ακόμη τρόπος εκτίμησης της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας είναι η μέθοδος κορυφής της πυκνότητας της ισχύος (Νόμος Jacobi). Η μέθοδος αυτή αναφέρει πως η μέγιστη παραγωγή ισχύος εμφανίζεται όταν η R_{int} εξισώνεται με την εξωτερική αντίσταση της κυψελίδας (R_{ext}) .

Η εν λόγω μέθοδος προκύπτει θεωρώντας πως η R_{int} και η R_{ext} είναι συνδεδεμένες σε σειρά. Συνεπώς, η συνολική αντίσταση της κυψελίδας είναι ίση με $R_t = R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}$. Έτσι, σύμφωνα με τον Νόμο του Ohm ($U_{\text{cell}} = R_t I$) ισχύει

$$P = \frac{U_{\text{cell}}^2}{R_t} = \frac{U_{\text{cell}}^2}{R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}}$$

Από την εξίσωση προκύπτει ότι η μέγιστη θεωρητική ισχύς της κυψελίδας δίνεται από τη σχέση:

$$P_{\text{max,θεωρ.}} = \frac{E_{\text{HE}\Delta}^2}{R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}}$$

ενώ η μέγιστη δυνατή παραγωγή ισχύος δίνεται από τη σχέση:

$$P_{\text{max,δυνατή.}} = \frac{\text{OCP}^2}{R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}}$$

Η μέγιστη παραγωγή ισχύος της κυψελίδας, η χρήσιμη ισχύς δηλαδή που παράγεται από το σύστημα είναι ίση με:

$$P_{\text{max}} = \frac{\text{OCP}^2}{R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}} * \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}} = \frac{\text{OCP}^2 * R_{\text{ext}}}{(R_{\text{int}} + R_{\text{ext}})^2}$$

Συμπερασματικά, από την τελευταία εξίσωση προκύπτει ότι η μέγιστη ισχύς της κυψελίδας παράγεται όταν η R_{int} είναι ίση με την R_{ext} . Επομένως, ο προσδιορισμός της R_{int} πραγματοποιείται εξισώνοντάς την με την R_{ext} στο μέγιστο σημείο της καμπύλης ισχύος (Νόμος Jacobi) (8).

2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία και απόδοση των MKK

Οι MKK όντας ένα σύνθετο σύστημα, η απόδοση και η καλή τους λειτουργία επηρεάζεται από παραμέτρους όπως τη θερμοκρασία, το pH, το υπόστρωμα, την ιοντική ισχύς, οι αποδέκτες των ηλεκτρονίων, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής κατά τη συνεχή λειτουργία και η ειδική επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Οι παράμετροι αυτοί επηρεάζουν την ανάπτυξη και σύσταση των μικροοργανισμών καθώς και τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των MKK.

2.5.1 Θερμοκρασία

Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί γενικά, γίνεται η προσπάθεια η θερμοκρασία να διατηρηθεί σε αυτήν που ευδοκιμεί ο ίδιος ο μικροοργανισμός, ανάλογα με τη φύση του. Στην περίπτωση των MKK, η θερμοκρασία επιδιώκεται να κυμαίνεται στο διάστημα των 25 – 35 °C. Έρευνες έχουν δείξει πως όσον αφορά τη μείωση της θερμοκρασίας, η σχέση μεταξύ παραγωγικότητας και θερμοκρασίας είναι γραμμική, δηλαδή αν μειωθεί η θερμοκρασία του περιβάλλοντος των MKK σημαντικά, μειώνεται και η απόδοσή τους (14,15).

2.5.2 pH

Στις MKK το pH που επιλέγεται ώστε να λειτουργούν βέλτιστα, είναι ουδέτερο, δηλαδή πλησίον του 7. Κατά τη λειτουργία των MKK, καθώς στην άνοδο υπάρχει παραγωγή πρωτονίων, μειώνεται το pH, και στην κάθοδο υπάρχει κατανάλωση πρωτονίων, το pH μειώνεται. Προκειμένου να διατηρείται σταθερό το pH στο σύστημα, γίνονται χημικές αναλύσεις και όταν παρατηρηθούν αποκλίσεις, γίνεται προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος (16).

2.5.3 Υπόστρωμα

Το είδος του υποστρώματος που χρησιμοποιείται στις MKK, επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργία τους. Τα υποστρώματα που έχουν κατά καιρούς ερευνηθεί για την αξιοποίησή τους στις MKK είναι το οξικό οξύ, η γλυκόζη, η αιθανόλη, η λιγνινοκυτταρική βιομάζα, τα απόβλητα ζυθοποιίας, τα απόβλητα επεξεργασίας αμύλου, τα αστικά και άλλα λύματα. Η γλυκόζη αποτελεί ένα υπόστρωμα που έχει μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί στις MKK. Το αρνητικό της είναι ότι ευνοεί και την ανάπτυξη κι άλλων μικροοργανισμών, οι οποίοι δεν παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα ως απόρροια της κατανάλωσης της, μειώνοντας έτσι την παραγωγικότητα των MKK (17).

2.5.4 Ιοντική ισχύς

Στις MKK εφόσον επιδιώκεται παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, οι παράγοντες που ευνοούν τη διεργασία αυτή, επηρεάζουν την αποδοτικότητα της. Η ιοντική ισχύς, καθώς αυξάνεται, επιταχύνει τη μεταφορά των πρωτονίων στην άνοδο. Επίσης, με την αύξηση της, αυξάνεται η παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος και συνεπώς η ισχύς των MKK (18).

2.5.5 Αποδέκτες ηλεκτρονίων

Η παραγωγή ρεύματος στις MKK απαιτεί αναγωγή στην κάθοδο. Συνήθως χρησιμοποιείται το οξυγόνο λόγω της περίσσειας του και του χαμηλού κόστους του. Έχουν γίνει προσπάθειες και μελετάται η περίπτωση να συμβαίνει η αναγωγή, να λαμβάνονται ηλεκτρόνια δηλαδή, κι από άλλα μέταλλα, τα οποία συναντώνται σε αστικά λύματα, όπως ο χαλκός. Μεταξύ άλλων, αυτή η διαδικασία θα μπορέσει να κάνει και ανάκτηση βαρέων μετάλλων από λύματα (3)(19).

2.5.6 Ειδική επιφάνεια ηλεκτροδίων

Τα ηλεκτρόδια, επηρεάζουν την απόδοση των MKK, αφού μέσω αυτών μεταφέρονται τα ηλεκτρόνια. Με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων, αυξάνεται η διαθέσιμη επιφάνεια για τον σχηματισμό του βιοφίλμ. Η εν λόγω αύξηση μπορεί να επιτευχθεί αρχικά από τις διαστάσεις του και στη συνέχεια με την αύξηση της τραχύτητας και του πορώδους της.

2.5.7 Υδραυλικός χρόνος παραμονής

Στις MKK εφόσον υπάρχει εισροή και εκροή, το υπόστρωμα παραμένει εντός τους ένα χρονικό διάστημα, στο οποίο καταναλώνεται ένα μέρος αυτού από τα βακτήρια, είτε σε λειτουργία συνεχούς λειτουργίας, είτε σε διαλείποντος έργου. Ο χρόνος αυτός επηρεάζει την απόδοση των MKK, εφόσον το υπόστρωμα φέρει το οργανικό φορτίο. Ως υδραυλικός χρόνος παραμονής ορίζεται :

$$HRT = \frac{V}{F}$$

όπου V ο όγκος της κυψελίδας σε m³,

και F την παροχή της τροφοδοσίας σε m³/h).

Έχει βρεθεί ότι η μείωση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, συνεπώς η αύξηση της ροής τροφοδοσίας, εξασφαλίζει μεγαλύτερο ποσό οργανικού φορτίου μέσα στις MKK (16). Η μεγάλη αύξηση της ροής τροφοδοσίας μπορεί να επιφέρει και προβλήματα, όπως την

αποκόλληση του βιοφίλμ και να μειώσει την αποδοτικότητα της κυψελίδας εφόσον δεν απομακρύνεται το απαιτούμενο οργανικό φορτίο.

2.6 Εφαρμογές των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων

Η χρήση των ΜΚΚ μπορεί να προσφέρει σημαντικά στην κοινωνία, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ ταυτόχρονα επεξεργάζεται λύματα. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μετατροπή της αποθηκευμένης χημικής ενέργειας της βιομάζας, σε ηλεκτρική, με τη χρήση μικροοργανισμών. Η χρήση τους βέβαια δεν σταματά εκεί, καθώς στην κάθοδο υπάρχει και η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου. Στην προκειμένη περίπτωση, ονομάζονται Μικροβιακές Κυψελίδες Ηλεκτρόλυσης (ΜΚΗ).

2.6.1 Επεξεργασία λυμάτων

Η επεξεργασία και η εκμετάλλευση των αστικών λυμάτων, είναι μια επιθυμία αρκετών επιστημόνων. Οι ΜΚΚ έχουν τη δυνατότητα να τα επεξεργαστούν τα εν λόγω λύματα. Η εισαγωγή ΜΚΚ στη βιομηχανία προς επεξεργασία των αστικών λυμάτων, μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ως αυτόνομες μονάδες, είτε ως προσθήκη στις ήδη υπάρχουσες μονάδες βιολογικού καθαρισμού. Η ενσωμάτωση των ΜΚΚ στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού μπορεί να γίνει με ποικίλους τρόπους και σε διαφορετικά στάδια της επεξεργασίας του λύματος. Στο γεγονός αυτό συμβάλλει η παρουσία μικτών μικροβιακών καλλιεργειών εντός του ανοδικού θαλάμου, ένα ποσοστό των οποίων είναι τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια. Εξαιτίας της μεταβολικής ποικιλίας των μικτών καλλιεργειών οι οποίες είναι ικανές να μεταβολίσουν ένα μεγάλο εύρος οργανικών υποστρωμάτων και έχουν την ευελιξία να συνεισφέρουν στη μείωση του COD του λύματος, σε αρκετά σημεία σε μια γραμμή επεξεργασίας του αποβλήτου.

Όσον αφορά την επεξεργασία λυμάτων, οι ΜΚΚ χρησιμοποιούνται και σε παρόμοιες διεργασίες. Τέτοιες είναι η ανάκτηση μετάλλων, όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, το χρώμιο, το βανάδιο και το κοβάλτιο, ουσίες οι οποίες κρίνονται ρυπογόνες για το περιβάλλον (20).

2.6.2 Παραγωγή ηλεκτρισμού

Ένα πλεονέκτημα της λειτουργίας των ΜΚΚ είναι το γεγονός ότι η χημική ενέργεια του υποστρώματος μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική και παρακάμπτεται το στάδιο που

μετατρέπεται σε θερμική. Αποτέλεσμα αυτού, είναι το γεγονός πως επιτυγχάνεται υψηλή μετατροπή ενέργειας ($>70\%$). Το πρόβλημα προκύπτει κατά την ανάκτηση των ηλεκτρονίων από τη βιομάζα, όπου εκεί ο ρυθμός είναι αρκετά χαμηλός. Συνεπώς, αυτό δρα ως ανασταλτικός παράγοντας για την αυξημένη απόδοση του συστήματος (3).

Παρά το γεγονός αυτό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τροφοδότηση ηλεκτρικών συσκευών χαμηλού δυναμικού. Τέτοια παραδείγματα συναντώνται όταν το 2017, 24 μικρές ΜΚΚ που τροφοδοτήθηκαν με υπόστρωμα που περιέχει οργανικό φορτίο, φόρτισαν και λειτούργησαν ένα σύγχρονο smartphone. Άλλο παράδειγμα είναι όταν με 112 μικρές ΜΚΚ, 220 λάμπες τεχνολογίας LED τροφοδοτήθηκαν και είχαν συνεχή λειτουργία (21-25).

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Η MKK δύο θαλάμων (H-type)

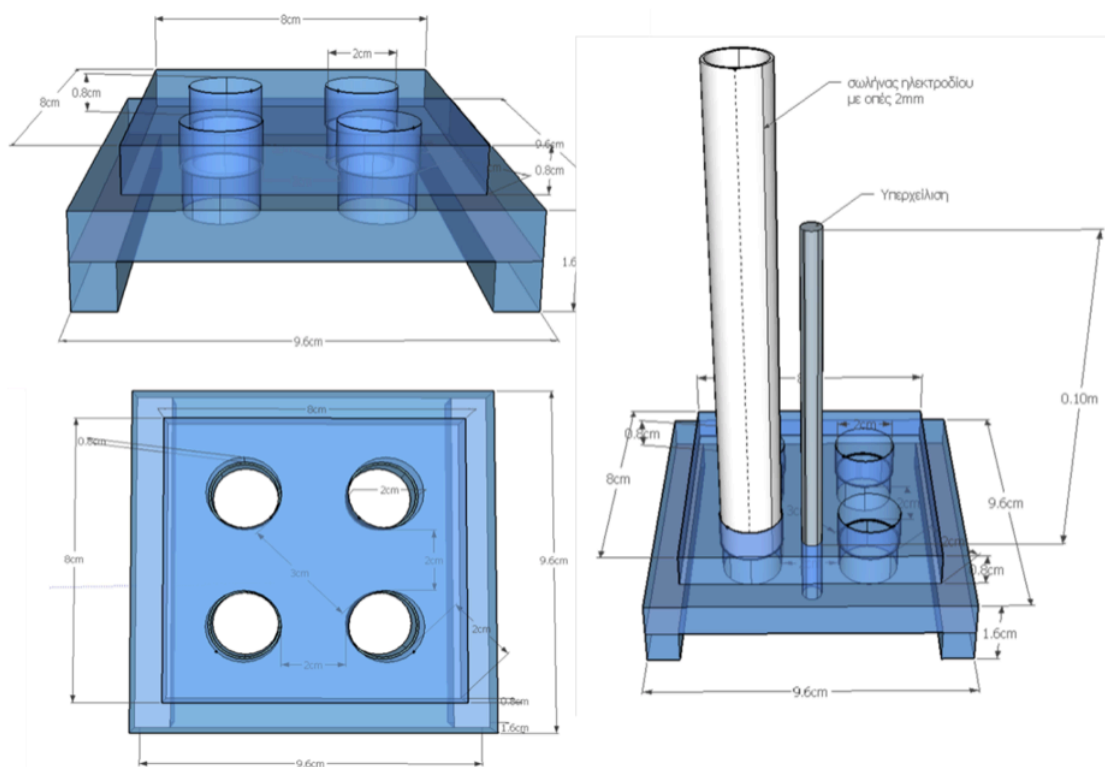
Η MKK δύο θαλάμων αποτελείται από δύο κυλινδρικές γυάλινες φιάλες χωρητικότητας 310mL, οι οποίες συνδέονται ως προς τη δομή τους μια έναν γυάλινο σωλήνα και προκύπτει μια διάταξη σχήματος τύπου H. Η κάθε κυψελίδα περιέχει ξεχωριστό διάλυμα, μέσα στο οποίο είναι εμβαπτισμένο το ηλεκτρόδιο του εκάστοτε κελιού. Τα διαλύματα έρχονται σε επαφή μεταξύ τους στο ενδιάμεσο του σημείου ένωσης των δύο φιαλών, όπου υπάρχει μια μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane - PEM). Η PEM έχει γεωμετρική επιφάνεια 3.77 cm^2 και πριν την τοποθέτησή της στη διάταξη, είχε υποστεί επεξεργασία με βύθιση σε υδατικό διάλυμα $0.1\text{M H}_2\text{O}_2$ στους 80°C για 1 ώρα, πλύση με απιονισμένο νερό, βύθιση σε υδατικό διάλυμα $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ για μισή ώρα, πλύση με απιονισμένο νερό και τέλος φύλαξη σε αυτό μέχρι τη χρήση της. Το ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από χαρτί άνθρακα (10 κ.β.% αδιάβροχο, E-Tek). Το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από ύφασμα άνθρακα επικαλυμμένο με καταλύτη πλατίνας (Pt), στη μία του πλευρά. Τα δύο ηλεκτρόδια έχουν διαστάσεις $3 \text{ cm} \times 2.3 \text{ cm}$ έκαστο, με αποτέλεσμα η συνολική γεωμετρική επιφάνεια του καθενός να είναι $A = 2 \times 6.9 \text{ cm}^2 = 13.8 \text{ cm}^2$. Σύρματα χαλκού τοποθετημένα μέσα σε σωληνάκια κατασκευασμένα από FEP (fluorinated ethylene propylene) με ονομαστική διάμετρο 0.8mm , επικολλήθηκαν στα ηλεκτρόδια με χρήση εποξικής ρητίνης που περιείχε άργυρο. Μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου, παρεμβάλλεται παρεμβάλλεται κουτί αντιστάσεων με εξωτερική αντίσταση $100 \ \Omega$. Μετρήσεις λαμβάνονται κάθε 10min με σύστημα ανάκτησης δεδομένων (ADAM - 4019+), το οποίο αποστέλλει τα συλλεγμένα δεδομένα σε συνδεδεμένο ηλεκτρονικό υπολογιστή. Όσον αφορά τη μέτρηση της έντασης του ρεύματος, αυτή γίνεται με πολύμετρο ακριβείας. Οι δύο φιάλες της εν λόγω διάταξης, τοποθετούνται επάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες, προκειμένου να υπάρχει επαρκής ανάδευση και να μην γίνονται επικαθίσεις του οργανικού φορτίου. Συνολικά, η διάταξη βρίσκεται εντός θερμοστατικού θαλάμου όπου η θερμοκρασία είναι ρυθμισμένη στους $30 \pm 0.5 \ ^\circ\text{C}$. Η φιάλη μέσα στην οποία είναι τοποθετημένο το ανοδικό διάλυμα, είναι ερμητικά κλειστή ώστε να επιτυγχάνονται αναερόβιες συνθήκες (8).



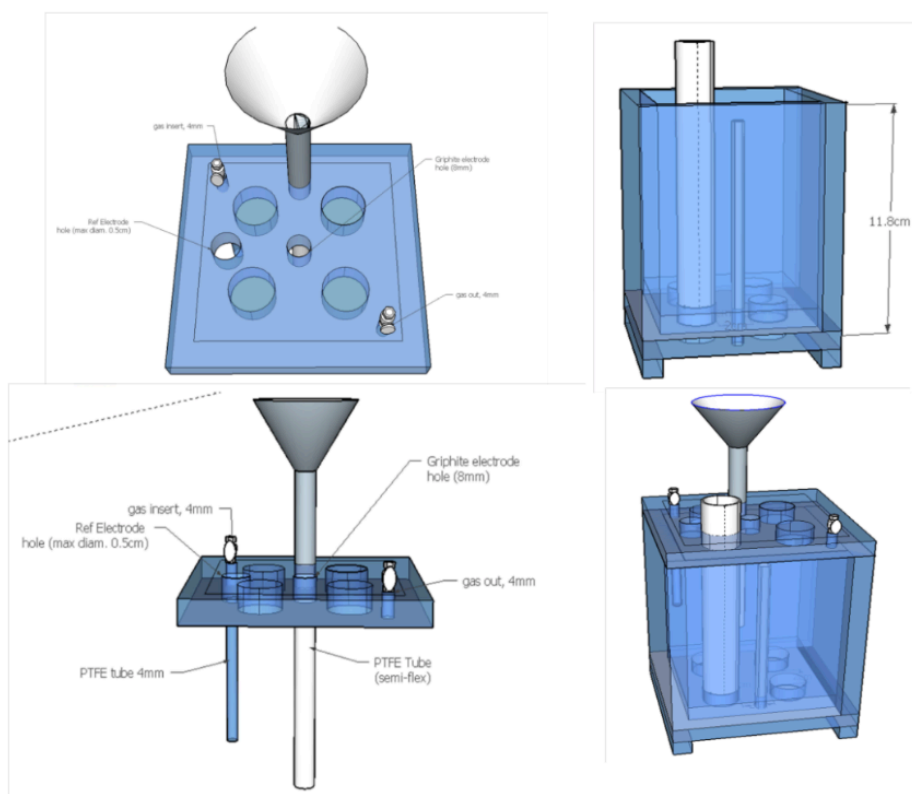
(Εικόνα 1. MKK δύο θαλάμων)

3.2 Η ΜΚΚ ενός θαλάμου

Η ΜΚΚ ενός θαλάμου είναι κατασκευασμένη χρησιμοποιώντας ως θάλαμο ορθογώνιο θάλαμο από plexiglass (9.6 cm x 9.6 cm x 11.8 cm) με τοίχωμα πάχους 1.6 cm τοποθετημένος σε τετράγωνη βάση (9.6 cm x 9.6 cm x 1.6 cm). Στο εσωτερικό του θαλάμου διαπερνούν τέσσερις σωλήνες κατασκευασμένοι από plexiglass με εσωτερική διάμετρο 2 cm και πάχους 0.2 cm, οι οποίοι χρησιμεύουν ως δομικά στηρίγματα των ηλεκτροδίων καθόδου όσο και του διαχωριστή ανόδου και καθόδου. Τα τοιχώματα των σωλήνων οποία είναι διάτρητα με οπές διαμέτρου 0.2 cm και υπηρετούν τον ρόλο μεταφοράς των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Στο άνω μέρος κάθε μονάδας τοποθετήθηκε τάπα τετράγωνης διατομής (9.6 cm x 9.6 cm) προκειμένου να τη σφραγίσει. Εκάστη τάπα διαθέτει δυο οπές 4 mm με στόχο τη χρήση τους για την είσοδο και την έξοδο του αδρανούς αερίου το οποίο διοχετεύεται για τη διατήρηση των αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό του θαλάμου. Επιπλέον υπάρχει μια οπή 8mm στο κέντρο, για την τοποθέτηση του ανοδικού ηλεκτροδίου γραφίτη καθώς και δυο οπές 0.5 cm, μια για την τροφοδοσία της ΜΚΚ και μια για τη δειγματοληψία. Η είσοδος του λύματος στην κορυφή της τάπας συνδέεται με σωλήνα ίδιας διαμέτρου, ο οποίος καταλήγει στη βάση του συστήματος προκειμένου να γίνεται η τροφοδοσία στο κάτω μέρος της κυψελίδας. Η εκροή του αποβλήτου από την κυψελίδα πραγματοποιείται με εσωτερικό, στον θάλαμο, σωλήνα υπερχειλίσης (8).

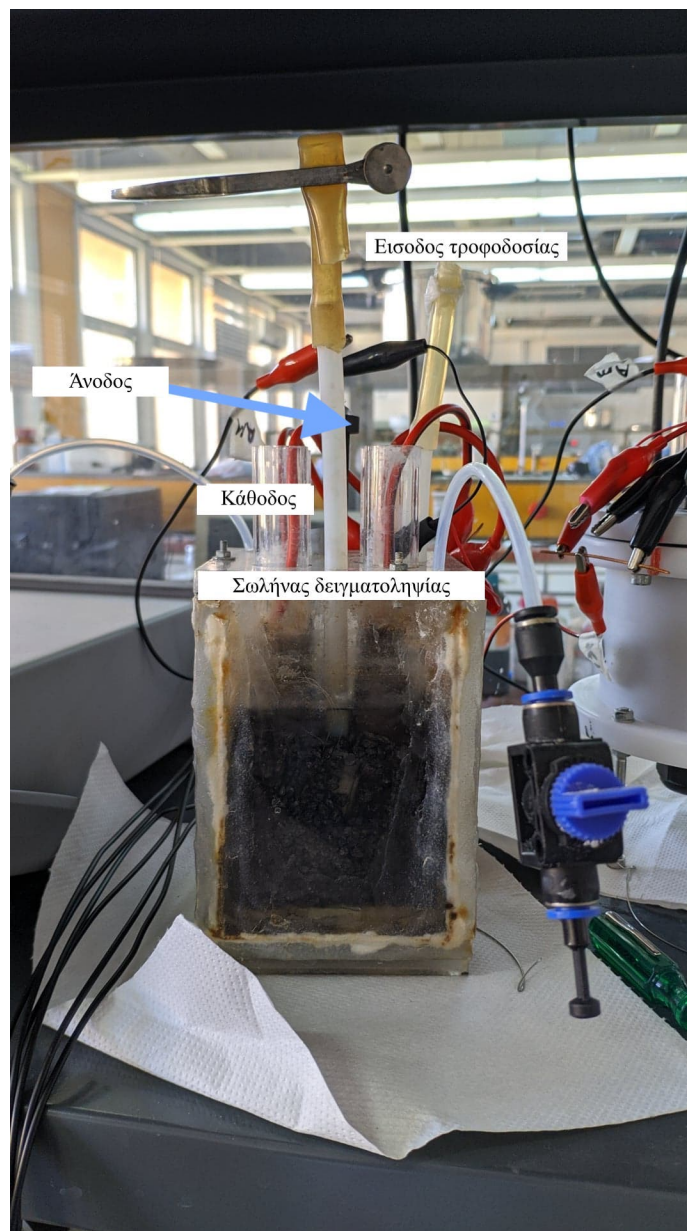


(Εικόνα 2. Βάση της MKK ενός θαλάμου σε διαφορετικές όψεις)(26)



(Εικόνα 3. α) Το καπάκι της μονάδας σε διαφορετικές όψεις, β) το κυρίως μέρος της μονάδας γ) το σχηματικό διάγραμμα της MKK ενός θαλάμου)(26).

Ο συνολικός όγκος του θαλάμου ανέρχεται στα 750 cm^3 και πληρώνεται περίπου το 70% με κόκκους γραφίτη. Οι κόκκοι έχουν διάμετρο από 1.5 έως 5 mm. Πριν από την πλήρωση των MKK και την έναρξη του σταδίου του εγκλιματισμού, με σκοπό την αποστείρωση των εν λόγω κόκκων και την απομάκρυνση των μετάλλων από την επιφάνειά τους, οι κόκκοι αρχικά αποστειρώνονται σε φούρνο $110 \text{ }^\circ\text{C}$ για 30 min και ύστερα ξεπλένονται για 24 ώρες σε διάλυμα HCl (32% w/w). Η διαδικασία πλύσης των κόκκων με HCl πραγματοποιείται τέσσερις φορές με στόχο τον πλήρη καθαρισμό του πορώδους κάθε κόκκου.



(Εικόνα 4. Μέρη της MKK ενός θαλάμου)

Τα ηλεκτρόδια της καθόδου, στηρίζονται στους 4 διάτρητους σωλήνες και βρίσκονται σε επαφή με τον αέρα, λειτουργώντας έτσι ως καθοδικός θάλαμος. Κατά την πειραματική διαδικασία, εφαρμόστηκε μια μέθοδος προκειμένου να μετατραπεί ένα μη αγώγιμο υλικό, (ύφασμα GORE-TEX) σε ηλεκτρικά αγώγιμο καθώς και καταλυτικά ενεργό από την μια επιφάνεια του, την πιο τραχιά. Επιπλέον το συγκεκριμένο ύφασμα από την μη αγώγιμη πλευρά του λειτουργεί ως επιφάνεια ιοντοεναλλαγής, αποφεύγοντας έτσι τη χρήση μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) οι οποίες αυξάνουν το κόστος. Το ύφασμα GORE-TEX είναι κατασκευασμένο από διαδοχικές στρώσεις πολυτραφλοροαιθυλενίου (PTFE), έχει μικρούς πόρους, είναι ανθεκτικό και αδιάβροχο. Σε κάθε τετραγωνική ίντσα του υφάσματος υπάρχουν πάνω από 9×10^9 μικροσκοπικοί πόροι, ενώ ο κάθε πόρος είναι 20 φορές μικρότερος από μια σταγόνα νερού. Πιο αναλυτικά, κάθε σωλήνας, από τους τέσσερις, που διαπερνά το καπάκι και τη βάση της MKK χρησιμοποιείται ως καθοδική επιφάνεια. Γύρω από κάθε σωλήνα έχει τοποθετηθεί ύφασμα 3 layer GORE-TEX πάνω στο οποίο εναποτέθηκε η καταλυτική και ηλεκτρικά αγώγιμη πάστα

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη μετατροπή της μιας πλευράς του υφάσματος σε ηλεκτροαγώγιμη επιφάνεια είναι με πάστα που παρασκευάστηκε για κάθε ηλεκτρόδιο με 5g σκόνης EMD(MnO_2), 10g Graphite Paint και δ/μα 50% Ethanol – 50% Xylene 10ml. Η παρασκευή αυτή έγινε για κάθε ηλεκτρόδιο ξεχωριστά ώστε η ποσότητα του καταλύτη EMD (MnO_2), καθώς και του Graphite Paint, που προσδίδει την ιδιότητα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο ύφασμα να είναι ίδια σε κάθε ηλεκτρόδιο.

Αρχικά ζυγίστηκαν 5g σκόνης EMD (MnO_2) και 10g Graphite Paint και τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσης 50ml για κάθε ηλεκτρόδιο που ήταν να παρασκευαστεί. Στην συνέχεια σε ποτήρι ζέσεως 100ml παρασκευάστηκε δ/μα 50% Ethanol – 50% Xylene, αναμιγνύοντας ίσους όγκους αιθανόλης και ξυλένιου, κάτω από τον ανάγωγό του εργαστηρίου με χρήση μάσκας αερίων λόγω της επικινδυνότητας του Ξυλένιου. Τέλος, σε κάθε ποτήρι ζέσης το οποίο περιείχε 5g σκόνης EMD (MnO_2) και 10g Graphite Paint με χρήση σιφωνίου των 10ml, προσθέτουμε 10 ml δ/τος 50% Ethanol – 50% Xylene. Το μίγμα αναδεύεται για 10 λεπτά σε συσκευή επεξεργασίας υπερήχων (Sonic Vibracell) και μετατρέπεται σε μια πηχτή πάστα στην οποία είναι ομοιόμορφα κατανεμημένος ο καταλύτης MnO_2 και η μπογιά γραφίτη. Στη συνέχεια η πάστα τοποθετείται σε ύφασμα GORE-TEX καλύπτοντας επιφάνεια $7.5 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm} = 56.25 \text{ cm}^2$. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε για όλα τα υφάσματα που εφαρμόστηκαν στους σωλήνες καθόδου.

Μετά την εξάτμιση των διαλυτών από την πάστα το ηλεκτρικά αγώγιμο πλέον ύφασμα τυλίχτηκε γύρω από την εξωτερική πλευρά των διάτρητων σωλήνων που αποτελούν τη στήριξη των ηλεκτροδίων καθόδου. Η πλευρά στην οποία είχε απλωθεί η καταλυτική πάστα πλέον εφάπτεται με τον διάτρητο κύλινδρο. Με αυτόν τον τρόπο η αδιάβροχη πλευρά του υφάσματος θα βρίσκεται σε άμεση επαφή με το υγρό του ανοδικού θαλάμου. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας και για τα τέσσερα ηλεκτρόδια κάθε μονάδας, τοποθετήθηκαν οι σωλήνες καθόδου στις αντίστοιχες οπές του κελιού, αφού πρώτα είχε τοποθετηθεί κόλλα στις ελεύθερες επιφάνειες. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε ξεχωριστά όσο για τους είκοσι τέσσερις διάτρητους σωλήνες όσο και για τις έξι μονάδες MFC.

Από τη στιγμή που κάνουμε χρήση τεσσάρων καθοδικών ηλεκτροδίων σε κάθε MKK, η καθοδική επιφάνεια της μονάδας είναι $56.25 \text{ cm}^2 \times 4$ (κάθοδοι) = 225 cm^2 . Οι τέσσερις καθοδικοί σωλήνες είναι συνδεδεμένοι παράλληλα μεταξύ τους με τη χρήση σύρματος χαλκού. Τέλος η άνοδος και η κάθοδος συνδέονται μεταξύ τους με χρήση κουτιού εξωτερικής μεταβαλλόμενης ωμικής αντίστασης η οποία είχε ρυθμιστεί σταθερά στα 100Ω . Το δυναμικό του κελιού μετρούνταν ανά 1 λεπτό με σύστημα ανάκτησης δεδομένων (ADAM -4019+) και καταγραφόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (8).

3.2.1 Τροφοδοσία με επεξεργασμένο οικιακό απόβλητο FORBI (Food Residue Biomass)

Οι MKK κατά την εκκίνηση των πειραμάτων βρισκόντουσαν σε λειτουργία διαλείποντος έργου. Στην εν λόγω λειτουργία αλλά και στη συνεχή, η τροφοδοσία αποτελούνταν από επεξεργασμένο οικιακό απόβλητο FORBI. Το FORBI αποτελείται από απορρίμματα τροφίμων (εκτός από οστά), φρούτα, λαχανικά και χρησιμοποιημένο χαρτί κουζίνας τα οποία τοποθετούν πολίτες σε ειδικούς καφέ κάδους απορριμμάτων. Στη συνέχεια, αυτά τα απόβλητα οδηγούνται σε ξηραντήρα και με αυτόν τον τρόπο παράγεται βιομάζα από υπολείμματα τροφίμων. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά του FORBI είναι ότι ζυγίζει το 1/5 των βιολογικών αποβλήτων από τα οποία ξεκίνησε. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μικρότερο βάρος και όγκος για μεταφορά και διαχείριση. Ένα επίσης πλεονέκτημα, είναι ότι το FORBI έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διατηρείται και να αποθηκεύεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς αποσύνθεση (27).



(Εικόνα 5. Αποξηραμένο και αποθηκευμένο FORBI)

Το FORBI αφού είχε συλλεχθεί, κοσκινιζόταν, εκχυλιζόταν με απιονισμένο νερό και τέλος φιλτραριζόταν με πάνινο φίλτρο. Στη συνέχεια, λαμβάνονταν μετρήσεις COD, pH και αγωγιμότητας. Αυτές προκύπταν αντίστοιχα, 3-3,5 g COD/L, 5,3 pH και 380 μ S/cm. Τέλος, γινόταν η κατάλληλη αραίωση και προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος προκειμένου το pH και η αγωγιμότητα να παραμένουν σταθερά στα επιθυμητά επίπεδα. Το εν λόγω διάλυμα, αποτελούταν από 3,668 g/L NaH_2PO_4 , 3,4472 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,16 g/L KCl, και 3,16 g/L Na_2CO_3 σε απιονισμένο νερό. Το τελικό προς τροφοδότηση διάλυμα περιείχε 1.6 g COD/L, με το pH να κυμαινόταν στο 7,5 και η αγωγιμότητα στα 9,5 mS/cm.

3.2.2 Τροφοδοσία από εκροή μεσόφιλου και θερμοφίλου αντιδραστήρα του εργαστηρίου

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δοκιμάστηκε ως τροφοδοσία και η εκροή του μεσόφιλου και θερμοφίλου αντιδραστήρα του εργαστηρίου. Τα πειράματα έγιναν ταυτόχρονα, με τις δύο

κυψελίδες να πληρώνονται με την εκροή του μεσόφιλου και τις άλλες δύο με την εκροή του θερμόφιλου.

Αρχικά λαμβάνονταν 300 mL από τον κάθε αντιδραστήρα και ακολουθούσαν μετρήσεις COD, pH, αγωγιμότητας, TSS, VSS, πτητικών λιπαρών οξέων και αμμωνιακών. Αφού επιβεβαιωνόταν ότι βρίσκονταν στις επιθυμητές τιμές, γινόταν η τροφοδοσία στις εκάστοτε κυψελίδες χωρίς την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος, σε αντίθεση με την περίπτωση του FORBI.

3.2.3 Συνεχής λειτουργία

Οι μετρήσεις που ελήφθησαν κατά τη συνεχή λειτουργία αναφέρονται στα ίδια χρονικά διαστήματα για όλες τις κυψελίδες. Η παροχή και για τις τέσσερις MKK ήταν η ίδια και ρυθμισμένη ίση με 0,8mL/min, η οποία ήταν η ελάχιστη δυνατή τιμή που μπορούσε να λάβει η αντλία παροχής. Ο διαθέσιμος όγκος των MKK διαφέρει λόγω του πληρωτικού υλικού και λόγω τον τρόπο που κάθονται οι κόκκοι. Το τελευταίου πιθανότατα οφείλεται και στο γεγονός ότι παρόλο που οι MKK ένα και τέσσερα έχουν ίδιο διαθέσιμο όγκο, οι χρόνοι παραμονής. Παρατίθενται οι εν λόγω όγκοι και οι αντίστοιχοι χρόνοι παραμονής.

(Πίνακας 2. Διαθέσιμο όγκοι και υδραυλικοί χρόνοι παραμονής των MKK)

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

3.2.4 Λειτουργία διαλείποντος έργου

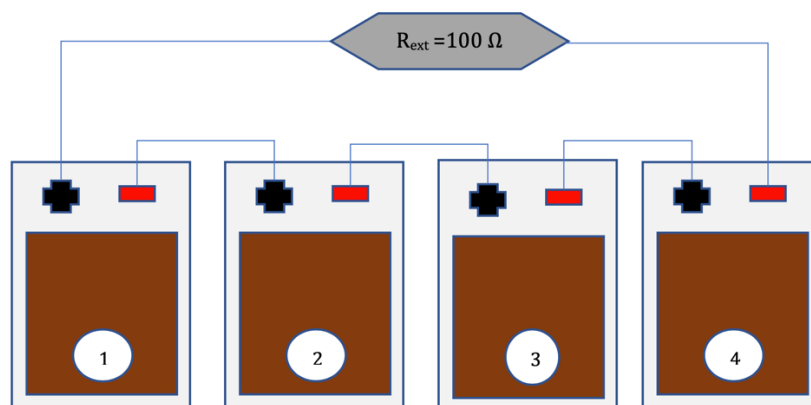
Κατά τη λειτουργία διαλείποντος έργου αρχικά η τροφοδοσία αποτελούταν από το διάλυμα που περιείχε FORBI και ρυθμιστικό διάλυμα. Η τροφοδοσία γινόταν με τη χρήση σύριγγας από τα σωληνάκια τροφοδοσίας. Η αφαίρεση της μικρής ποσότητας που απέμενε στο τέλος κάθε κύκλου, γινόταν με τον ίδιο τρόπο. Μετά την τροφοδοσία το δυναμικό των MKK αυξανόταν ραγδαία μέχρι τη μέγιστη τιμή που έφτανε συνήθως και στη συνέχεια αυτό

μειωνόταν καθώς το οργανικό φορτίο καταναλωνόταν. Ο τερματισμός του κύκλου σηματοδοτούνταν από τον μηδενισμό του δυναμικού. Επίσης, προκειμένου οι MKK να δουλεύουν σε αναερόβιες συνθήκες, γινόταν sparring με τροφοδότηση αδρανούς αερίου στις κυψελίδες από τις ειδικές υποδοχές για 15 λεπτά.

3.3 Τρόπος σύνδεσης των MKK

3.3.1 Σύνδεση σε σειρά

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ελέγχθηκε η λειτουργία των MKK όταν αυτές συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά. Έτσι, η άνοδος της κάθε κυψελίδας συνδέθηκε με την κάθοδο της διπλανής της και εφαρμόστηκε στα άκρα του κυκλώματος αντίσταση ίση με 100Ω , όση εφαρμόστηκε και κατά την ανεξάρτητη λειτουργία σε κάθε MKK. Η καταγραφή του δυναμικού γινόταν για την κάθε κυψελίδα αλλά και για τη συστοιχία συνολικά. Κατά τη σύνδεση σε σειρά, η ένταση του ρεύματος I ήταν ίδια για όλες τις κυψελίδες και την κυψελίδα αθροιστικά ρεύμα ($I_{\text{cell1}} = I_{\text{cell2}} = I_{\text{cell3}} = I_{\text{cell4}} = I_{\text{συστ.}}$), ενώ το δυναμικό της συστοιχίας ισούταν με το άθροισμα της εκάστοτε κυψελίδας ($U_{\text{συστ}} = U_{\text{cell1}} + U_{\text{cell2}} + U_{\text{cell3}} + U_{\text{cell4}}$).

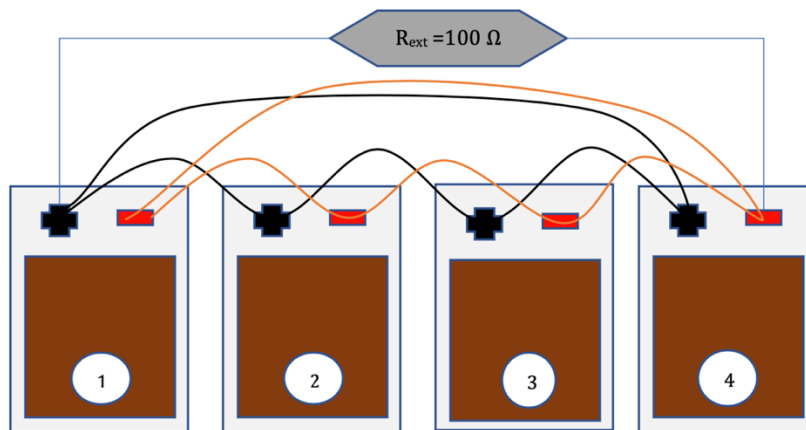


(Εικόνα 6. Σύνδεση σε σειρά των MKK)(28)

3.3.2 Παράλληλη σύνδεση

Κατά την παράλληλη σύνδεση των κυψελίδων, η άνοδος και η κάθοδος της κάθε κυψελίδας συνδέθηκαν με την αντίστοιχη της διπλανής της. Όπως και στους άλλους τρόπους σύνδεσης, εξωτερικά εφαρμόστηκε αντίσταση 100Ω . Η καταγραφή του δυναμικού γινόταν για την κάθε

κυψελίδα αλλά και για τη συστοιχία συνολικά. Η συστοιχία των κυψελίδων διαρρέονταν από ρεύμα του οποίου η ένταση ισούται με το άθροισμα των επιμέρους κυψελίδων ($I_{\text{cell1}} + I_{\text{cell2}} + I_{\text{cell3}} + I_{\text{cell4}} = I_{\text{συστ.}}$). Το δυναμικό της συστοιχίας ήταν ίσο με αυτό της κάθε κυψελίδας, και όλες οι κυψελίδες έχουν το ίδιο μεταξύ τους ($U_{\text{συστ}} = U_{\text{cell1}} = U_{\text{cell2}} = U_{\text{cell3}} = U_{\text{cell4}}$).



(Εικόνα 7. Παράλληλη σύνδεση των MKK)(28)

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι και υπολογισμοί

3.4.1. Μέτρηση pH και αγωγιμότητας

Το pH και η αγωγιμότητα μετρήθηκαν με τη χρήση ψηφιακού πεχαμέτρου - αγωγιμομέτρου (HACH, HQ440d multi).

3.4.2. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ο προσδιορισμός των ολικών και των πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις μεθόδους 2540D και 2540E, αντίστοιχα, όπως περιγράφονται στο εγχειρίδιο ‘Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater’ (1995).

Ως ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), ορίζονται τα μη διηθούμενα στερεά που παραμένουν στον ημθό, ενώ έχει προηγηθεί ξήρανση στους 103 – 105 °C, μέχρι σταθερού βάρους. Τα TSS είναι

ο βασικός λόγος που τα απόβλητα είναι θολά στην όψη. Αποτελούνται από αδρανή υλικά αντιδραστηρίων και μικροοργανισμούς.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) είναι το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών που πτητικοποιείται στους 550 °C. Ο προσδιορισμός των πτητικών αιωρούμενων στερεών ενός δείγματος γίνεται με πύρωση του ηθμού, στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά, μέχρι σταθερού βάρους στους 550 °C. Η μείωση του βάρους του ηθμού ισούται με τα πτητικά αιωρούμενα στερεά. Πρόκειται για χαρακτηριστικό μέτρο που φανερώνει τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών στις MKK.

3.4.3. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Το COD είναι το εκτιμώμενα χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ώστε ένα μέρος της οργανικής ύλης σε υδατικά λύματα να οξειδωθεί. Πρόκειται για ένα ποιοτικά προσδιοριστικό μέτρο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας των βιολογικά δραστικών ουσιών καθώς και των αδρανών οργανικών ουσιών στο νερό. Είναι μια σημαντική και ταχέως μετρούμενη μεταβλητή για τον χαρακτηρισμό υδατικών σωμάτων, λυμάτων, βιομηχανικών αποβλήτων και λυμάτων εγκαταστάσεων επεξεργασίας (29).

Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός δείγματος γίνεται με περίσσεια διχρωμικού καλίου $K_2Cr_2O_7$, με θέρμανση στους 148 °C σε ισχυρά όξινες συνθήκες με πυκνό H_2SO_4 , παρουσία καταλύτη $AgSO_4$. Προκειμένου να αποφευχθεί η δέσμευση των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα, τα οποία συνήθως υπάρχουν σε διάφορα απόβλητα, προστίθενται ιόντα υδραργύρου ($HgSO_4$), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ανιόντα αλογόνων, σχηματίζοντας ίζημα.

3.4.4 Υπολογισμός ισχύος

Στις MKK, η ισχύς συνήθως εκφράζεται ως προς ένα χαρακτηριστικό των κυψελίδων όπως ο όγκος του υγρού διαλύματος της ανόδου ή του ανοδικού θαλάμου, η επιφάνεια ανοδικού ή καθοδικού ηλεκτροδίου, προκειμένου να μπορεί να γίνει σύγκριση παραγωγής ισχύος μεταξύ διαφορετικών συστημάτων.

Σε αυτή τη μελέτη η ισχύς υπολογίστηκε ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου και ως προς τον όγκο του διαλύματος της.

Ο υπολογισμός της πυκνότητας ισχύος P έγινε με την εξίσωση:

$$P = \frac{I \cdot U_{\text{cell}}}{A}$$

Όπου

I: η ένταση ρεύματος στο κύκλωμα

U_{cell} : το δυναμικό του κελιού

A: η γεωμετρική επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου.

Επίσης, η ογκομετρική πυκνότητα ισχύος υπολογίστηκε με την εξίσωση:

$$P_v = \frac{I \cdot U_{\text{cell}}}{V}$$

όπου

I: η ένταση ρεύματος στο κύκλωμα

U_{cell} : το δυναμικό του κελιού

V: ο υγρός όγκος της ανόδου.

3.5 Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (Coulombic Efficiency, CE)

Η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου ορίζεται ως ο λόγος του πραγματικού ποσού Coulombs που μεταφέρθηκε από το υπόστρωμα προς την άνοδο, προς το μέγιστο δυνατό ποσό Coulombs που θα μεταφερόταν, αν όλο το υπόστρωμα που απομακρύνθηκε από το κελί χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή ρεύματος. Το πραγματικό ποσό Coulombs που ανακτήθηκε από το υπόστρωμα, υπολογίζεται με ολοκλήρωση της έντασης του ρεύματος (I) με το χρόνο. Συνεπώς, για ένα κελί που βρίσκεται σε λειτουργία διαλείποντος έργου, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για διάρκεια (t_b) ενός κύκλου, είναι(30):

$$CE = \frac{M \cdot \int_0^{t_b} I dt}{F \cdot b \cdot V \cdot \Delta COD} \quad (8)$$

Όπου:

M: το μοριακό βάρος του οξυγόνου (=32)

F: η σταθερά Faraday (=96.485 C/mol)

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

I: η ένταση ρεύματος

V: ο όγκος του ανοδικού διαλύματος

ΔCOD: το αρχικό μείον το τελικό COD του ανοδικού διαλύματος

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

$$CE = \frac{M \cdot I}{F \cdot b \cdot q \cdot \Delta COD} \quad (8)$$

όπου

q η ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας,

ΔCOD η διαφορά μεταξύ του COD της εισόδου και του COD της εξόδου.

Ο υπολογισμός της CE βασίστηκε, σε όλες τις περιπτώσεις σε μετρήσεις του διαλυτού COD.

4. Αποτελέσματα

ΜΚΚ ενός θαλάμου

Οι ΜΚΚ που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν τέσσερις. Σε αυτή την ενότητα θα μελετηθεί η λειτουργία τους κατά τη λειτουργία τους ως διαλείποντος έργου και ως συνεχούς έργου. Επίσης, θα μελετηθούν ενώ βρίσκονταν σε συστοιχία, συνδεδεμένα σε σειρά και στη συνέχεια παράλληλα.

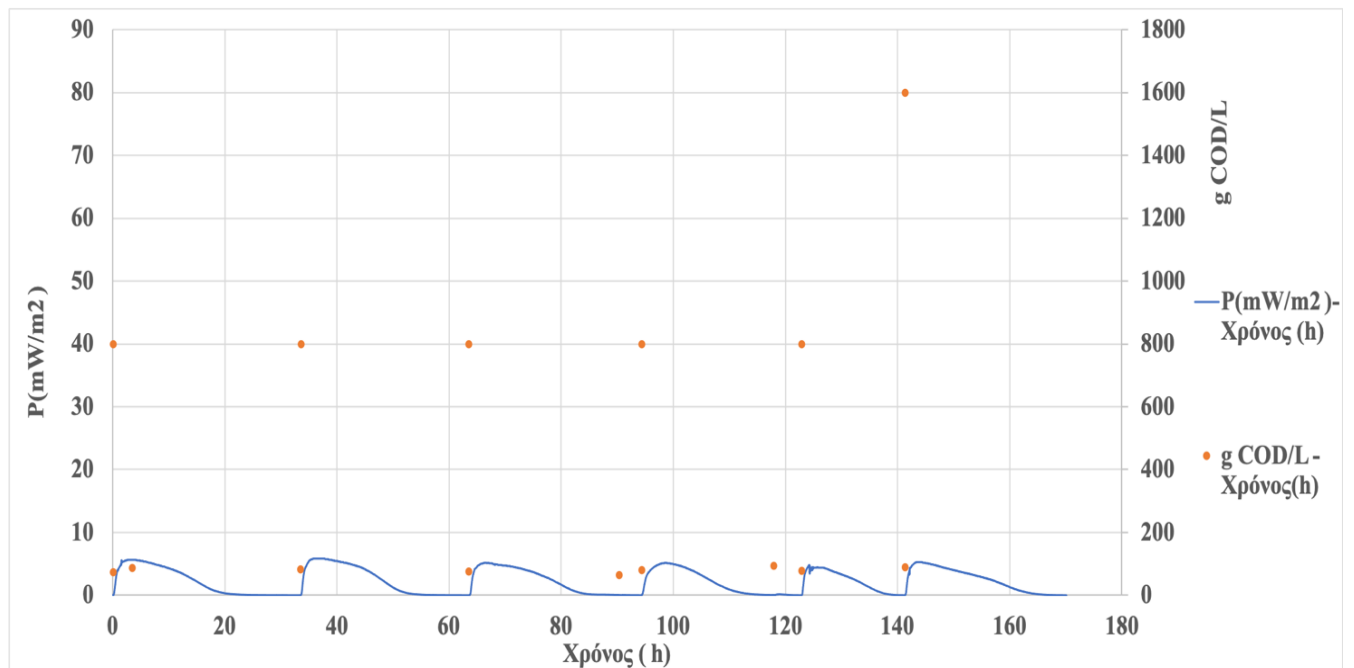
4.1 Μελέτη λειτουργίας

Σε πρώτο στάδιο, οι τέσσερις κυψελίδες μελετήθηκαν σε λειτουργία διαλείποντος έργου. Καθώς και οι τέσσερις βρίσκονταν στο ίδιο σημείο, επικρατούσαν οι ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ η τροφοδοσία τους ήταν εκχυλισμένο FORBI με το απαιτούμενο ρυθμιστικό διάλυμα. Μετρήθηκε το παρατηρούμενο δυναμικό με τη χρήση καταγραφικού, με τις μετρήσεις να λαμβάνονται κάθε 50 δευτερόλεπτα της ώρας και συνολικά διήρκησαν 1900 ώρες. Υπολογίστηκε η ένταση του ρεύματος $I(A)$, καθώς και στα τέσσερα η εξωτερική αντίσταση ήταν 100Ω , καθώς και η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (ΔCOD) και η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου (CE). Επίσης, μετρήθηκε το pH και η αγωγιμότητα, δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται στους πίνακες και γραφήματα που ακολουθούν.

4.1.1 Λειτουργία διαλείποντος έργου

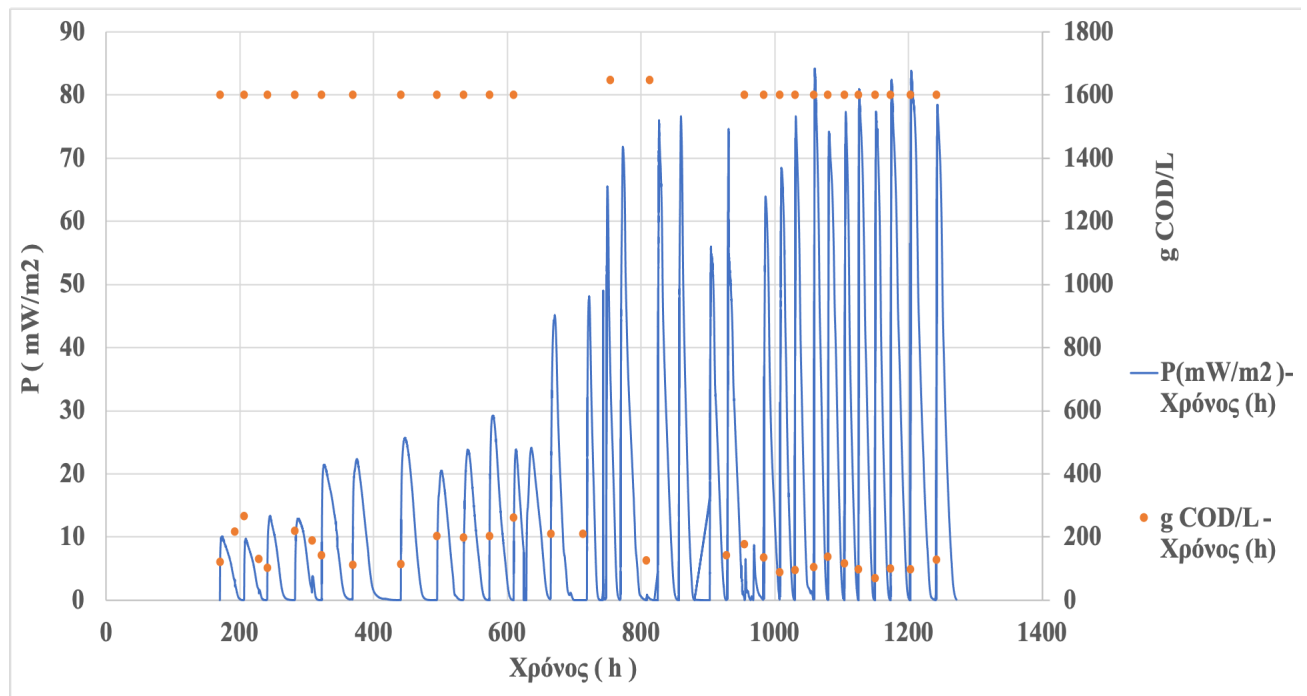
Η εν λόγω λειτουργία διήρκησε στις ΜΚΚ 1 1298 ώρες, στην 2 1786 ώρες, στην 3 1324 ώρες και στην 4 1700 ώρες. Κάθε κύκλος ξεκινάει με την τροφοδότηση της ΜΚΚ, όταν το δυναμικό είναι 0. Ακολουθεί αύξηση του ως μια τιμή του δυναμικού και στη συνέχεια αυτό μειώνεται, καθώς καταναλώνεται το COD. Η συγκέντρωση στην τροφοδοσία ήταν αρχικά 800 mg COD/L και στη συνέχεια αυξήθηκε σε 1600 mg COD/L . Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα εξαγόμενα αποτελέσματα για κάθε κυψελίδα ανάλογα με την τροφοδοσία τους.

MKK1



(Διάγραμμα 1. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου με τροφοδοσία 800mg COD/L στην MKK1)

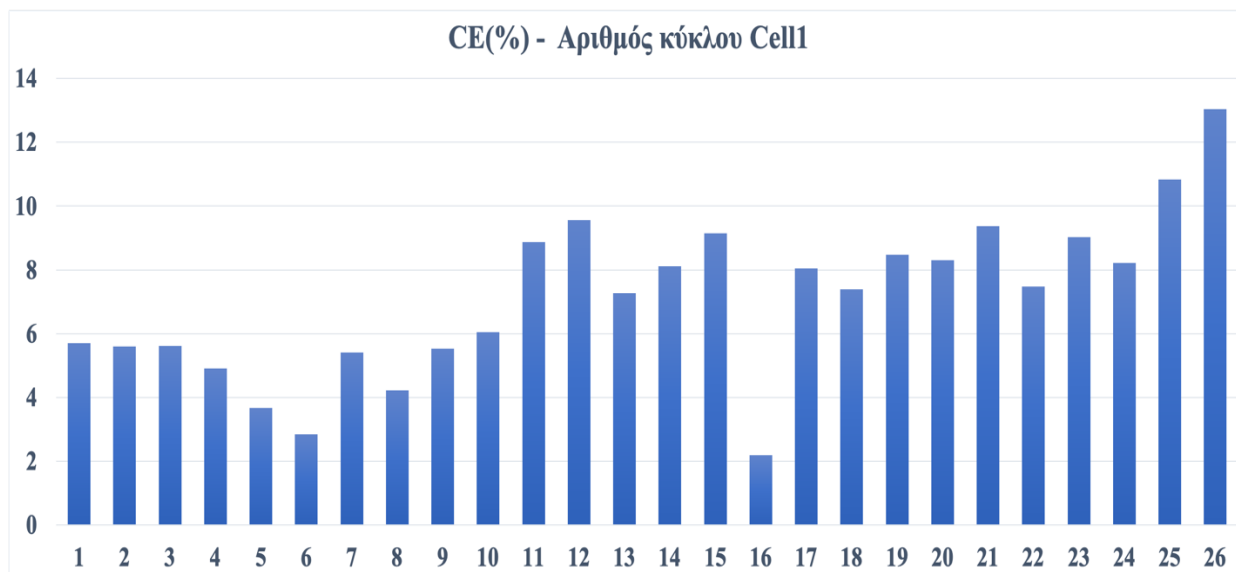
Από το παραπάνω διάγραμμα που αναφέρεται στην περίοδο όπου η τροφοδοσία ανερχόταν στα 800mg/L, εξάγεται το αποτέλεσμα ότι έγιναν 6 κύκλοι με αυτήν την τροφοδοσία, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν $0,72\text{mW/m}^2$, στο τέλος του κάθε κύκλου βρίσκονταν κατά μέσο όρο $80\text{ mg COD /L} \pm 5,27$ μη καταναλωμένα και το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε κάθε κύκλο ανερχόταν στα $80,09\% \pm 0,65$.



(Διάγραμμα 2. $P(\text{mW}/\text{m}^2)$ και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου με τροφοδοσία $1600\text{mg COD}/\text{L}$ στην MKK1)

Από το παραπάνω διάγραμμα που αναφέρεται στην περίοδο όπου η τροφοδοσία ανερχόταν στα $1600\text{mg}/\text{L}$, εξάγεται το αποτέλεσμα ότι έγιναν 2 κύκλοι με αυτήν την τροφοδοσία, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν $83,01\text{mW}/\text{m}^2$, στο τέλος του κάθε κύκλου βρίσκονταν κατά μέσο όρο $144,9 \text{ mg COD} /\text{L} \pm 54,43$ μη καταναλωμένα και το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε κάθε κύκλο ανερχόταν στα $91,33\% \pm 4,04$. Η μέση τιμή pH που μετρήθηκε ήταν $8,11 \pm 0,34$ και η μέση τιμή αγωγιμότητας ήταν $9,98 \text{ mS}/\text{cm} \pm 0,37$ και για τις δύο τροφοδοσίες στην MKK1.

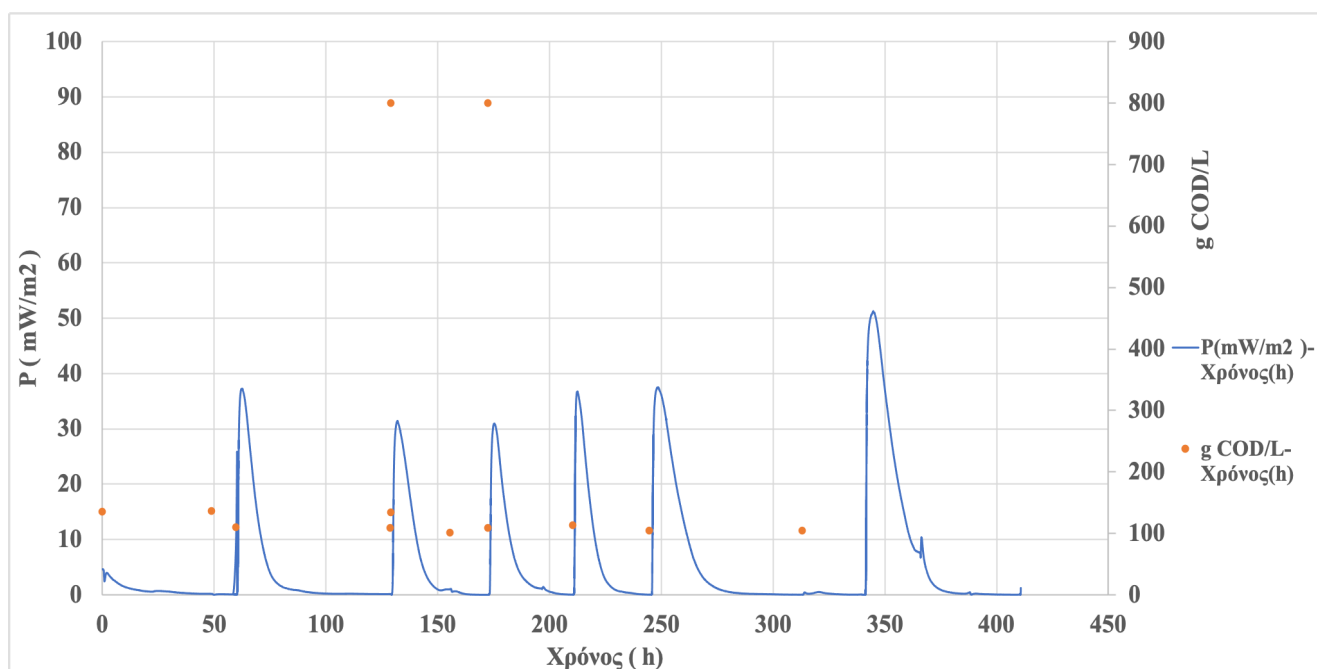
Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα με την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα, αναφερόμενο και στις δύο τροφοδοσίες.



(Διάγραμμα 3. Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου σε κάθε κύκλο στην MKK1)

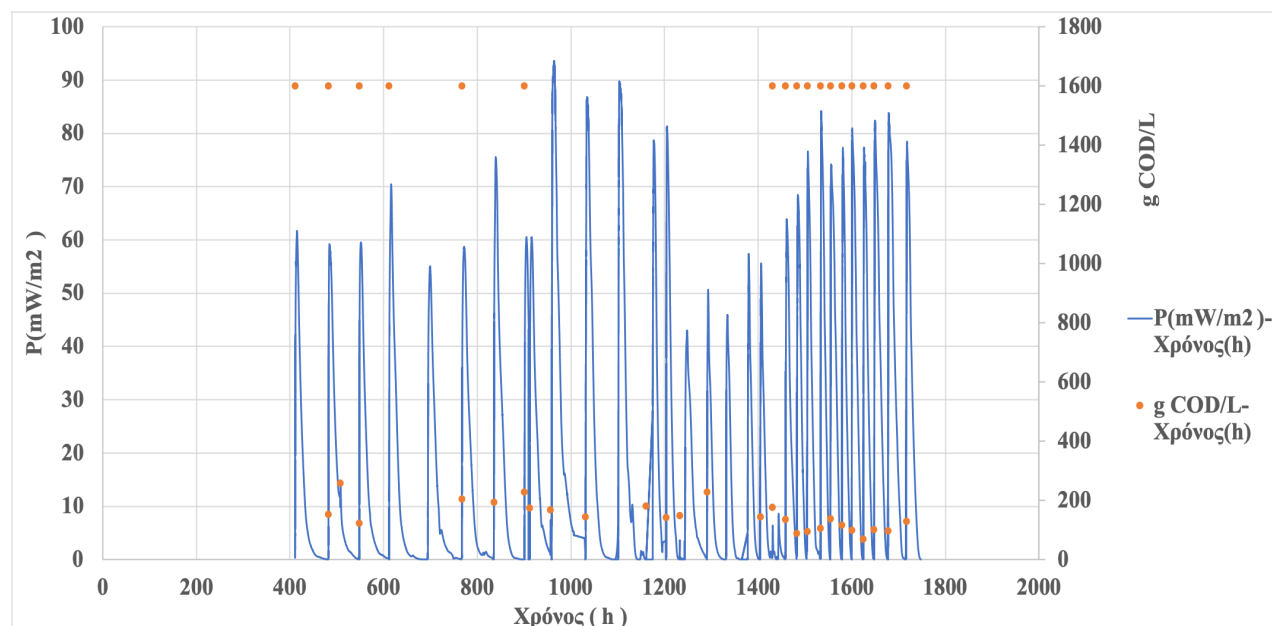
Από το παραπάνω διάγραμμα εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η μέση απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την εν λόγω κυψελίδα ήταν $7,11\% \pm 2,51$ και η μέγιστη τιμή που έλαβε ήταν $13,033\%$.

MKK2



(Διάγραμμα 4. P(mW/m2) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου με τροφοδοσία 800mg COD/L στην MKK2)

Από το παραπάνω διάγραμμα που αναφέρεται στην περίοδο όπου η τροφοδοσία ανερχόταν στα 800mg/L, εξάγεται το αποτέλεσμα ότι έγιναν 5 κύκλοι με αυτήν την τροφοδοσία, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν 50,145 mW/ m², στο τέλος του κάθε κύκλου βρίσκονταν κατά μέσο όρο 116,39 mg COD /L ± 12,61 μη καταναλωμένα και το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε κάθε κύκλο ανερχόταν στα 85,45% ± 1,5.



(Διάγραμμα 5. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) με τροφοδοσία 1600mg COD/L στην MKK2)

Από το παραπάνω διάγραμμα που αναφέρεται στην περίοδο όπου η τροφοδοσία ανερχόταν στα 1600mg/L, εξάγεται το αποτέλεσμα ότι έγιναν 21 κύκλοι με αυτήν την τροφοδοσία, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν 92,24 mW/ m², στο τέλος του κάθε κύκλου βρίσκονταν κατά μέσο όρο 139,92 mg COD /L ± 44,45 μη καταναλωμένα και το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε κάθε κύκλο ανερχόταν στα 91,63% ± 3,32. Η μέση τιμή pH που μετρήθηκε ήταν 7,78 ± 1,17 και η μέση τιμή αγωγιμότητας ήταν 9,80 mS/cm ± 0,3 και για τις δύο τροφοδοσίες στην MKK2.

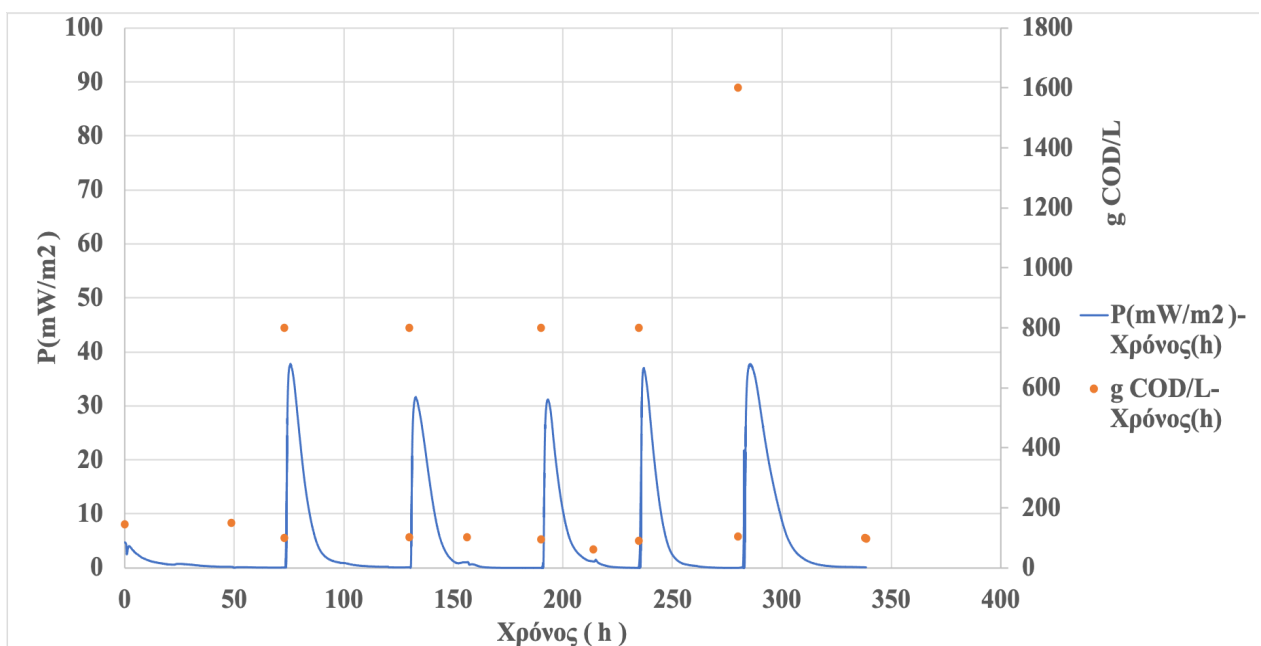
Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα με την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα, αναφερόμενο και στις δύο τροφοδοσίες.



(Διάγραμμα 6. Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου σε κάθε κύκλο της MKK2)

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου για την εν λόγω κυψελίδα. Η μέγιστη τιμή που έλαβε ήταν 15,77% και η μέση τιμή ήταν $10,51\% \pm 3,31$.

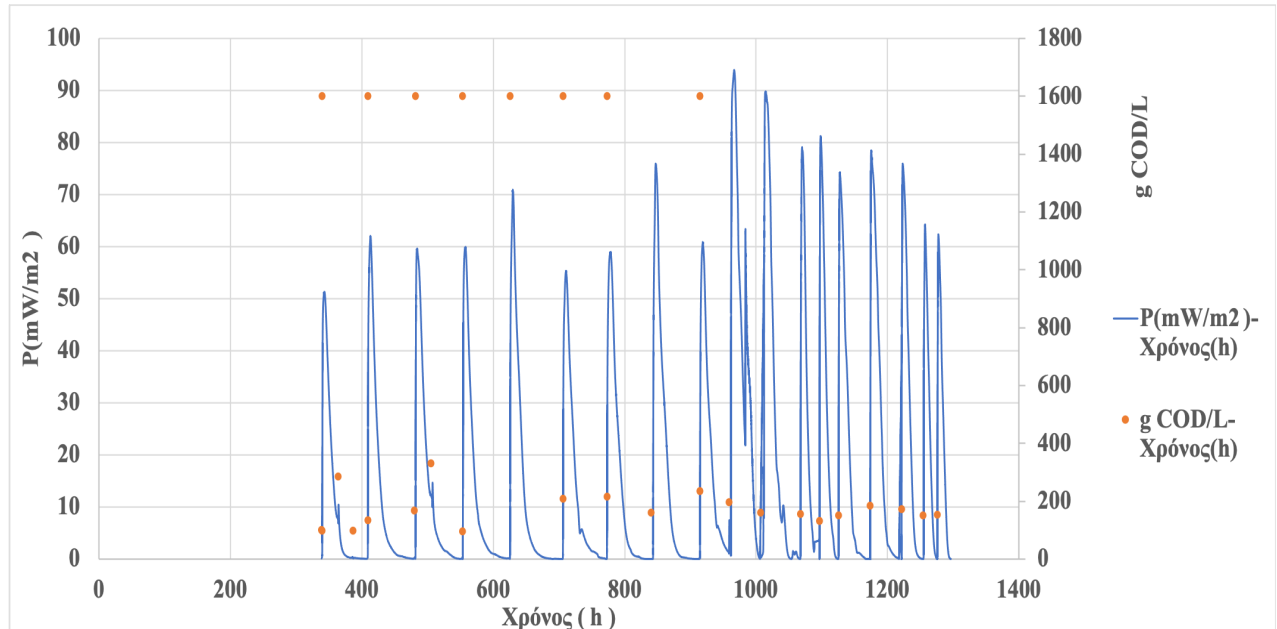
MKK3



(Διάγραμμα 7. P (mW/m2) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) με τροφοδοσία 800mg COD/L στην MKK3)

Από το παραπάνω διάγραμμα που αναφέρεται στην περίοδο όπου η τροφοδοσία ανερχόταν στα 800mg/L, εξάγεται το αποτέλεσμα ότι έγιναν 5 κύκλοι με αυτήν την τροφοδοσία, η

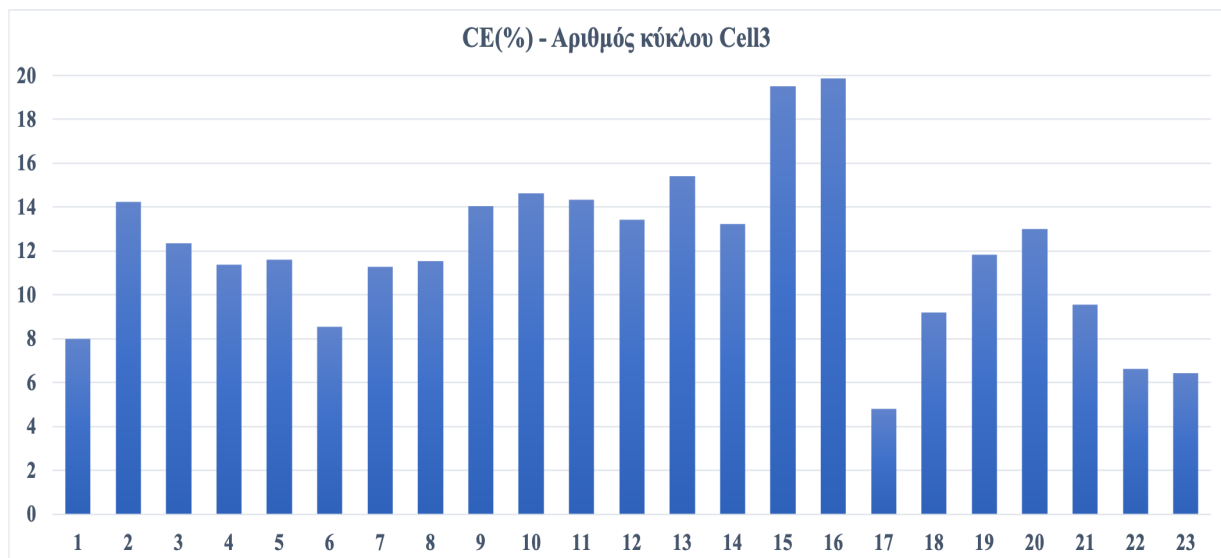
μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν $36,72 \text{ mW/ m}^2$, στο τέλος του κάθε κύκλου βρίσκονταν κατά μέσο όρο $99,34 \text{ mg COD /L} \pm 5,45$ μη καταναλωμένα και το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε κάθε κύκλο ανερχόταν στα $87,58\% \pm 0,68$.



(Διάγραμμα 8. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) με τροφοδοσία 1600mg COD/L στην MKK3)

Από το παραπάνω διάγραμμα που αναφέρεται στην περίοδο όπου η τροφοδοσία ήταν ίση με 1600mg/L, εξάγεται το αποτέλεσμα ότι έγιναν 17 κύκλοι με αυτήν την τροφοδοσία, η μέγιστη πυκνότητα φορτίου ήταν $92,44 \text{ mW/ m}^2$ και το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε κάθε κύκλο ανερχόταν στα $89,84\% \pm 2,27$. Η μέση τιμή pH που μετρήθηκε ήταν $8,01 \pm 0,19$ και η μέση τιμή αγωγιμότητας ήταν $10,08 \text{ mS/cm} \pm 0,29$ και για τις δύο τροφοδοσίες στην MKK3.

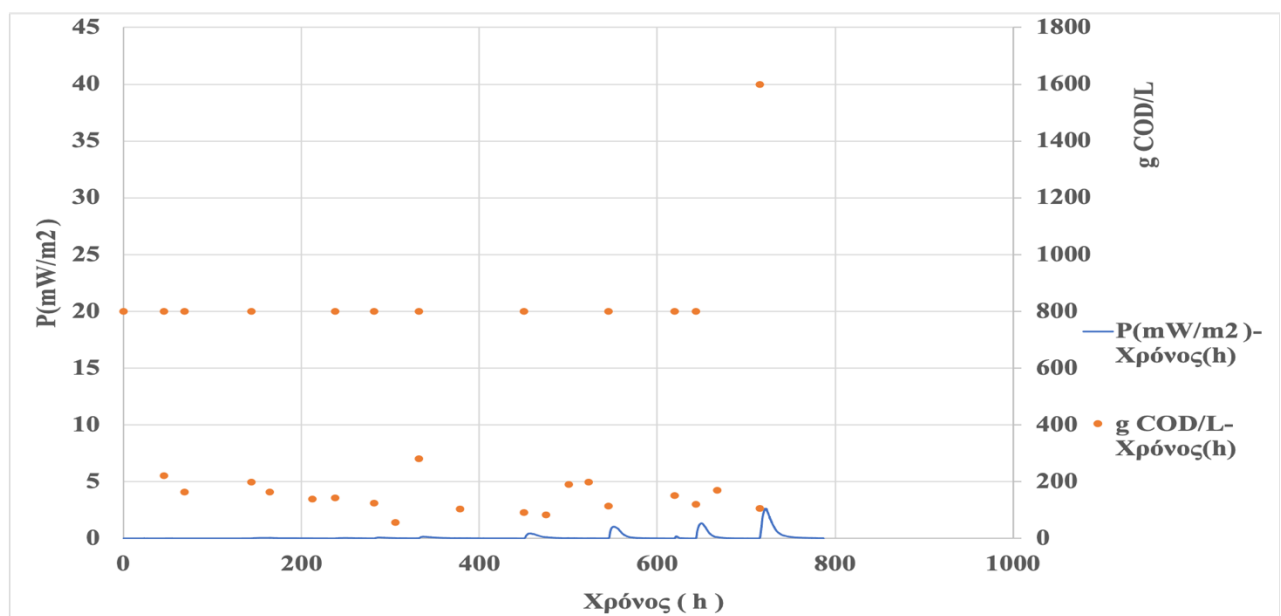
Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα με την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα, αναφερόμενο και στις δύο τροφοδοσίες.



(Διάγραμμα 7. Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου σε κάθε κύκλο της MKK3)

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου σε κάθε κύκλο για την εν λόγω κυψελίδα. Η μέγιστη τιμή που παρατηρείται είναι 19,87% και η μέση τιμή είναι $11,95\% \pm 3,76$.

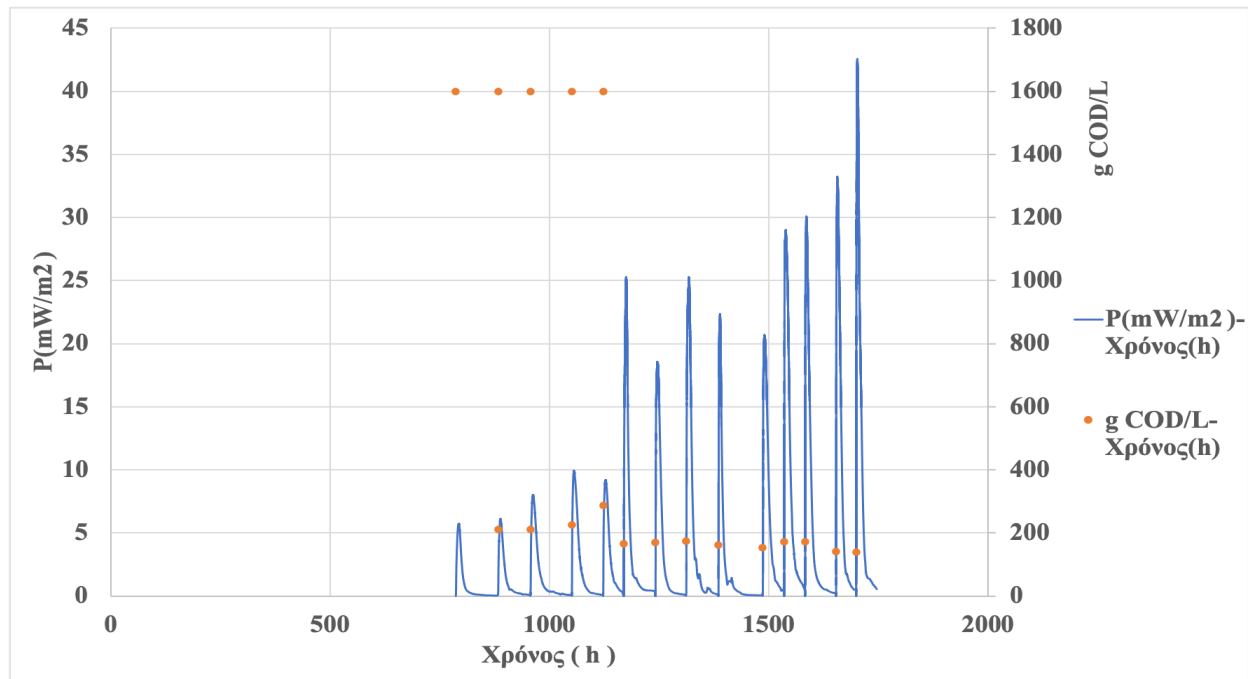
MKK4



(Διάγραμμα 10. P(mW/m2) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) με τροφοδοσία 800mg COD/L στην MKK4)

+

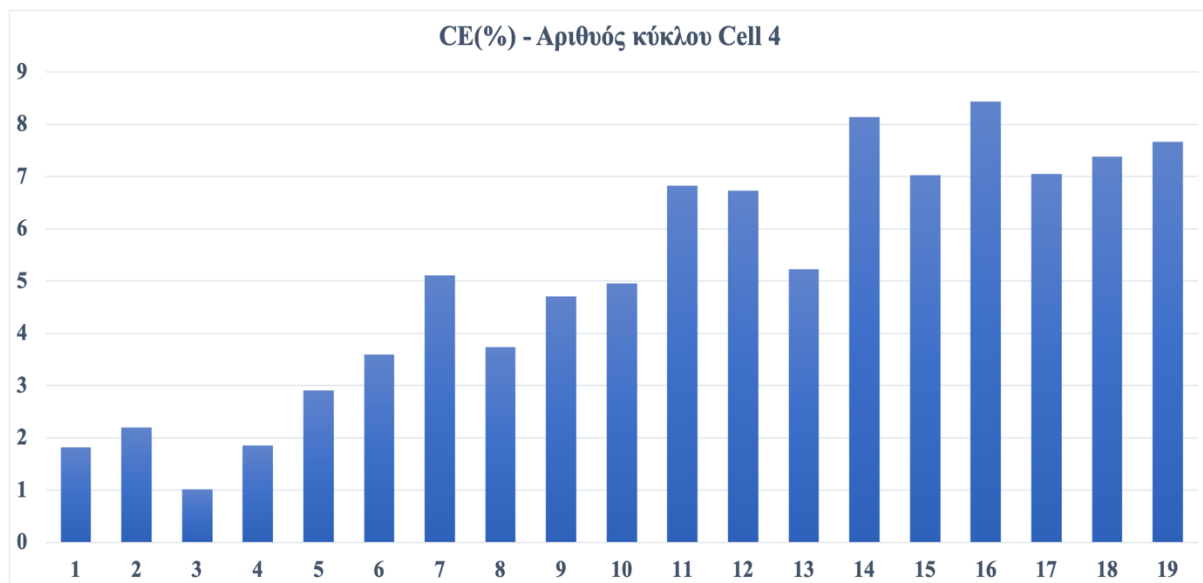
Από το παραπάνω διάγραμμα που αναφέρεται στην περίοδο όπου η τροφοδοσία ανερχόταν στα 800mg/L, εξάγεται το αποτέλεσμα ότι έγιναν 11 κύκλοι με αυτήν την τροφοδοσία, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν 1,05 mW/ m², στο τέλος του κάθε το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου ανερχόταν στα 79,93% ± 8,84.



(Διάγραμμα 11. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) με τροφοδοσία 1600mg COD/L στην MKK4)

Από το παραπάνω διάγραμμα που αναφέρεται στην περίοδο όπου η τροφοδοσία ανερχόταν στα 1600mg/L, εξάγεται το αποτέλεσμα ότι έγιναν 12 κύκλοι με αυτήν την τροφοδοσία, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν 42,28 mW/ m², στο τέλος του κάθε κύκλου το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου ανερχόταν στα 88,46 % ± 2,65 . Η μέση τιμή pH που μετρήθηκε ήταν 8,04 ± 0,18 και η μέση τιμή αγωγιμότητας ήταν 9,34 mS/cm ± 0,36 και για τις δύο τροφοδοσίες στην MKK4.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα με την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα, αναφερόμενο και στις δύο τροφοδοσίες.



(Διάγραμμα 12. Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου σε κάθε κύκλο της MKK4)

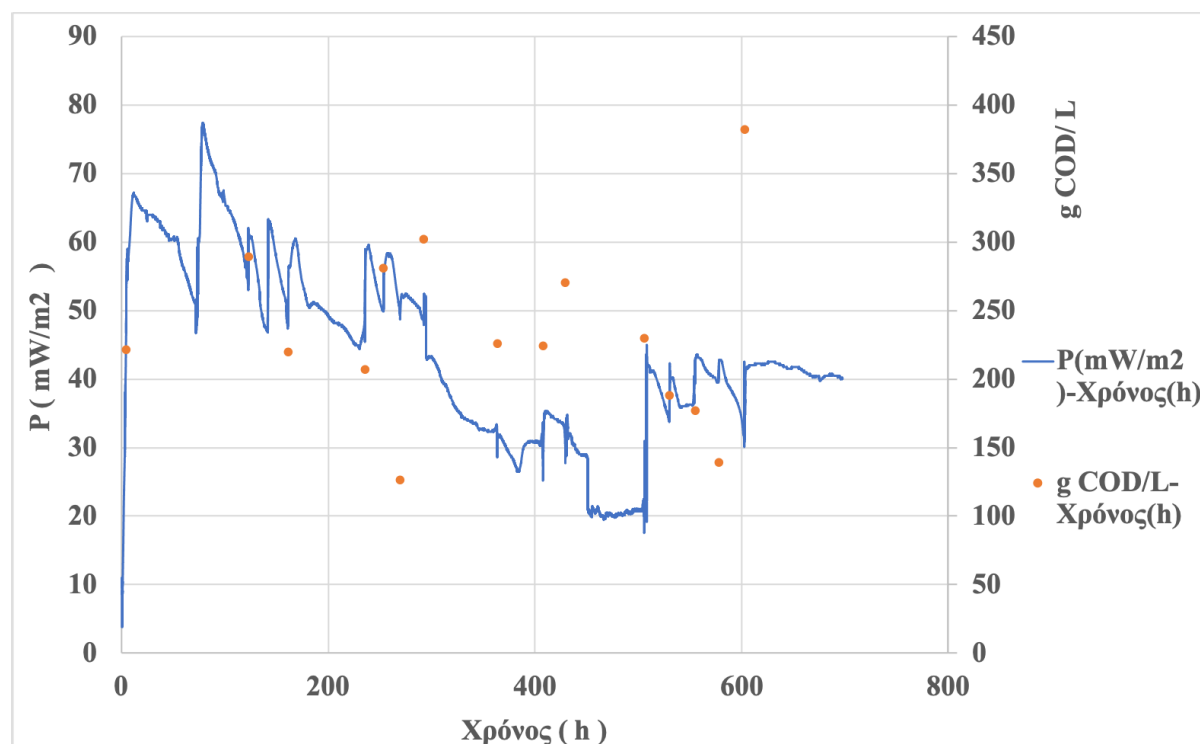
Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου σε κάθε κύκλο για την εν λόγω κυψελίδα. Η μέγιστη τιμή που παρατηρείται είναι 8,43% και η μέση τιμή είναι $5,072\% \pm 2,36$.

4.1.2 Λειτουργία συνεχούς έργου

Η λειτουργία συνεχούς έργου εφαρμόστηκε στις MKK 3 και 4. Η διάρκεια ήταν 700 ώρες για την MKK3 ήταν 700 ώρες και για την MKK4, 656 ώρες. Η χρονική διαφορά στις πειραματικές ώρες έγκειται στο γεγονός ότι πραγματοποιήθηκαν πειράματα ηλεκτροχημείας σε αυτό το διάστημα. Η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου καθ' όλη τη διάρκεια ήταν 1600 mg COD/L.

Σε ένα ιδανικό σύστημα το οποίο λειτουργεί υπό συνθήκες συνεχούς έργου, αναμένεται μια σταθερή τιμή στο μετρούμενο δυναμικό. Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρατηρούνται αυξομειώσεις που οφείλονται σε εξωτερικούς παράγοντες, κυρίως λόγω της δειγματοληψίας, καθώς αναδευόταν ελαφρώς το διάλυμα μέσα στις MKK. Ακολουθούν τα διαγράμματα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

ΜΚΚ 3



(Διάγραμμα 13. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h)σε συνεχή λειτουργία στην ΜΚΚ3)

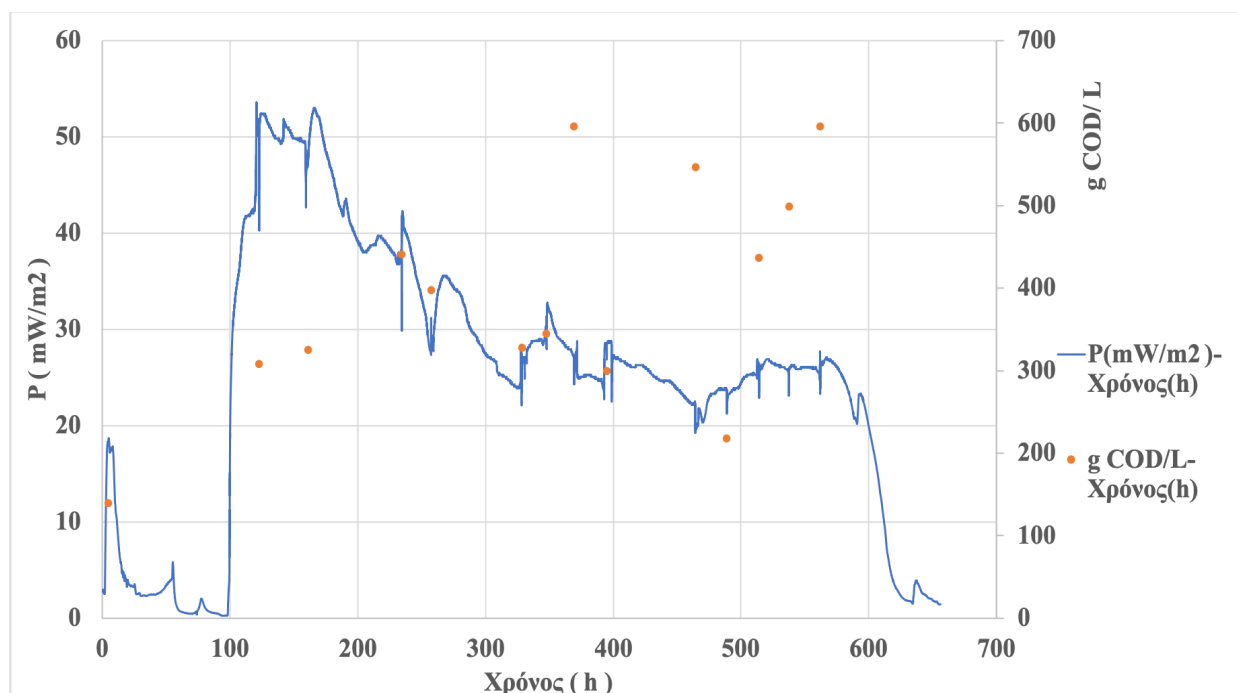
Στο διάγραμμα φαίνεται ότι παρατηρήθηκαν αρκετές αυξομειώσεις στο κατά τα άλλα επιθυμητό σταθερό δυναμικό. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν 77,33 mW/ m². Η μέση τιμή του ήταν 43,8133 mW/ m² ± 13,0. Το μέσο COD που μετρήθηκε κατά τις δειγματοληψίες, ανέρχεται στα 236 mg/L ± 65,62.

Για τους υπολογισμούς της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου καθώς και της απόδοσης του ηλεκτρικού φορτίου, το διάγραμμα διαιρέθηκε σε τρεις περιοχές, σύμφωνα με τις οποίες το δυναμικό παρουσίαζε μικρότερες μεταβολές. Υπολογίστηκε στη ΜΚΚ 3:

(Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά της ΜΚΚ3 σε λειτουργία συνεχούς έργου)

Μέση απομάκρυνση οργανικού φορτίου	82,25%
Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου	1,49%
Μέσο pH	7,6 ± 0,08
Μέση αγωγιμότητα	9,38 mS/cm ± 0,12

MKK 4



(Διάγραμμα 14. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) σε συνεχή λειτουργία στην MKK4)

Στη MKK 4 παρατηρείται ότι η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που εμφανίστηκε ήταν 53,03 mW/ m². Η μέση πυκνότητα ισχύος ήταν 25,04 mW/ m² ± 14,21. Το μέσο COD που μετρήθηκε κατά τις δειγματοληψίες, ανέρχεται στα 391,0 mg/L ± 136,9.

Παρατίθενται οι υπολογισμοί που έγιναν στο διάστημα 100-600 ώρες λειτουργίας.

(Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά της MKK4 σε λειτουργία συνεχούς έργου)

Μέση απομάκρυνση οργανικού φορτίου	75,5%
Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου	1,43%
Μέσο pH	7,3 ± 0,23
Μέση αγωγιμότητα	8,9 mS/cm ± 0,16

4.2 Μελέτη συνδεσμολογίας

Οι ΜΚΚ υποβλήθηκαν και σε πειράματα ως προς τη λειτουργία και απόδοση τους, με γνώμονα τον τρόπο σύνδεσης των κυψελίδων μεταξύ τους. Οι εν λόγω τρόποι είναι η σύνδεση σε σειρά μεταξύ τους και στη συνέχεια σε παράλληλη. Η τροφοδοσία και στις δύο περιπτώσεις ήταν σταθερή και ίση με 1600 mg COD /L που προερχόταν από εκχύλιση FORBI.

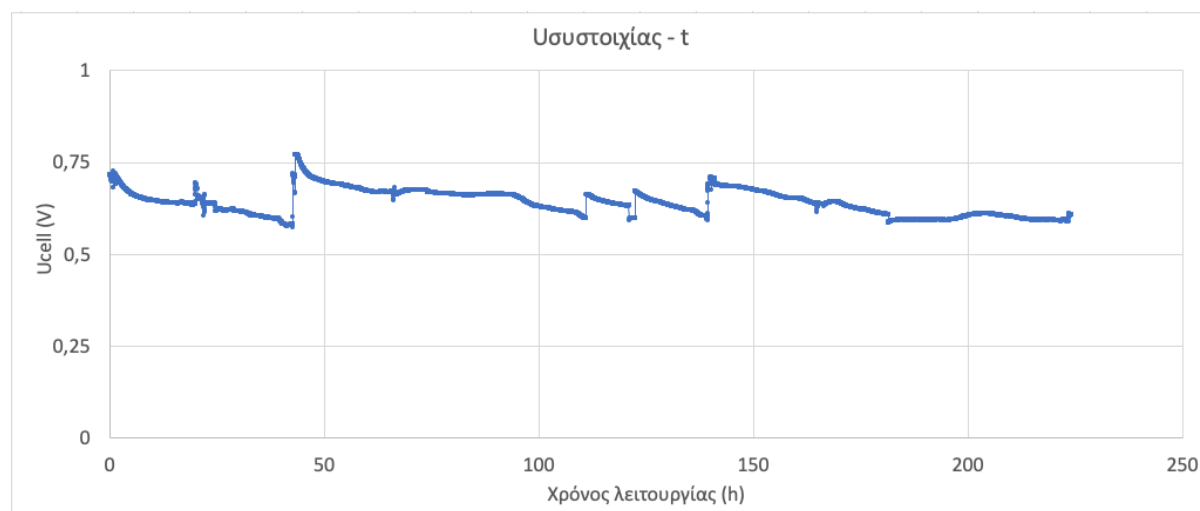
4.2.1 Σύνδεση σε σειρά

Με βάση τους νόμους του Ohm και του Kirchhoff, στην σύνδεση σε σειρά, οι κυψελίδες διαρρέονται από το ίδιο ρεύμα ($I_{\text{cell1}} = I_{\text{cell2}} = I_{\text{cell3}} = I_{\text{cell4}} = I_{\text{συστ.}}$), ενώ το δυναμικό του συστήματος – συστοιχίας, ισούται με το άθροισμα τους ($U_{\text{συστ}} = U_{\text{cell1}} + U_{\text{cell2}} + U_{\text{cell3}} + U_{\text{cell4}}$).

Όπως και στη μελέτη της λειτουργίας, έτσι και σε αυτήν την περίπτωση, μελετήθηκε και υπολογίστηκε η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (ΔCOD), η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου (CE). Επίσης, μετρήθηκε το pH και η αγωγιμότητα, δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται στους πίνακες και γραφήματα που ακολουθούν.

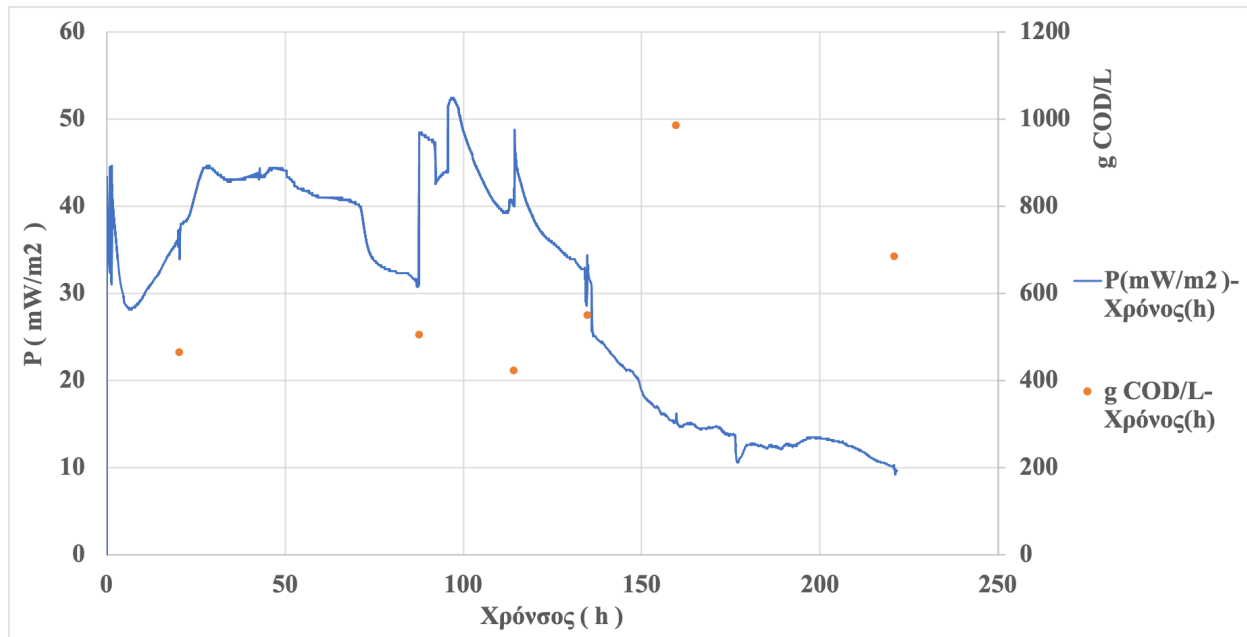
Συστοιχία συνολικά

Αν εξαιρεθούν οι μικρές μεταβολές, το δυναμικό της συστοιχίας είναι σχετικά σταθερό, στα 640 mV .



(Διάγραμμα 15. Δυναμικο (mV) συναρτήσει του χρόνου (h) κατά τη σύνδεση σε σειρά της συστοιχίας)

ΜΚΚ1

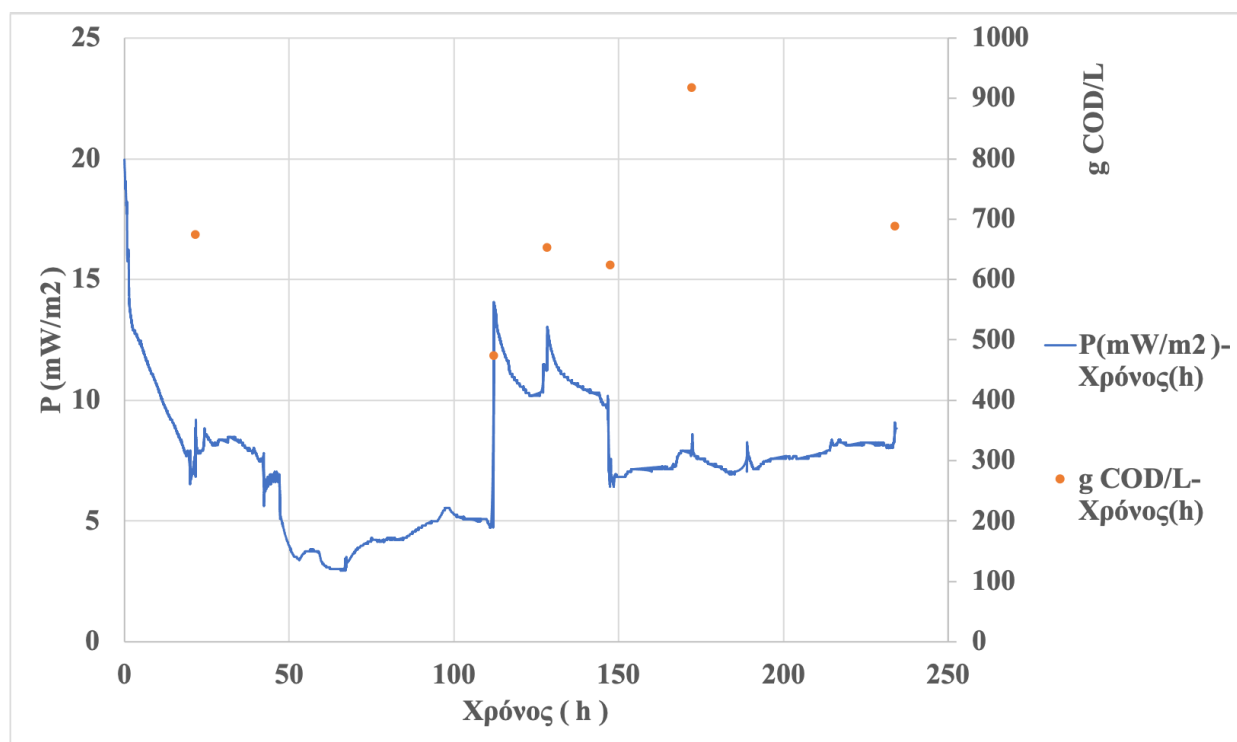


(Διάγραμμα 16. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) κατά τη σύνδεση σε σειρά στη ΜΚΚ1)

(Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά της ΜΚΚ1 κατά τη σύνδεση σε σειρά)

Προσδιορισμός	Τιμή (± τυπική απόκλιση)
COD _{in} (mg/L)	1600
COD _{ave} (mg/L)	602,67
ΔCOD (mg/L)	997,32 ±208,79
ΔCOD (%)	62,33%
CE (%)	1,71%
pH μέσο	7,53 ±0,15
Μέση αγωγιμότητα	8,915 ±0,67

MKK 2

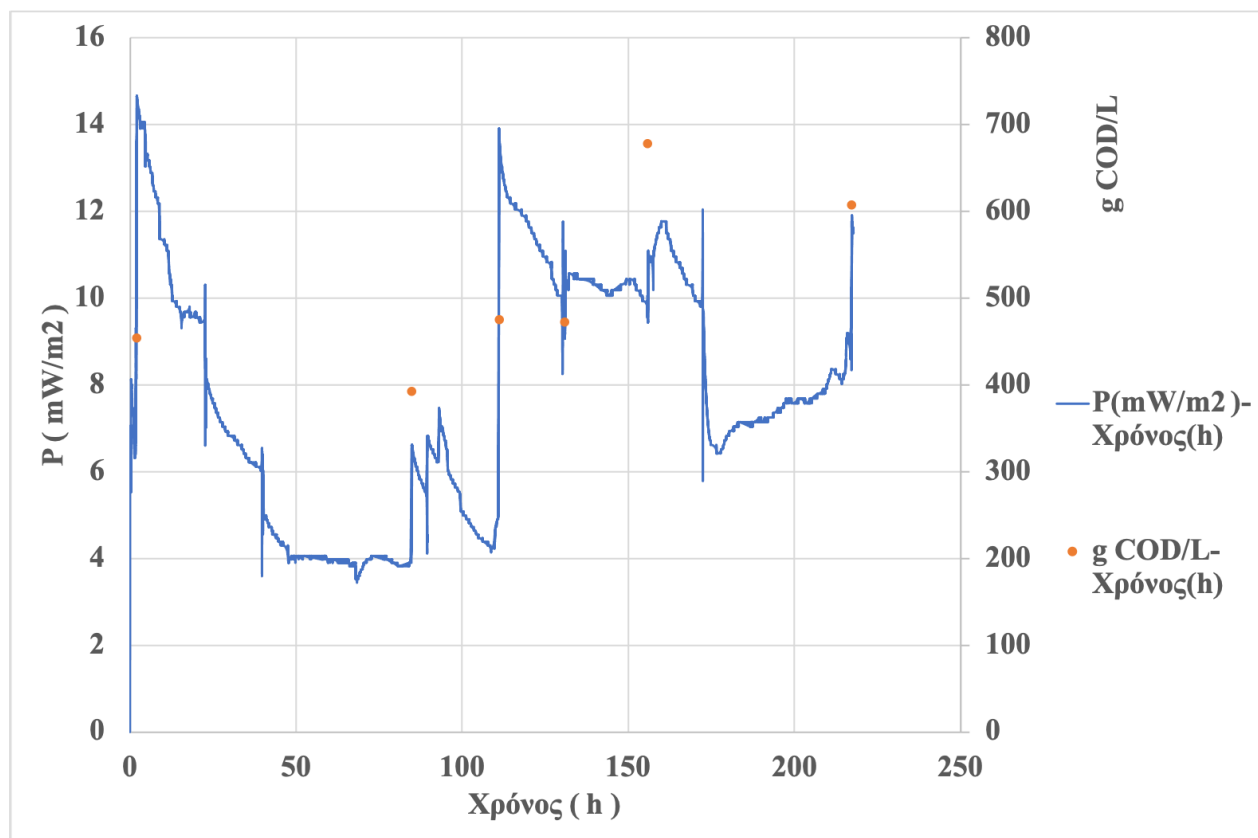


(Διάγραμμα 17. P(mW/m2) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) κατά τη σύνδεση σε σειρά στη MKK2)

(Πίνακας 6. Χαρακτηριστικά της MKK2 κατά τη σύνδεση σε σειρά)

Παράμετρος	Τιμή (\pm τυπική απόκλιση)
COD _{in} (mg/L)	1600
COD _{ave} (mg/L)	671,88 \pm 142,42
Δ COD (mg/L)	928,12
Δ COD (%)	58,01%
CE (%)	0,90%
pH μέσο	7,48 \pm 0,11
Μέση αγωγιμότητα	8,56 \pm 0,45

ΜΚΚ 3

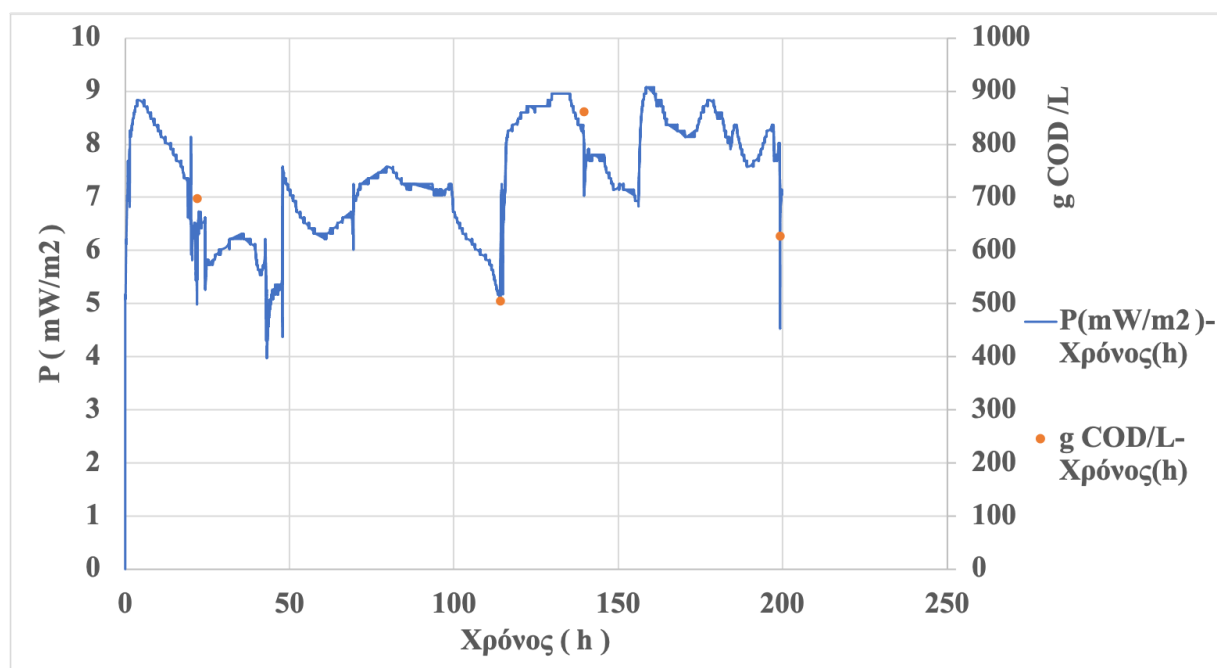


(Διάγραμμα 18. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) κατά τη σύνδεση σε σειρά στη ΜΚΚ3)

(Πίνακας 7. Χαρακτηριστικά της ΜΚΚ3 κατά τη σύνδεση σε σειρά)

Παράμετρος	Τιμή (\pm τυπική απόκλιση)
COD _{in} (mg/L)	1600
COD _{ave} (mg/L)	513,59 \pm 106,99
Δ COD (mg/L)	1086,40
Δ COD (%)	67,90%
CE (%)	0,79%
pH μέσο	7,38 \pm 0,109
Μέση αγωγιμότητα	8,675 \pm 0,51

MKK 4



(Διάγραμμα 19. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) κατά τη σύνδεση σε σειρά στη MKK4)

(Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά της MKK4 κατά τη σύνδεση σε σειρά)

Παράμετρος	Τιμή (\pm τυπική απόκλιση)
COD _{in} (mg/L)	1600
COD _{ave} (mg/L)	672,6 \pm 148,62
Δ COD (mg/L)	927,4
Δ COD (%)	57,96%
CE (%)	0,91%
pH μέσο	7,40 \pm 0,16
Μέση αγωγιμότητα	8,45 \pm 0,40

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για τη συστοιχία σε σειρά αλλά και την κάθε κυψελίδα ξεχωριστά, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα. Το δυναμικό της συστοιχίας είχε υψηλότερη τιμή ($U_{\text{συστ}} = 640\text{mV}$) από αυτή της κάθε κυψελίδας ξεχωριστά, εφόσον ισούται με το άθροισμα τους. Συνεπώς, μπορεί να υπάρξει μεγαλύτερη παραγωγή ρεύματος όταν οι κυψελίδες είναι συνδεδεμένες σε σειρά. Οι αυξομειώσεις που παρατηρούνται ενδέχεται να

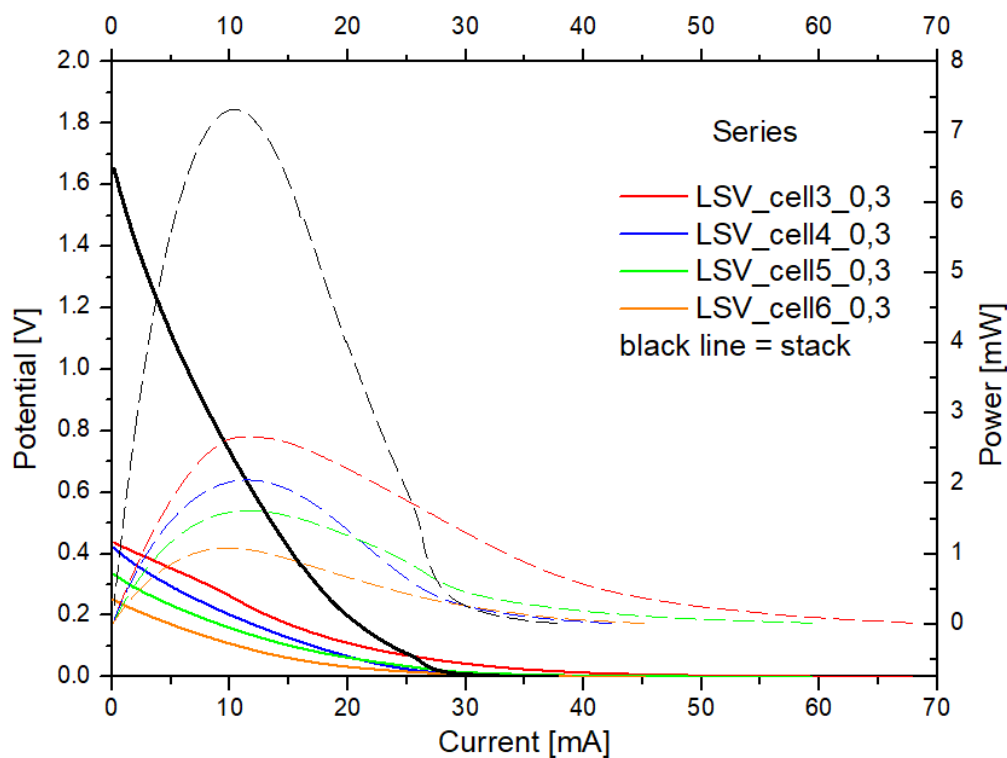
οφείλονται στη συνδεσμολογία, στην ανακίνηση του περιεχομένου της κυψελίδας κατά τη δειγματοληψία καθώς και στο FORBI, το οποίο μπορεί να εμφανίσει μεταβολές στα χαρακτηριστικά του εφόσον προέρχεται από επεξεργασμένα τρόφιμα.

Ταυτόχρονα όμως παρατηρήθηκε ότι παρόλο που το δυναμικό της συστοιχίας αυξήθηκε, το δυναμικό των επιμέρους κυψελίδων μειώθηκε. Συμπεραίνεται τότε, πως η λειτουργία της κάθε κυψελίδας επηρεάζει τις άλλες όταν είναι συνδεδεμένες σε σειρά. Επίσης, παρατηρείται μείωση στο ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου για την κάθε κυψελίδα, φαινόμενο που προκύπτει λόγω μεταβολής στον υδραυλικό χρόνο παραμονής, το οποίο έφτασε το 61%, αλλά και στην απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου, η οποία έφτασε σε λιγότερο από 1% στην κάθε μια.

Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός των MKK ως συστοιχία και χωριστά με Βολταμετρία Γραμμικής Σάρωσης

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, έγινε ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός στις MKK με σκοπό την κατασκευή των διαγραμμάτων πόλωσης. Στόχος ήταν η εκτίμηση της απόδοσης και εύρεση της εσωτερικής αντίστασης της συστοιχίας. Τα εν λόγω πειράματα έγιναν για κάθε κυψελίδα αλλά και για τη συστοιχία, καθώς οι κυψελίδες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά αλλά και παράλληλα, στη συνέχεια.

Αναλυτικότερα, οι MKK υποβλήθηκαν σε πειράματα βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης, linear sweep voltammetry (LSV). Προκειμένου να πραγματοποιηθούν τα πειράματα, το σύστημα αφέθηκε σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (άπειρη αντίσταση) για να επιτευχθεί OCV (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος). Κατόπιν επιβλήθηκαν δυναμικά από το OCV ως το 0 με βήμα $-0,3 \text{ mV / sec}$ και γινόταν συνεχής καταγραφή του ρεύματος. Από το δυναμικό και το ρεύμα υπολογίστηκε η ισχύς. Στο διάγραμμα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:



(Διάγραμμα 20. Θεωρητικό δυναμικό (V) και ισχύς (mW) συναρτήσει της έντασης του ρεύματος (mA) κατά τη διάρκεια πειραμάτων βολταμετρίας)

Το OCV της συστοιχίας ήταν 1,65V και επειδή η συνδεσμολογία ήταν σε σειρά, αποτελεί το άθροισμα των επιμέρους δυναμικών του κυκλώματος. Ένας τρόπος εκτίμησης της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας είναι η μέθοδος κορυφής της πυκνότητας ισχύος (Νόμος Jacobi). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή η μέγιστη παραγωγή ισχύος συμβαίνει όταν η εξωτερική αντίσταση (R_{ext}) είναι ίση με την εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας (R_{int}). Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm και λαμβάνοντας υπόψιν τα δεδομένα όσον αφορά τη μέγιστη ισχύ που εμφανίστηκε στη συστοιχία των MKK κατά τη σύνδεση του σε σειρά, προκύπτει πως $V = 1,85$ V, $I = 10,42$ mA, άρα $R_{\text{int}} = R_{\text{ext}} = 177,71 \Omega$.

Ερμηνεύοντας την καμπύλη δυναμικού ως προς το ρεύμα, γίνεται αντιληπτή η ύπαρξη ηλεκτροχημικών απωλειών εξαιτίας των εσωτερικών αντιστάσεων (ευθεία γραμμή με κλίση). Επίσης, στην περιοχή για υψηλά ρεύματα και χαμηλά δυναμικά παρατηρούνται απώλειες εξαιτίας της διάχυσης μάζας. Το φαινόμενο αυτό καλείται και υπέρταση συγκέντρωσης με τις απώλειες του συστήματος να οφείλονται στη διάχυση των προϊόντων και των αντιδρώντων από το βιοφίλμ των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων. Συνοψίζοντας, οι παρεμποδιστικοί

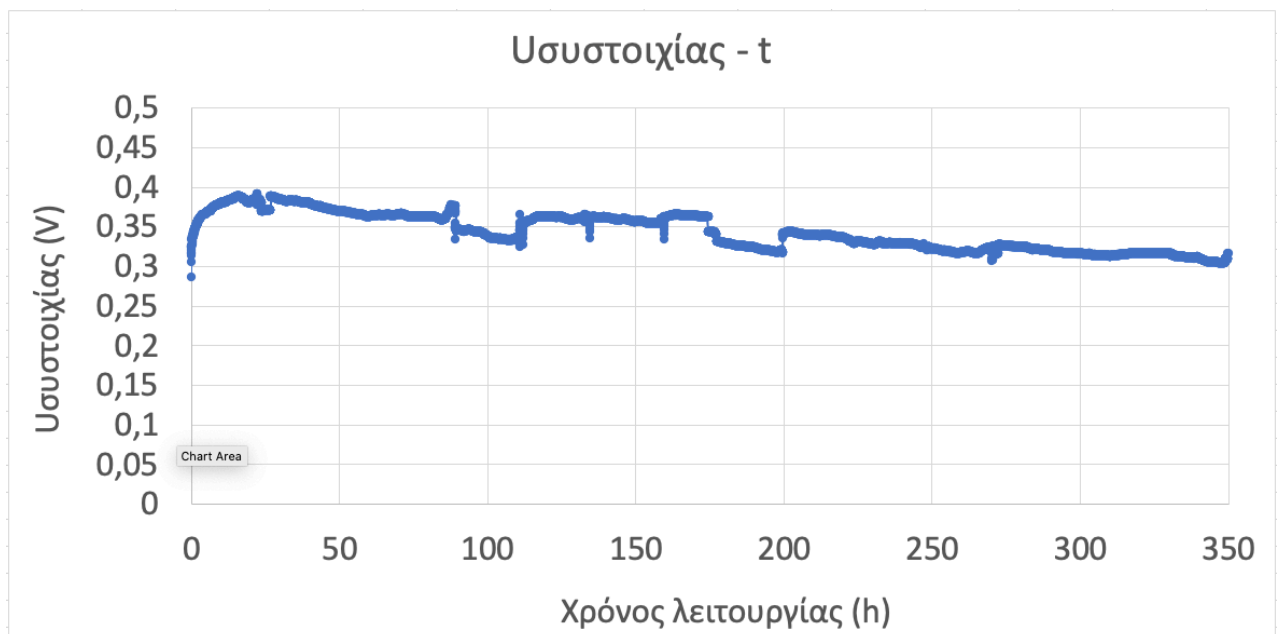
παράγοντες για το σύστημα είναι οι εσωτερικές ωμικές απώλειες και η διάχυση του υποστρώματος στο βιοφίλμ.

4.2.2 Παράλληλη σύνδεση

Με βάση τους νόμους του Ohm και του Kirchhoff, σε παράλληλη σύνδεση, η συστοιχία των κυψελίδων διαρρέεται από ρεύμα του οποίου η ένταση ισούται με το άθροισμα των επιμέρους κυψελίδων ($I_{\text{cell1}} + I_{\text{cell2}} + I_{\text{cell3}} + I_{\text{cell4}} = I_{\text{συστ.}}$). Το δυναμικό της συστοιχίας είναι ίσο με αυτό της κάθε κυψελίδας, και όλες οι κυψελίδες έχουν το ίδιο μεταξύ τους ($U_{\text{συστ}} = U_{\text{cell1}} = U_{\text{cell2}} = U_{\text{cell3}} = U_{\text{cell4}}$).

Όπως και στη μελέτη σε σύνδεση σε σειρά, έτσι και σε αυτήν την περίπτωση, μελετήθηκε και υπολογίστηκε η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (ΔCOD), η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου (CE). Επίσης, μετρήθηκε το pH και η αγωγιμότητα, δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται στους πίνακες και γραφήματα που ακολουθούν.

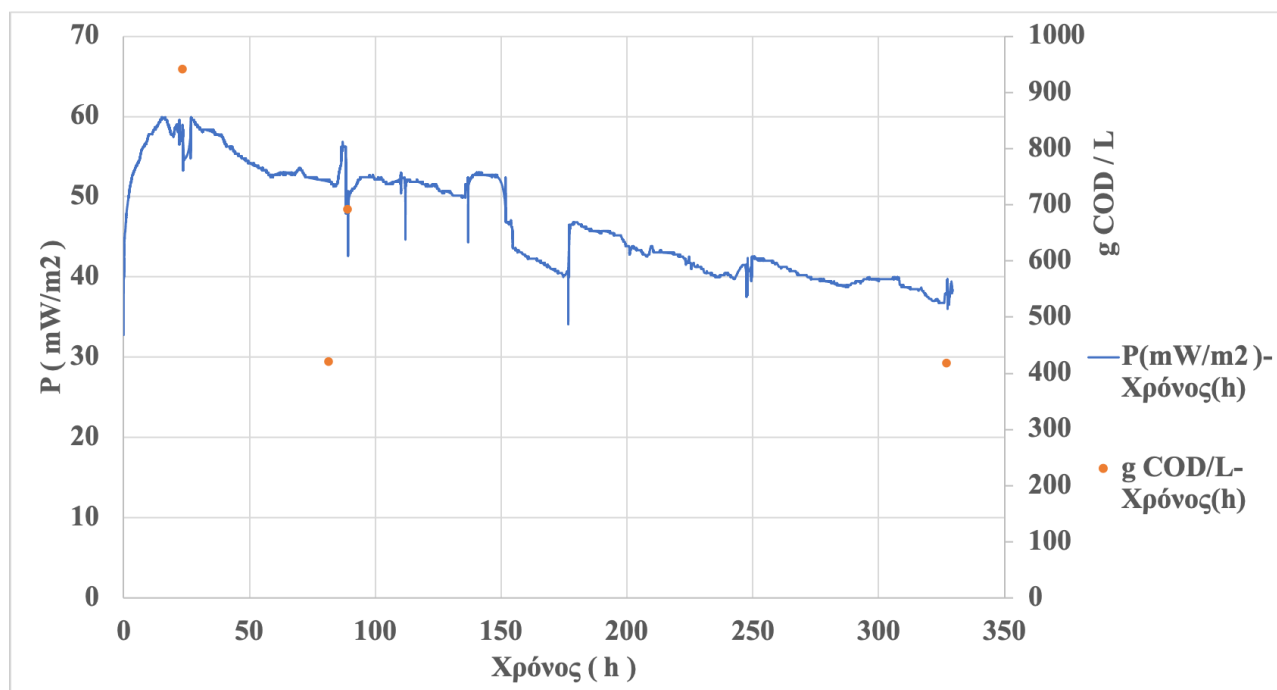
Συστοιχία συνολικά



(Διάγραμμα 21. Δυναμικό (V) συναρτήσει του χρόνου (h) κατά την παράλληλη στην συστοιχία)

Το μέσο δυναμικό που παρατηρείται για τη συστοιχία είναι κατά μέσο όρο γραμμικό και ισούται με 343 mV.

MKK 1

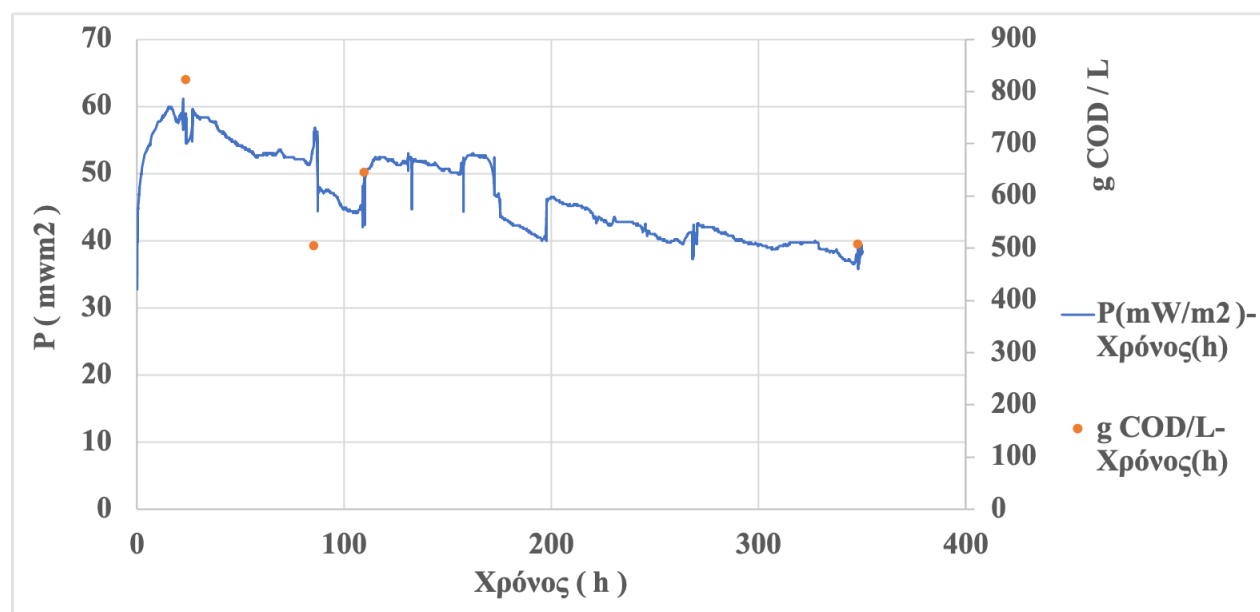


(Διάγραμμα 22. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) κατά την παράλληλη σύνδεση στη MKK1)

(Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά της MKK1 κατά την παράλληλη σύνδεση)

Παράμετρος	Τιμή (± τυπική απόκλιση)
COD _{in} (mg/L)	1600
COD _{ave} (mg/L)	618,30 ±250,91
ΔCOD (mg/L)	981,695
ΔCOD (%)	61,36%
CE (%)	2,17%
pH μέσο	7,42 ±0,27
Μέση αγωγιμότητα	7,22 ±0,10

ΜΚΚ 2

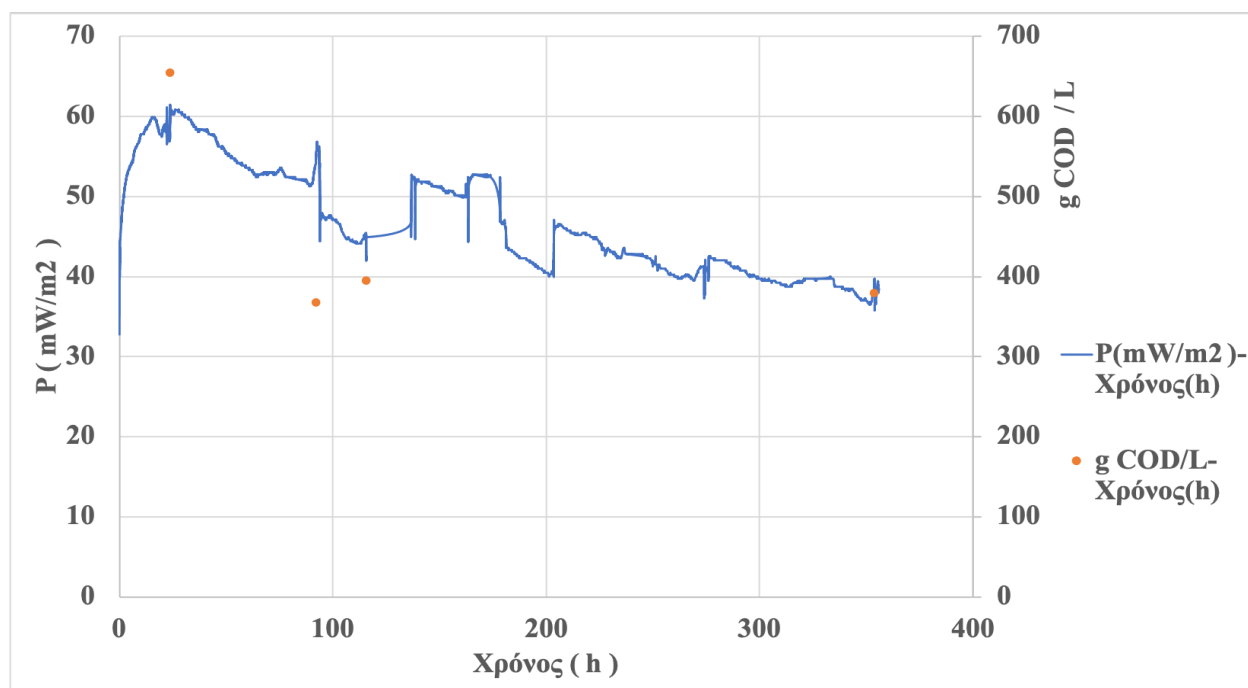


(Διάγραμμα 23. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) κατά την παράλληλη σύνδεση στη ΜΚΚ2)

(Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά της ΜΚΚ2 κατά την παράλληλη σύνδεση)

Παράμετρος	Τιμή (\pm τυπική απόκλιση)
COD _{in} (mg/L)	1600
COD _{ave} (mg/L)	620,56 \pm 150,07
Δ COD (mg/L)	979,43
Δ COD (%)	61,21%
CE (%)	2,17%
pH μέσο	7,40 \pm 0,27
Μέση αγωγιμότητα	6,93 \pm 0,10

ΜΚΚ 3

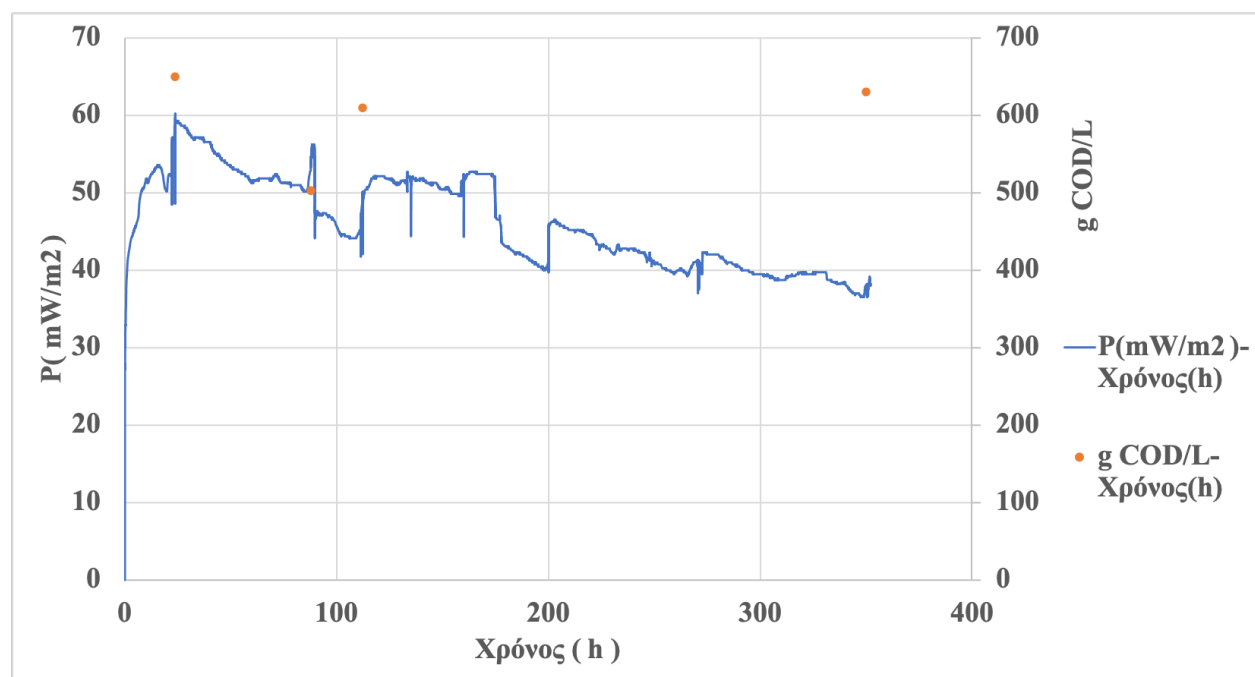


(Διάγραμμα 24. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) κατά την παράλληλη σύνδεση στη ΜΚΚ3)

(Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά της ΜΚΚ3 κατά την παράλληλη σύνδεση)

Παράμετρος	Τιμή (± τυπική απόκλιση)
COD _{in} (mg/L)	1600
COD _{ave} (mg/L)	449,6 ±137,39
ΔCOD (mg/L)	1150,4
ΔCOD (%)	71,90%
CE (%)	1,85%
pH μέσο	7,52 ±0,17
Μέση αγωγιμότητα	8,00 ±0,09

MKK 4



(Διάγραμμα 25. P(mW/m²) και συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου (h) κατά την παράλληλη σύνδεση στη MKK4)

(Πίνακας 12. Χαρακτηριστικά της MKK4 κατά την παράλληλη σύνδεση)

Παράμετρος	Τιμή (\pm τυπική απόκλιση)
COD _{in} (mg/L)	1600
COD _{ave} (mg/L)	598,36 \pm 65,49
Δ COD (mg/L)	1001,63
Δ COD (%)	62,60%
CE (%)	2,11%
pH μέσο	7,368 \pm 0,26
Μέση αγωγιμότητα	6,96 \pm 0,11

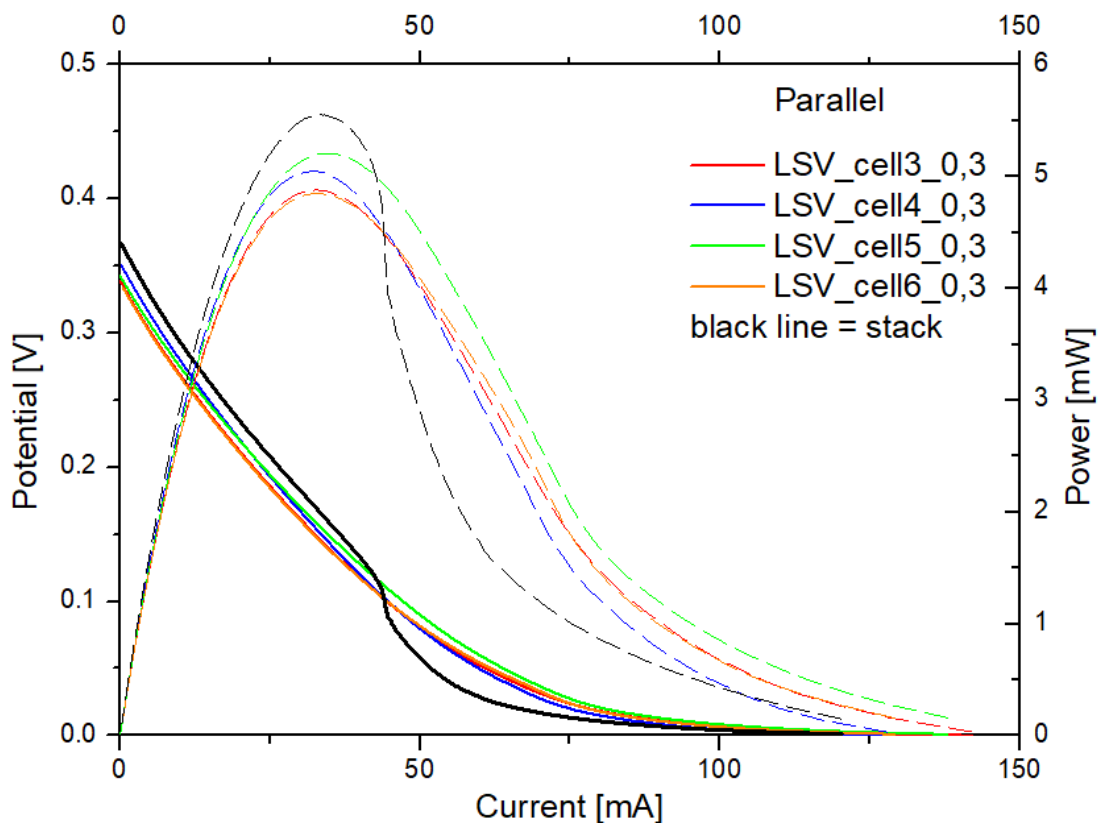
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για την παράλληλη σύνδεση, όσον αφορά τη συστοιχία αλλά και τις επιμέρους κυψελίδες, προκύπτει πως οι νόμοι των Ohm και Kirchhoff επιβεβαιώνονται καθώς το δυναμικά είναι ίσα μεταξύ τους. Επίσης, η μέση τιμή του δυναμικού ανέρχεται στα 340 mV, σχεδόν όση ήταν και στη συνεχή λειτουργία όπου δούλευαν ανεξάρτητα μεταξύ τους.

Παράλληλα, η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου αυξήθηκε σε 2.1%, ενώ πριν ήταν 1.5%. Στο διάστημα αυτό όμως, παρατηρείται μείωση στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, καθώς μετρήθηκε ίση με 60%, ενώ κατά τη λειτουργία που δρούσαν ανεξάρτητα ήταν 80%.

Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός των MKK ως συστοιχία και χωριστά με Βολταμετρία Γραμμικής Σάρωσης

Όπως και στην περίπτωση της σύνδεσης της συστοιχίας σε σειρά, έγινε ηλεκτροχημικός προσδιορισμός στις MKK με σκοπό την κατασκευή των διαγραμμάτων πόλωσης. Στόχος ήταν η εκτίμηση της απόδοσης και εύρεση της εσωτερικής αντίστασης της συστοιχίας. Τα εν λόγω πειράματα έγιναν για κάθε κυψελίδα αλλά και για τη συστοιχία.

Συγκεκριμένα, οι MKK υποβλήθηκαν σε πειράματα βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης, υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Στο διάγραμμα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα



(Διάγραμμα 26. Θεωρητικό δυναμικό (V) και ισχύς (mW) συναρτήσει της έντασης του ρεύματος (mA) κατά τη διάρκεια πειραμάτων βολταμετρίας)

Όπως και παραπάνω, στην περίπτωση όπου η συστοιχία ήταν συνδεδεμένη σε σειρά, ο τρόπος που θα χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας είναι η μέθοδος κορυφής της πυκνότητας ισχύος (Νόμος Jacobi). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή η μέγιστη παραγωγή ισχύος συμβαίνει όταν η R_{int} είναι ίση με την εξωτερική αντίσταση της κυψελίδας (R_{ext}).

Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm και λαμβάνοντας υπόψιν τα δεδομένα όσον αφορά τη μέγιστη ισχύ που εμφανίστηκε στη συστοιχία των MKK κατά την παράλληλη σύνδεση, προκύπτει πως $V = 0,47 \text{ V}$, $I = 33,6 \text{ mA}$, άρα $R_{int} = R_{ext} = 13,98 \text{ } \Omega$. Άρα η εσωτερική αντίσταση της συστοιχίας κατά την παράλληλη σύνδεση είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με την περίπτωση όπου η συστοιχία ήταν συνδεδεμένη σε σειρά, καθώς βρέθηκε παραπάνω ότι $R_{ext} = 177,71 \text{ } \Omega$.

Ερμηνεύοντας την καμπύλη δυναμικού ως προς το ρεύμα, γίνεται αντιληπτή η ύπαρξη ηλεκτροχημικών απωλειών εξαιτίας των εσωτερικών αντιστάσεων (ευθεία γραμμή με κλίση). Επίσης, στην περιοχή για υψηλά ρεύματα και χαμηλά δυναμικά παρατηρούνται απώλειες εξαιτίας της διάχυσης μάζας. Το φαινόμενο αυτό καλείται και υπέρταση συγκέντρωσης με τις απώλειες του συστήματος να οφείλονται στη διάχυση των προϊόντων και των αντιδρώντων από το βιοφίλμ των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων. Συνοψίζοντας, οι παρεμποδιστικοί παράγοντες για το σύστημα είναι οι εσωτερικές ωμικές απώλειες και η διάχυση του υποστρώματος στο βιοφίλμ.

Συμπεράσματα

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, μελετήθηκαν δύο διαφορετικοί τρόποι λειτουργίας (διαλείποντος έργου, συνεχή λειτουργία) στις MKK όντας σε συστοιχία αλλά και ως ξεχωριστές μονάδες. Επίσης, δυο διαφορετικές ηλεκτρικές συνδέσεις εξετάστηκαν κατά τη λειτουργία τους ως συστοιχία. Ειδικότερα οι MKK αξιολογήθηκαν ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, την παραγωγή ισχύος και την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου.

Παρατηρήθηκε ότι λειτουργώντας σε συνθήκες διαλείποντος έργου επιτεύχθηκε υψηλή απομάκρυνση σε οργανικό φορτίο στο FORBI. Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου κυμαινόταν σε υψηλά επίπεδα (~90%). Ο χρόνος της επεξεργασίας των αποβλήτων ήταν περίπου ίσος με 24 ώρες.

Κατά τη συνεχή λειτουργία παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης του ηλεκτρικού φορτίου. Το γεγονός αυτό έγκειται στον χαμηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής, όπου η τροφοδοσία εισερχόταν πολύ γρήγορα και εξερχόταν γρήγορα και συνεπώς δεν υπήρχε αρκετός χρόνος για την αποδόμηση του οργανικού φορτίου από το βιοφίλμ. Επίσης, την περίοδο που ήταν δύο κυψελίδες σε συνεχή λειτουργία και δύο σε διαλείποντος έργου, η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου για τις κυψελίδες που ήταν σε συνεχή λειτουργία μειώθηκε. Συνοψίζοντας όσον αφορά τον τρόπο τροφοδοσίας των κυψελίδων, κατά τη λειτουργία διαλείποντος έργου παρήχθη υψηλή πυκνότητα ισχύος ($77,49 \text{ mW/m}^2 \pm 23,88$), της οποίας η παραγωγή δεν διήρκησε αρκετά (24 ώρες) καθώς και υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου (90%), ενώ η συνεχής λειτουργία είχε μικρότερη παραγωγή σε πυκνότητα ισχύος η οποία κυμαινόταν σε σταθερά επίπεδα (MKK3: $43,81 \text{ mW/m}^2 \pm 13,0$ και MKK4: $25,04 \text{ mW/m}^2 \pm 14,21$), και μικρότερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου (78,5%).

Όσον αφορά τον τρόπο σύνδεσης της συστοιχίας, κατά τη σύνδεση σε σειρά, παρατηρήθηκε υψηλότερη συνολική πυκνότητα ισχύος, φτάνοντας συνολικά $162,3 \text{ mW/m}^2$ καθώς αθροίζονται οι επιμέρους πυκνότητες ισχύος. Στην παράλληλη σύνδεση είχαν σχεδόν ίδιες τιμές μεταξύ τους, εκάστη 60 mW/m^2 . Επίσης, κατά τη σύνδεση σε σειρά, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (1%) ήταν λίγο χαμηλότερη από αυτήν στην παράλληλη σύνδεση (2,1%). Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν 61% για τη σύνδεση σε σειρά και 60% για την παράλληλη σύνδεση. Συνεπώς, συμπεραίνεται πως κατά τη σύνδεση σε σειρά υπάρχει μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος αλλά μικρότερη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, σε σχέση με την παράλληλη σύνδεση.

Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειράματα, επισυνάπτονται προτάσεις για μελλοντική εργασία στις Μ.Κ.Κ για περαιτέρω βελτιστοποίηση της απόδοσης τους.

- Μοντελοποίηση της λειτουργίας των Μ.Κ.Κ, με στόχο τη διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τις διεργασίες στις κυψελίδες.
- Δοκιμή διαφορετικών αποβλήτων, όπως τη χρήση της εκροής ενός αντιδραστήρα με εναπομένων COD
- Κατασκευή ηλεκτροδίων, της ανόδου και της καθόδου, με διαφορετικά υλικά. Η εν λόγω αλλαγή επηρεάζει τον σχηματισμό βιοφίλμ και την κίνηση των ηλεκτρονίων. Επίσης, μπορεί να δοκιμαστεί μεγαλύτερη επιφάνεια ηλεκτροδίων.
- Εγκλιματισμός των κυψελίδων με διαφορετικό τρόπο. Μια τέτοια περίπτωση είναι ο εγκλιματισμός με την εκροή άλλης κυψελίδας.

Οι προτάσεις αυτές έγιναν με στόχο της περαιτέρω έρευνας της λειτουργίας και των παραγόντων που επηρεάζουν τις Μ.Κ.Κ. Έτσι, δύναται να χρησιμοποιηθούν σε μεγαλύτερη κλίμακα για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και επεξεργασίας αποβλήτων.

Βιβλιογραφία

1. <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/el/sheet/68/%CE%B5%CE%BD%CE%B5%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%B7-%CF%80%CE%BF%CE%BB%CE%B9%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%B7-%CE%B3%CE%B5%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%B5%CF%82-%CE%B1%CF%81%CF%87%CE%B5%CF%82>
2. https://web.mit.edu/pweigele/www/SoBEI/Info_files/Logan%202006%20Environ%20Sci%20Technol.pdf
3. Du, Z.W., Li, H.R., Gu TY. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnol Adv* 25. 2007;464–482.
4. Rabaey, K., Lissens, G., Verstraete W. *Microbial fuel cells: performances and perspectives. Biofuels for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells.* 1st ed London, IWA Publ. 2005
5. Άγγελος, Γ., *Μικροβιολογία και Μικροβιακή τεχνολογία*, 1η Έκδοση. 2007, Εκδόσεις Σταμούλης ΑΕ, Αθήνα.
6. Habermann, W. and E.H. Pommer, *Biological fuel cells with sulphide storage capacity. Applied Microbiology and Biotechnology Advances*, 1991. 35(1): p. 128- 133.
7. 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.
8. Τρεμούλη, Α., "Ανάπτυξη καινοτόμου διεργασίας κυψελίδας καυσίμου για την ενεργειακή αξιοποίηση υγρών αποβλήτων", in *Τμήμα Χημικών Μηχανικών*. 2013, Πανεπιστήμιο Πατρών.
9. Gil, G.C., Chang, I.S., Kim, B.H., Kim, M., Jang, J.K., Park, H.S., Kim HJ. *Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. Biosens Bioelectron* 18. 2003;327–334.
10. Sammes N (Editor. *Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization.* Springer, Verlag London Ltd, London. 2006
11. Logan BE. *Microbial Fuel Cells.* New Jersey: John Wiley & Sons; 2008.
12. Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., Keller J. *Bioelectrochemical systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application.* 1st ed London, IWA

Publ. 2010

13. Fan, Y., Sharbrough, E., Liu H. Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 42, 8101-8107. *Environ Sci Technol* 42. 2008;8101–7.
14. 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
15. 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.
16. Oliveira, V., et al., Overview on the developments of microbial fuel cells. *Biochemical engineering journal*, 2013. 73: p. 53-64.
17. Pant D., Bogaert G., Diels L. VK. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresour Technol* 101. :1533–1543.
18. Lefebvre O. MR. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. *Water Res* 40. 2006;3671–3682.
19. Pandit, S., Sengupta, A., Kale, S., Das D. Performance of electron acceptors in catholyte of a two-chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane. *Bioresour Technol* 102. 2011;2736–2744.
20. Nancharaiah, Y., S.V. Mohan, and P. Lens, Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: a review. *Bioresource Technology*, 2015. 195: p. 102- 114.
21. 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.
22. Ieropoulos, I., et al., Energy accumulation and improved performance in microbial fuel cells. *Journal of power sources*, 2005. 145(2): p. 253-256.
23. Ieropoulos, I., J. Greenman, and C. Melhuish, Improved energy output levels from small-scale microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, 2010. 78(1): p. 44-50.
24. Haselkorn, A., Microbial fuel cells to power future. *Daily Californian*, 2002.
25. Rahimnejad, M., et al., Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: a review. *Alexandria Engineering Journal*, 2015. 54(3): p. 745-756.

26. Καρυδογιάννης Ιωάννης, Λειτουργία και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου ενός θαλάμου (single chamber MFC) και συστοιχίας πανομοιότυπων κυψελίδων καυσίμου (stack-MFCs), με χρήση εκχυλίσματος βιοαποδομήσιμων οικιακών απορριμμάτων προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2019, σελ 22.
27. <https://waste4think.eu/halandri-shows-way-alternative-waste-management>
28. Αμυγδαλάρης Αριστείδης, παραγωγή ηλεκτρισμού σε συστοιχία Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2019, σελ 46-47
29. <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/chemical-oxygen-demand>
30. Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, Schröder U, Keller J, Freguia S, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology. Environ Sci Technol. 2006;40(17):5181–92.
31. Jia, J., et al., Electricity generation from food wastes and microbial community structure in microbial fuel cells. Bioresource technology, 2013. 144: p. 94-99.
32. Nancharaiah, Y., S.V. Mohan, and P. Lens, Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: a review. Bioresource Technology, 2015. 195: p. 102- 114.