



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV : ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ

ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Διπλωματική Εργασία

***Ανάκτηση Βαρέων Μετάλλων με τη χρήση
Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου***

Λεκατσάς Κωνσταντίνος

Επιβλέπων καθηγητής : Λυμπεράτος Γεράσιμος

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2020

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Γεράσιμου Λυμπεράτου. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά για την ευκαιρία να εργαστώ στο εργαστήριο που διευθύνει και για την πνευματική και επιστημονική υποστήριξη που παρείχε σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον υποψήφιο διδάκτορα Θεόφιλο Καμπερίδη για την καθημερινή βοήθεια και υποστήριξη του στην εκπόνηση της εργασίας. Επίσης ιδιαίτερη μνεία αξίζει η μεταδιδάκτορας Ασημίνα Τρεμούλη για την συνεχή καθοδήγηση της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το σύνολο του δυναμικού του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας για την καθημερινή βοήθεια και άψογη συνεργασία τους στη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια και στους φίλους μου για την διαρκή στήριξή τους σε όλη την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας , καθώς και σε όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών.

Περίληψη

Η Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου (ΜΚΚ) είναι ένας βιοαντιδραστήρας που συνδυάζει την επεξεργασία αποβλήτων με την ταυτόχρονη απόδοση ηλεκτρικού ρεύματος. Ουσιαστικά μετατρέπει την ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς οργανικών ενώσεων απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων των μικροοργανισμών υπό αναερόβιες συνθήκες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η λειτουργία της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου δύο θαλάμων με σκοπό την ανάκτηση βαρέων μετάλλων (Αργύρου) στο ηλεκτρόδιο του καθοδικού θαλάμου. Για το σκοπό αυτό διενεργήθηκαν πειράματα εγκλιματισμού του βιοφίλμ μικροοργανισμών, επάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και πειράματα λειτουργίας της καθόδου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το Οξυγόνο. Επιπλέον για κάθε στάδιο λειτουργίας μελετήθηκε η επίδραση στο σύστημα, διαφόρων παραγόντων, όπως την ιοντική ισχύς, το pH, η αγωγιμότητα και το οργανικό φορτίο. Ταυτόχρονα έγιναν ηλεκτροχημικοί έλεγχοι για τον πλήρη χαρακτηρισμό του συστήματος (κυκλική βολταμετρία, καμπύλες πόλωσης).

Για τον προσδιορισμό του αργύρου, και κατά πόσο επιτεύχθηκε η ανάκτηση του αργύρου από τον καθοδικό θάλαμο της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου δύο θαλάμων πραγματοποιήθηκε σε δείγματα της καθόδου ανάλυση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) ενώ στα ηλεκτρόδια ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X (SEM-EDAX). Από τις αναλύσεις αυτές παρατηρήθηκε ολική ανάκτηση του αργύρου από το καθοδικό διάλυμα σε όλους του κύκλους λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο, είτε με επικάθιση του αργύρου στο καθοδικό ηλεκτρόδιο είτε με καταβύθισή του στο διάλυμα.

Abstract

A Microbial Fuel Cell is a bioreactor which combines waste treatment with the simultaneous generation of electricity. It essentially converts the energy stored in the chemical bonds of organic compounds directly into electrical energy through electro-catalytic reactions of microorganisms under anaerobic conditions

In the present dissertation, the operation of the two chambered Microbial Fuel Cell is studied in order to recover heavy metals (Silver) at the electrode of the cathode chamber. For this purpose acclimation experiments of the microorganism biofilm were performed on the anode electrode and cathode operation experiments with Oxygen as the electron acceptor. In addition for each operating step, the effect on the system of various factors, such as ion strength, pH, conductivity and organic charge were studied. At the same time, electrochemical tests were performed for the complete characterization of the system (circular voltammetry, polarization curves).

To determine the silver and whether the recovery of it in the cathode of the two chambered Microbial Fuel Cell was achieved, samples of the cathode were analysed by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) while the electrodes were analysed with Scanning Electron Microscope with X-ray Energy Dispersion Spectrometer (SEM-EDAX). From the analyzes, total recovery of silver from the cathodic solution was observed in all operating cycles with electron acceptor silver either by depositing the silver in the cathodic electrode or by precipitation in the solution.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|----|
| Περίληψη | 5 |
| Abstract | 6 |
| Περιεχόμενα Διαγραμμάτων..... | 10 |
| Περιεχόμενα Πινάκων | 13 |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 15 |
| 1.1. Ενεργειακές ανάγκες και κλιματική αλλαγή..... | 15 |
| 1.2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και βιομάζα | 17 |
| 1.3. Απόβλητα και Βαρέα Μέταλλα..... | 19 |
| 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 21 |
| 2.1. Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ) | 21 |
| 2.2. Αρχή Λειτουργίας Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου | 21 |
| 2.4. Μικροοργανισμοί και ηλεκτρισμός στις ΜΚΚ..... | 23 |
| 2.5. Θερμοδυναμική ΜΚΚ..... | 26 |
| 2.6. Ηλεκτροχημικές απώλειες(Καμπύλη πόλωσης) | 30 |
| 2.7. Κυκλική Βολταμετρία | 33 |
| 2.8. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-Χ (SEM-EDAX) | 33 |
| 2.8. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)..... | 34 |
| 2.9. Παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία των ΜΚΚ | 35 |
| 2.9.1. Υπόστρωμα | 35 |
| 2.9.2. Αγωγιμότητα και Ιοντική Ισχύς..... | 36 |
| 2.9.3. Θερμοκρασία | 36 |

| | |
|--|----|
| 2.9.4. pH..... | 36 |
| 2.9.5. Ειδική Επιφάνεια Ηλεκτροδίων..... | 37 |
| 2.9.6. Εναλλακτικοί Αποδέκτες Ηλεκτρονίων..... | 37 |
| 2.10. Εφαρμογές ΜΚΚ..... | 37 |
| 2.10.1. Επεξεργασία Λυμάτων..... | 38 |
| 2.10.2. Παραγωγή Ηλεκτρισμού..... | 39 |
| 2.10.3. Παραγωγή Υδρογόνου..... | 39 |
| 2.10.4. Ανάκτηση Βαρέων Μετάλλων με ΜΚΚ (Microbial fuel cells to recover heavy metals review)..... | 40 |
| 2.10.5. Βιοαισθητήρες..... | 41 |
| 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 42 |
| 3.1. Οργανολογία- Αναλυτικές Μέθοδοι-Υπολογισμοί..... | 42 |
| 3.1.1. Καταγραφή Δυναμικού..... | 42 |
| 3.1.2. Μέτρηση εξωτερικών Αντιστάσεων..... | 42 |
| 3.1.3. Μέτρηση pH..... | 42 |
| 3.1.4. Μέτρηση Αγωγιμότητας..... | 43 |
| 3.1.5. Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)..... | 43 |
| 3.1.6. Υπολογισμός απομάκρυνσης του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου(%COD Reduction)..... | 46 |
| 3.1.7. Υπολογισμός Ισχύος..... | 46 |
| 3.1.8. Υπολογισμός απόδοσης Ηλεκτρικού Φορτίου (CE)..... | 47 |
| 3.1.9. Πειράματα πόλωσης..... | 47 |
| 3.2. ΜΚΚ δυο θαλάμων (τύπου Η)..... | 47 |
| 3.2.1. Εγκλιματισμός ΜΚΚ (τύπου Η)..... | 50 |
| 3.2.2. Λειτουργία με δέκτη Ηλεκτρονίων το Οξυγόνο (O ₂)..... | 52 |
| 3.2.3. Λειτουργία με δέκτη Ηλεκτρονίων τον Άργυρο (Ag)..... | 53 |

| | |
|---|----|
| 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ..... | 55 |
| 4.1. Εγκλιματισμός βιοφίλμ ανόδου στην ΜΚΚ δύο θαλάμων..... | 55 |
| 4.2. Λειτουργία ΜΚΚ δύο θαλάμων με δέκτη ηλεκτρονίων το Οξυγόνο(O ₂)..... | 59 |
| 4.3. Λειτουργία ΜΚΚ δύο θαλάμων με δέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο (Ag). | 63 |
| 4.4. Λειτουργία ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου. | 77 |
| 4.5. Λειτουργία ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη ΚCl για αύξηση της αγωγιμότητας. | 84 |
| 4.6. Λειτουργία ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρό με προσθήκη μόνο Νερού και Αργύρου στην κάθοδο. | 92 |
| 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 93 |
| 6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ..... | 95 |
| 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 96 |

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

| | |
|--|----|
| Διάγραμμα 1. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK κατά την περίοδο του εγκλιματισμού..... | 56 |
| Διάγραμμα 2. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και το αρχικό και τελικό pH της ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας, κατά την περίοδο του εγκλιματισμού..... | 57 |
| Διάγραμμα 3. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η αρχική και τελική αγωγιμότητα της ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας, κατά την περίοδο του εγκλιματισμού | 58 |
| Διάγραμμα 4 Καμπύλη πόλωσης MKK δύο θαλάμων κατά την περίοδο εγκλιματισμού της κυψελίδας..... | 58 |
| Διάγραμμα 5. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο..... | 60 |
| Διάγραμμα 6. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και το pH εισόδου και εξόδου κάθε κύκλου λειτουργίας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο..... | 61 |
| Διάγραμμα 7. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η αγωγιμότητα εισόδου και εξόδου κάθε κύκλου λειτουργίας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. | 62 |
| Διάγραμμα 8. Καμπύλη πόλωσης MKK δύο θαλάμων κατά την λειτουργία με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο στην κάθοδο. | 62 |
| Διάγραμμα 9. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η ποσότητα του αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο. | 63 |
| Διάγραμμα 10. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο. | 72 |

| | |
|---|----|
| Διάγραμμα 11. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και το αρχικό και τελικό pH ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο.. | 73 |
| Διάγραμμα 12. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και το αρχικό και τελικό pH καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο. | 74 |
| Διάγραμμα 13. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η αρχική και τελική αγωγιμότητα ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο.. | 75 |
| Διάγραμμα 14. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η αρχική και τελική αγωγιμότητα καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο. | 75 |
| Διάγραμμα 15. Καμπύλη Πόλωσης MKK δύο θαλάμων κατά την λειτουργία με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο | 76 |
| Διάγραμμα 16. Πείραμα κυκλικής βολταμετρίας στην MKK δύο θαλάμων κατά την λειτουργία με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο. | 77 |
| Διάγραμμα 17. Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και ποσότητα αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου..... | 78 |
| Διάγραμμα 18 Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου της ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου..... | 80 |
| Διάγραμμα 19 . Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και pH ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου. | 81 |
| Διάγραμμα 20 . Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και pH καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου. | 81 |
| Διάγραμμα 21 . Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και αγωγιμότητα ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου..... | 82 |

| | |
|---|----|
| Διάγραμμα 22. . Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και αγωγιμότητα καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου..... | 82 |
| Διάγραμμα 23 Καμπύλη πόλωση MKK δύο θαλάμων κατά την λειτουργία με χαμηλό pH Καθόδου..... | 83 |
| Διάγραμμα 24. Πυκνότητα ισχύος και ποσότητα αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο. | 85 |
| Διάγραμμα 25 Πυκνότητα ισχύος και η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου στην άνοδο συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο | 88 |
| Διάγραμμα 26 Πυκνότητα ισχύος και pH ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο..... | 89 |
| Διάγραμμα 27. Πυκνότητα ισχύος και pH καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl κάθοδο. | 90 |
| Διάγραμμα 28. Πυκνότητα ισχύος και αγωγιμότητα ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl κάθοδο. | 90 |
| Διάγραμμα 29. Πυκνότητα ισχύος και αγωγιμότητα καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο. | 91 |
| Διάγραμμα 30 Καμπύλη πόλωση MKK δύο θαλάμων κατά την λειτουργίας με προσθήκη KCl για προσαρμογή της αγωγιμότητας στην κάθοδο. | 92 |
| Διάγραμμα 31. Πυκνότητα ισχύος και ποσότητα αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK κατά την λειτουργία με προσθήκη Νερού και Αργύρου στην κάθοδο. | 92 |

Περιεχόμενα Πινάκων

| | |
|---|----|
| Πίνακας 1 Πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 Κ και για υδατικά διαλύματα..... | 29 |
| Πίνακας 2 Τα συστατικά των τριών διαλυμάτων ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή της τροφοδοσίας | 50 |
| Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά απόδοσης της ΜΚΚ δύο θαλάμων σε συνθήκες εγκλιματισμού του βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο ανόδου..... | 57 |
| Πίνακας 4. Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Παρουσιάζεται η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ($\Delta\text{cod}\%$) και η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου (CE). | 57 |
| Πίνακας 5. Ποσότητες αργύρου κατά την διάρκεια των κύκλων λειτουργίας 2,3 και 12..... | 64 |
| Πίνακας 6. Ποσότητες αργύρου κατά τη διάρκεια του κύκλου 11..... | 64 |
| Πίνακας 7. Απομάκρυνση οργανικού φορτίου για τους δεκατρείς κύκλους λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο στην κάθοδο..... | 73 |
| Πίνακας 8. Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις pH και αγωγιμότητας ανόδου και καθόδου στην αρχή και το τέλος των κύκλων λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων στην κάθοδο τον Άργυρο..... | 76 |
| Πίνακας 9. Ποσότητες αργύρου κατά τον 1 ^ο κύκλο λειτουργίας της ΜΚΚ δύο θαλάμων με χαμηλό PH στην κάθοδο..... | 78 |
| Πίνακας 10. Απομάκρυνση οργανικού φορτίου για τους 7 κύκλους λειτουργίας της ΜΚΚ με χαμηλό pH στην κάθοδο. | 80 |
| Πίνακας 11. Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις pH και αγωγιμότητας ανόδου και καθόδου στην αρχή και το τέλος των κύκλων λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων στην κάθοδο τον Άργυρο, και χαμηλό αρχικό pH καθόδου | 83 |
| Πίνακας 12. Απομάκρυνση οργανικού φορτίου για τους 4 κύκλους λειτουργίας της ΜΚΚ με προσθήκη KCl στην κάθοδο της ΜΚΚ | 89 |

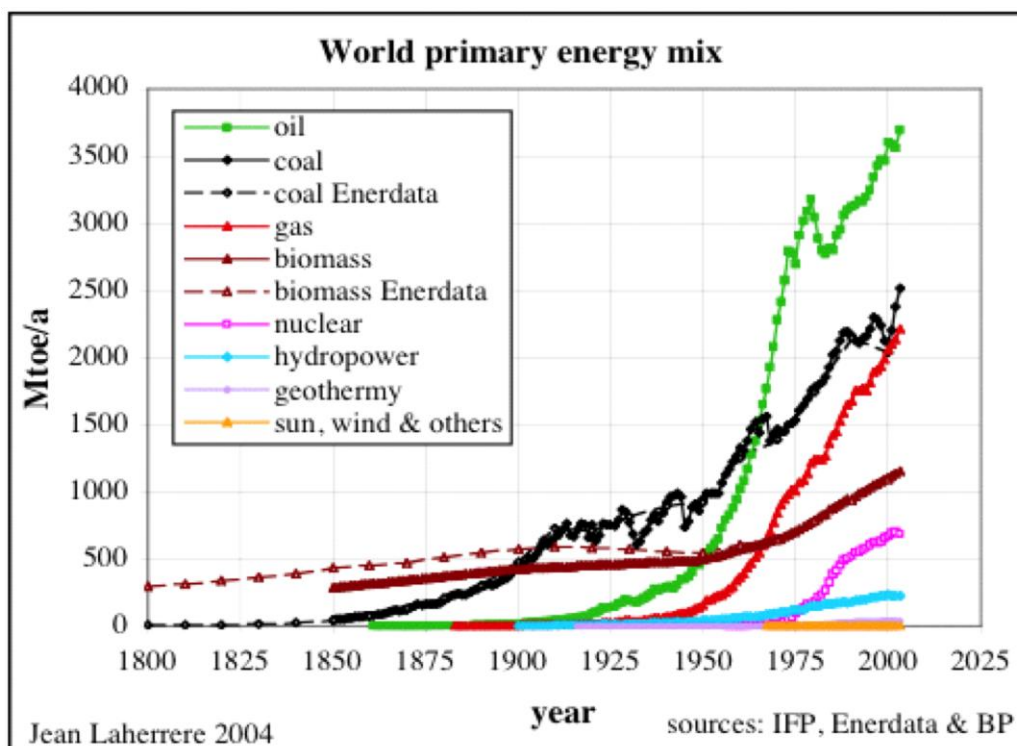
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Ενεργειακές ανάγκες και κλιματική αλλαγή

Ο σύγχρονος τρόπος ζωής, της βιομηχανοποίησης, της οικονομικής ανάπτυξης και των τεχνολογικών επιτευγμάτων, προϋποθέτει την συνεχή χρήση ενέργειας με την εκμετάλλευση των φυσικών πόρων του πλανήτη μας. Οι συνθήκες αυτές οι οποίες ισχύουν από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα, σε συνδυασμό με την ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας έχουν οδηγήσει σε αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων σε όλο τον πλανήτη, οι οποίες προβλέπεται να αυξηθούν σε ποσοστό πάνω από 30 % μέχρι το 2035. (Τρεμούλη 2013) Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1 βασική πηγή ενέργειας του πλανήτη αποτελούν τα ορυκτά καύσιμα. κατά κύριο λόγο φυσικών πηγών. Σχηματίζονται με αποθέσεις νεκρών θαλάσσιων οργανισμών, ζώων ή φυτών της ξηράς τα οποία εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις στο εσωτερικό της Γής για εκατομμύρια χρόνια.

Εκτιμάται πως η κατανάλωση ορυκτών καυσίμων το 2007 ήταν κατά 36% πετρέλαιο, 27,4% κάρβουνο και 23% φυσικό αέριο και καλύπτουν το 86 % των αναγκών παγκοσμίως. Από τις υπόλοιπες πηγές ενέργειας το 6,3% προέρχεται από την υδροηλεκτρική το 8,5% από την πυρηνική και το υπόλοιπο 0,9% από τις υπόλοιπες ανανεώσιμες πηγές (γεωθερμική, ηλιακή, αιολική, ενέργεια από την παλίρροια ή τα κύματα και ενέργεια από τα απορρίμματα) (Logan 2008).

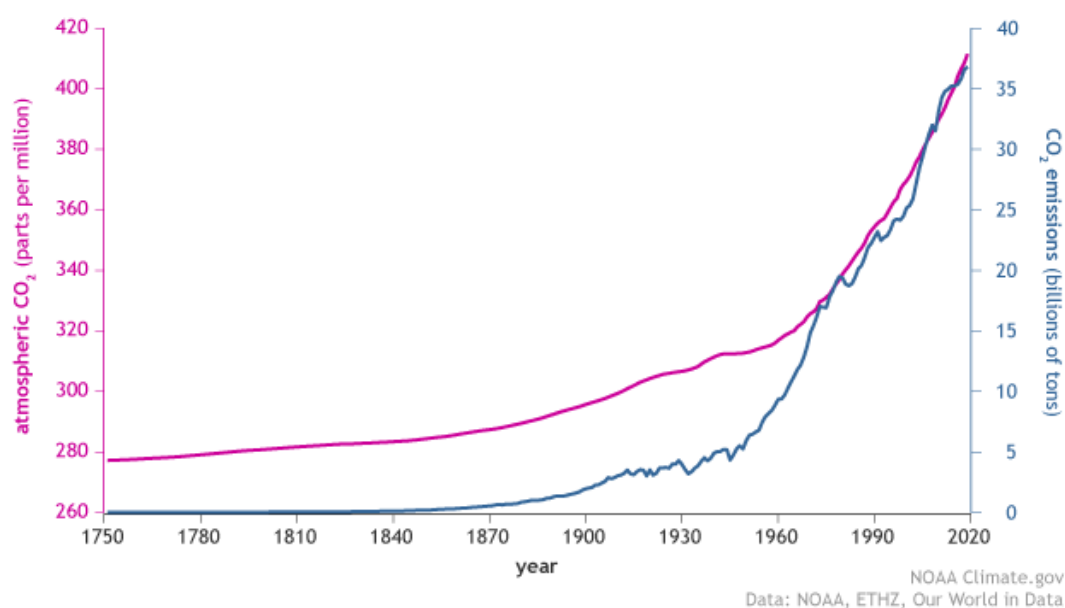
Η προτίμηση των ορυκτών καυσίμων τις τελευταίες δεκαετίες παρουσιάζει αύξοντα ρυθμό εξαιτίας της θερμικής τους ισχύος. Χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρισμού, την θέρμανση, τις μετακινήσεις και πολλές ακόμα καθημερινές δραστηριότητες. Επιπλέον καύσιμα όπως το πετρέλαιο παρουσιάζουν αρκετές ακόμα εφαρμογές όπως την παραγωγή λιπαντικών, παραφινών, πολυμερών κλπ



Σχήμα 1. Κατανομή της παγκόσμιας πρωτογενούς παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα, άνθρακα, φυσικό αέριο, βιομάζα, πυρηνική ενέργεια, υδροηλεκτρική, γεωθερμική, ηλιακή και αιολική ενέργεια. (Hall 2010)

Η εκτεταμένη όμως χρήση των ορυκτών καυσίμων έχει αρκετά μειονεκτήματά με βασικότερο, ότι αποτελούν τον κύριο παράγοντα αύξησης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Αυτό συμβαίνει καθώς κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Ειδικά μετά την βιομηχανική επανάσταση τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα αυξήθηκαν ραγδαία στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 2) με αποτέλεσμα την τεράστια επιβάρυνση του πλανήτη με τις αρνητικές συνέπειες του φαινομένου του θερμοκηπίου όπως, η αύξηση της θερμοκρασίας, η αύξηση της στάθμης της θάλασσας, οι έντονες βροχοπτώσεις, και η όξυνση του ωκεανού. Εκτός όμως από τα προβλήματα που δημιουργεί η χρήση ορυκτών καυσίμων, τίθεται και το ζήτημα της αναλωσιμότητάς. Τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με αποτέλεσμα σε μερικές δεκαετίες ο άνθρωπος να έρθει αντιμέτωπος με την εξάντληση τους και την ταυτόχρονη αύξηση του κόστους τους για τους καταναλωτές.

CO₂ in the atmosphere and annual emissions (1750-2019)



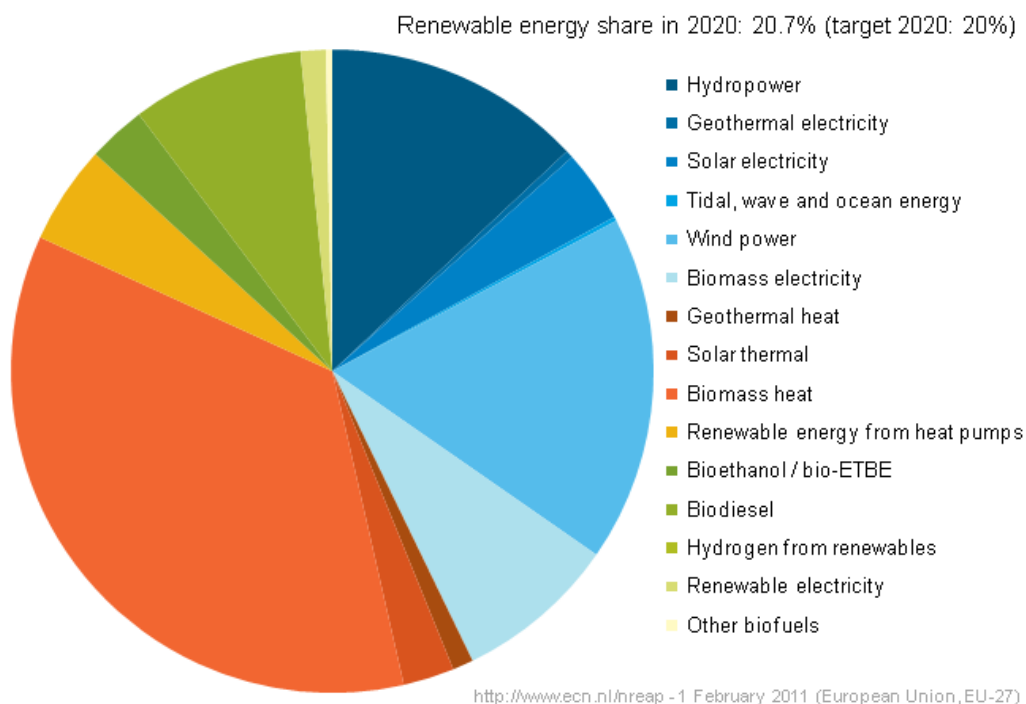
Σχήμα 2 Η αύξηση της ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (μωβ γραμμή) και η ταυτόχρονη αύξηση των ανθρώπινων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (μπλε γραμμή) από την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης το 1750 μέχρι και σήμερα. (NOAA 2020)

Καθίσταται λοιπόν αναγκαία η σταδιακή αντικατάσταση αυτών των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με άλλες πιο φιλικές προς το περιβάλλον καθώς και η ανάπτυξη άλλων μορφών ενέργειας για καλύτερη απόδοση και αξιοποίηση τους.

1.2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και βιομάζα

Η σταδιακή αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αποτελεί βασικό στόχο τόσο για την Ευρώπη όσο και για ολόκληρο τον πλανήτη. (Σχήμα 3) Με τον όρο «ανανεώσιμες πηγές ενέργειας» χαρακτηρίζονται όλες οι πηγές που είναι εναλλακτικές των παραδοσιακών πηγών ενέργειας και που ανανεώνονται μέσω του κύκλου της φύσης άρα είναι πρακτικά ανεξάντλητες. Στις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας ανήκουν μεταξύ άλλων: η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική, η βιομάζα, η υδραυλική και η υδροηλεκτρική ενέργεια. Στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχει αποδοθεί ο όρος «ήπιες» γιατί πρώτα από όλα δεν είναι απαραίτητη η ανθρώπινη ενεργητική παρέμβαση, λόγω του ότι εκμεταλεύονται τη φυσική ροή της ενέργειας στη φύση, και έπειτα γιατί δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον αποδεσμεύοντας μεγάλες ποσότητες υδρογονανθράκων, διοξειδίου του άνθρακα

ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα. Πρακτικά υπάρχει κάποιου είδους επιβάρυνση, όμως είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τις παραδοσιακές πηγές και για αυτό το λόγο θεωρούνται τελικά «καθαρές» και «φιλικές» ως προς αυτό



Σχήμα 3. Προβλεπόμενα ποσοστά χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας κατά το 2020 για τις 27 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Οι διάφορες αποχρώσεις του μπλε αντιστοιχούν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, του πορτοκαλί και του κόκκινου σε θερμική ενέργεια ενώ του πράσινου σε ενέργεια για χρήση μέσα μεταφοράς. (EEA 2016)

Με τον όρο βιομάζα χαρακτηρίζεται κάθε υλικό το οποίο παράγεται από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κλπ) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παράξει ενέργεια. Στην ουσία η βιομάζα που προέρχεται από τους φυτικούς οργανισμούς είναι το αποτέλεσμα του μεταβολισμού της ηλιακής ενέργειας μέσω της φωτοσύνθεσης. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα για αυτό και η βιομάζα χαρακτηρίζεται και ως δευτερογενής ηλιακή ή πράσινη ενέργεια. Όσον αφορά τους ζωικούς οργανισμούς είναι το αποτέλεσμα του μετασχηματισμού των φυτικών τροφών σε ζωικά απόβλητα. Θεωρείται από τις αρχαιότερες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας καθώς ο πρωτόγονος άνθρωπος χρησιμοποιούσε τα

ξύλα για να θερμανθεί. Σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή βιοαερίου και βιοαιθανόλης. (Τσικουδή 2014)

Βασικό πλεονέκτημα της χρήσης βιομάζας για παραγωγή ενέργειας είναι ότι η καύση της έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου αφού οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας. Τα τελευταία χρόνια στις αγροτικές περιοχές αναπτύσσονται εναλλακτικές καλλιέργειες όπως αυτές της ελαιοκράμβης, του σόργου και του καλαμιού με σκοπό την τοπική ανεξαρτητοποίηση από τα συμβατικά καύσιμα.

Οι τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας μπορούν να διακριθούν σε θερμοχημικές, χημικές και βιοχημικές τεχνολογίες. Στις θερμοχημικές μεθόδους επεξεργασίας, συγκαταλέγονται η πυρόλυση, η καύση, και η αεριοποίηση της βιομάζας, ενώ οι βιολογικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την αερόβια και αναερόβια επεξεργασία και την αλκοολική ζύμωση. Μία σχετικά νέα τεχνολογία αξιοποίησης βιομάζας αποτελούν τα βιοηλεκτρικά συστήματα (BES) και ειδικότερα οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου (Τρεμούλη 2013).

1.3. Απόβλητα και Βαρέα Μέταλλα

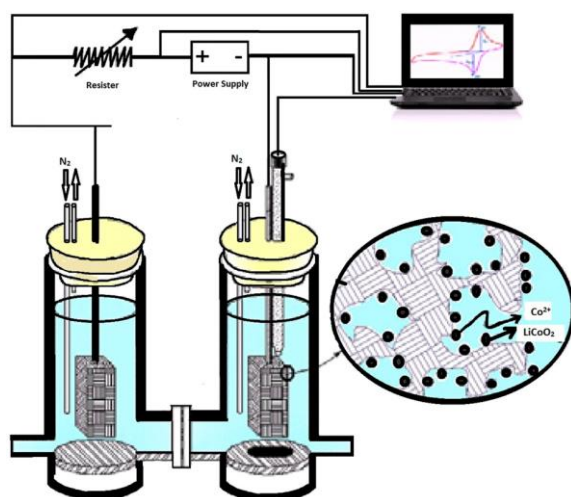
Με τον όρο βαρέα μέταλλα νοείται οποιοδήποτε μεταλλικό χημικό στοιχείο, το οποίο έχει σχετικά υψηλή πυκνότητα και είναι τοξικό σε χαμηλές συγκεντρώσεις (π.χ. κάδμιο Cd, μόλυβδος Pb κ.α.). Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ούτε να καταστραφούν. Μπορούν να εισαχθούν σε πολύ μικρές ποσότητες στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί η ευεξία και ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος.

Ωστόσο, αν ληφθούν σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσουν δηλητηρίαση ή βλάβη σε μηχανισμούς του ανθρώπινου μεταβολισμού. Ένας ακόμα παράγοντας που καθιστά ανησυχητική έκθεση των βαρέων μετάλλων είναι η τάση τους να βιοσυσσωρεύονται. Με τον

όρο βιοσυσσώρευση εννοούμε το φαινόμενο κατά το οποίο οι μικροοργανισμοί δεσμεύουν τα διαλυμένα μέταλλα μέσω ενεργών κυτταρικών μεταβολικών διεργασιών.

Βαρέα μέταλλα όπως το αντιμόνιο, το χρώμιο, ο μόλυβδος, ο άργυρος, ο ψευδάργυρος, το κοβάλτιο κ.α. ,μπορεί να περιέχονται και στα βιομηχανικά απόβλητα και ειδικά στα υγρά απόβλητα που παράγονται από τις μονάδες επεξεργασίας ορυκτών πρώτων υλών. Τα τοξικά μέταλλα όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (έως και 500 mg/L) πρέπει να επεξεργάζονται αποτελεσματικά ή και να απομακρύνονται από τα απόβλητα. Όταν τα απόβλητα αυτά διοχετευτούν απευθείας σε φυσικά νερά αποτελούν μεγάλο κίνδυνο για το υδάτινο οικοσύστημα, ενώ απευθείας απόρριψη τους στο αποχετευτικό σύστημα μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού που θα καταλήξουν. Η απομάκρυνση ιόντων τοξικών βαρέων μετάλλων από λύματα και βιομηχανικά απόβλητα, αλλά και σε απόβλητα εξόρυξης κοιτασμάτων ορυκτών πρώτων υλών έχει μελετηθεί ευρέως τελευταία, καθώς η παρουσία τους σε ποτάμια και λιμναία περιβάλλοντα ευθύνεται για αρκετά διαπιστωμένα προβλήματα υγείας σε ανθρώπους, ζώα και φυτά (Φραγκουλής 2015).

Τα τελευταία χρόνια Μικροβιακές Κυψελίδες Κανσίμου οι οποίες έχουν ως στόχο την παραγωγή ενέργειας από αστικά λύματα χρησιμοποιούνται για την ταυτόχρονη ανάκτηση των βαρέων μετάλλων από αυτά. Αυτό το δεδομένο δημιουργεί ακόμη ένα πλεονέκτημα για την χρήση ΜΚΚ για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αυξάνοντας ακόμα περισσότερο τον θετικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο τους.



Σχήμα 4. Βιοηλεκτρικό σύστημα δύο θαλάμων με σκοπό την απομάκρυνση κοβαλτίου από λύματα (Huang L, Li T, Liu C, Quan X, Chen L, Wang A, Chen G 2013)

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

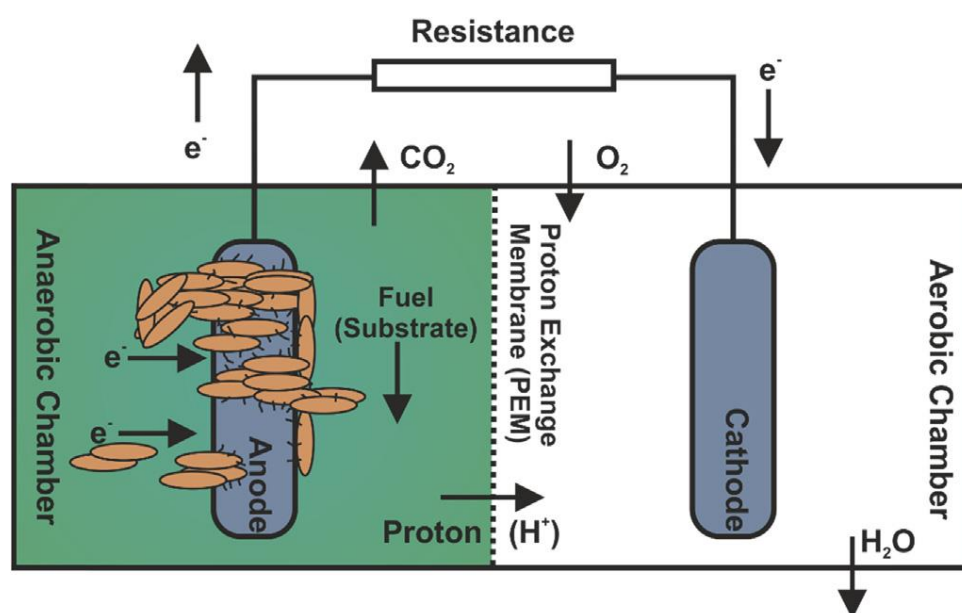
2.1. Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ)

Η Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου (ΜΚΚ) είναι ένας βιοαντιδραστήρας που συνδυάζει την επεξεργασία αποβλήτου με την ταυτόχρονη απόδοση ηλεκτρικού ρεύματος. Ουσιαστικά μετατρέπει την ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς οργανικών ενώσεων απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων των μικροοργανισμών υπό αναερόβιες συνθήκες. Η σύνδεση μεταξύ του ηλεκτρισμού και των ζωντανών οργανισμών μελετήθηκε για πρώτη φορά τον δέκατο όγδοο αιώνα από τον Luigi Galvani, ο οποίος παρατήρησε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τα πόδια ενός βατράχου και διατύπωσε για πρώτη φορά τη θεωρία του «ηλεκτρισμός από ζώα. Αν και ο βοτανολόγος Potter το 1911 είναι ο πρώτος ο οποίος κατάφερε να παράγει ενέργεια από βακτήρια, η βασική μελέτη των κυψελίδων καυσίμου έγινε στις αρχές τις δεκαετίας του 1990 όπου οι ΜΚΚ κέρδισαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας (Logan 2008). Έως τα τέλη του 20^{ου} αιώνα τα πειράματα διεξάγονταν με τη χρήση διαμεσολαβητών (mediators) για την μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των κυττάρων στα εξωτερικά ηλεκτρόδια. Ωστόσο, η επανάσταση στη τεχνολογία ΜΚΚ, ήλθε όταν ανακαλύφθηκε ότι η προσθήκη διαμεσολαβητών δεν ήταν απαραίτητη για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τα βακτήρια στα ηλεκτρόδια. (Pommer, Habberman 1991) . Έκτοτε το ενδιαφέρον των επιστημόνων για τα βιοηλεκτρικά συστήματα είναι μεγάλο και μέχρι σήμερα έχουν γίνει σημαντικά βήματα για την εξέλιξη της τεχνολογίας .

2.2. Αρχή Λειτουργίας Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, η αποθήκευση και η κατανάλωση αυτών αποτελεί ένα από τα πιο επίκαιρα θέματα συζήτησης της επιστημονικής κοινότητας. Η μελέτη για τη αξιοποίηση των εναλλακτικών πηγών ενέργειας περιλαμβάνει την αξιοποίηση πηγών ενέργειας , όπως η ηλιακή, η αιολική, η υδροηλεκτρική και η ενέργεια προερχόμενη από την χρήση βιομάζας. Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου έχουν την δυνατότητα να αποτελέσουν ένα σημαντικό επιστημονικό

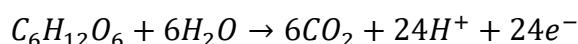
και τεχνολογικό εργαλείο για την αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας φιλικότερων προς το περιβάλλον. Ουσιαστικά οι MKK εκμεταλλεύονται την δυνατότητα των μικροοργανισμών, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων, να μετατρέπουν την δεσμευμένη χημική ενέργεια στα οργανικά συστατικά σε ηλεκτρική σε αναερόβιες συνθήκες. Δηλαδή οι MKK προσφέρουν την δυνατότητα στους μικροοργανισμούς, όπως τα βακτήρια να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από την οργανική ύλη ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνεται η αποικοδόμηση οικιακών αποβλήτων. (Anthony J. Slatea 2019)



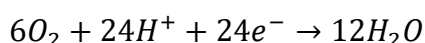
Σχήμα 5 Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου δύο θαλάμων στην οποία χρησιμοποιείται οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. (Anthony J. Slatea 2019)

Η αρχή λειτουργίας μια MKK ουσιαστικά βασίζεται στις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται στο χώρο της ανόδου και της καθόδου όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1. Ειδικότερα, τα βακτήρια έχουν την δυνατότητα να κερδίζουν ενέργεια μεταφέροντας ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ, σε ένα δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ενεργειακό κέρδος για τα βακτήρια. Σε μία MKK, η παραπάνω διεργασία συμβαίνει από αναερόβιους μικροοργανισμούς οι οποίοι καθώς είναι προσκολλημένοι στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (σχηματισμός βιοφίλμ) οξειδώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα, παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια. (Τρεμούλη 2013). 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 μια ΜΚΚ ενός θαλάμου ενώ αν βρίσκονται σε διαφορετικό θάλαμο έχουμε μια ΜΚΚ δύο θαλάμων. Η παρακάτω εξίσωση περιγράφει την αντίδραση οξείδωσης στην άνοδο στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η γλυκόζη ως υπόστρωμα.



Στις ΜΚΚ τα βακτήρια δεν μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόνια στον δέκτη ηλεκτρονίων αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια). Εν συνεχεία, τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του στερεού πλέγματος του ανοδικού ηλεκτροδίου και του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου και διεξάγεται η αναγωγή του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων. Έτσι, λοιπόν, η προσανατολισμένη ροή των ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα της απευθείας μετατροπής της ενέργειας των βακτηρίων σε ηλεκτρική. Κατά την οξείδωση στην άνοδο παράγονται πρωτόνια τα οποία διαχέονται μέσω του διαλύματος της ανόδου, και κατά μήκος της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ή κάπου διαχωριστή ο οποίος αποτρέπει το βραχυκύκλωμα του συστήματος, προς την κάθοδο όπου γίνεται η αντίδραση με τα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο παράγοντας νερό. Η αντίδραση αυτή περιγράφεται με την παρακάτω εξίσωση.

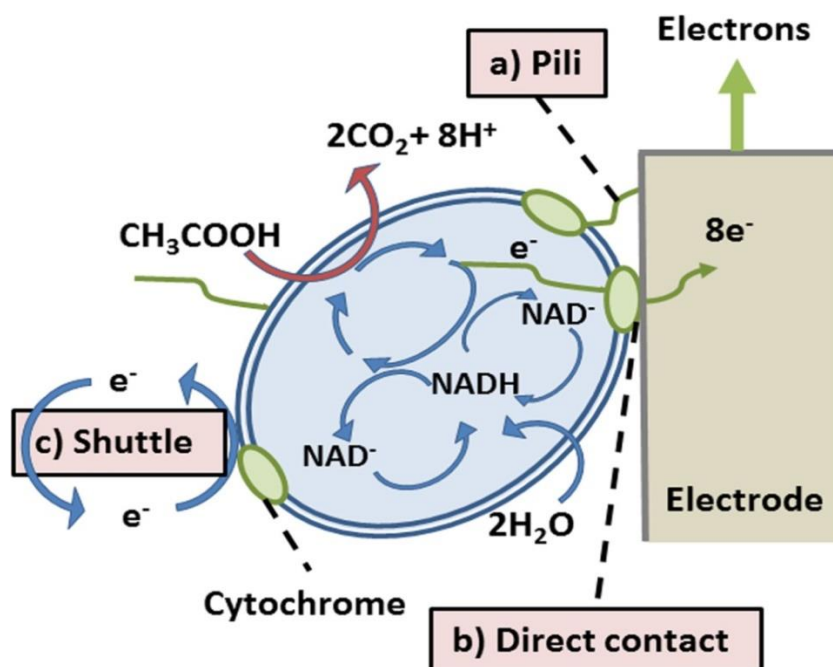


2.4. Μικροοργανισμοί και ηλεκτρισμός στις ΜΚΚ

Για να επιτευχθεί η αποτελεσματική ροή ηλεκτρονίων μέσα στο σύστημα των ΜΚΚ θα πρέπει να γίνει επιτυχώς η διαδικασία του μικροβιακού μεταβολισμού, δηλαδή η ζύμωση και η αναπνοή μέσα στο σύστημα των ΜΚΚ. Η διαφορά της ζύμωσης με την αναπνοή έγκειται στο γεγονός ότι κατά την ζύμωση (fermentation) χρησιμοποιούνται αποδέκτες ηλεκτρονίων προερχόμενοι από το οργανικό υπόστρωμα ενώ κατά την αναπνοή (respiration) αποδέκτες οι οποίοι δεν προέρχονται από το οργανικό υπόστρωμα. Επιπλέον οι μικροοργανισμοί που

ακολουθούν ζυμωτικό μεταβολισμό λειτουργούν υπό αναερόβιες συνθήκες (δηλαδή δεν χρησιμοποιούν το οξυγόνο για την λειτουργία τους) ενώ κατά τον αναπνευστικό μεταβολισμό λειτουργούν υπό αερόβιες συνθήκες .

Όπως αναφέρθηκε τα βακτήρια έχουν την δυνατότητα για να μεγιστοποιήσουν το δυναμικό τους, δηλαδή την ενέργεια που θα κερδίσουν, να επιλέξουν τον αποδέκτη με το ηλεκτρονίων με το μέγιστο δυναμικό. Έτσι τα βακτήρια επιλέγουν την μεταβολική οδό της ζύμωσης ή χρησιμοποιούν μη διαλυτούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Για να επιτευχθεί η χρησιμοποίηση των μη διαλυτών αποδεκτών ηλεκτρονίων ,και να πραγματοποιηθεί η αγωγή στο σύστημα οι μικροοργανισμοί μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια εκτός του κύτταρου. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (extracellular electron transfer, EET)(Σχήμα 2). Στις MKK η άνοδος λειτουργεί ως αδιάλυτος αποδέκτης ηλεκτρονίων. Η εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο βασικές κατηγορίες : την άμεση και την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων. (Pommer, Habberman 1991)

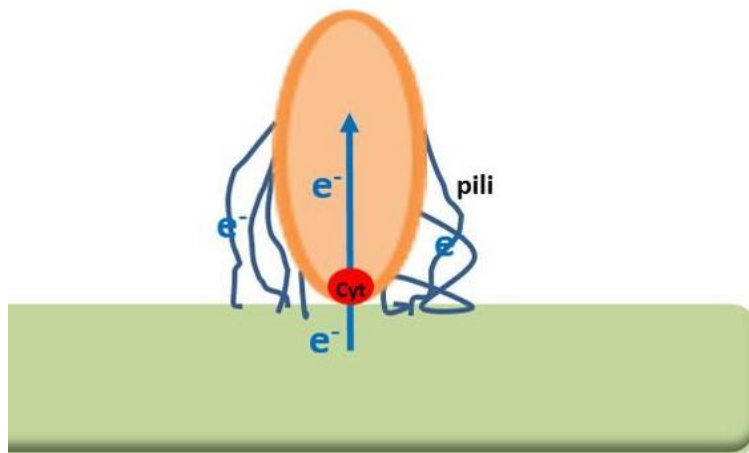


Σχήμα 6 Σχηματική παρουσίαση της Εξωκυτταρικής Μεταφοράς Ηλεκτρονίων πάνω στο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου/βιοφίλμ .α) άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων,με χρήση των αποφύσεων των ηλεκτρονίων για την μεταφορά, β) άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων με τη χρήση ενζύμων, γ) έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (Nael Yasri, Edward P.L. Roberts, Sundaram Gunasekaran 2019).

Άμεση Μεταφορά Ηλεκτρονίων

Η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς στο ηλεκτρόδιο, λαμβάνει χώρα με τη συμμετοχή ενζύμων τα οποία είναι δεσμευμένα στην κυτταρική μεμβράνη (π.χ. κυτοχρώματα) ή μέσω αγώγιμων τριχοειδών διόδων (nanowires) τα οποία μπορεί να δημιουργηθούν από κάποια ανοδόφιλα είδη (Σχήμα 3). Η παρουσία των αγώγιμων διόδων δεν αποκλείει τη δυνατότητα των βακτηρίων να μεταφέρουν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του κυττάρου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο χωρίς την παρουσία των αγώγιμων μονοπατιών (Logan 2008) (Τρεμούλη 2013) (Rabaey 2005).

(iii) Direct electron transfer

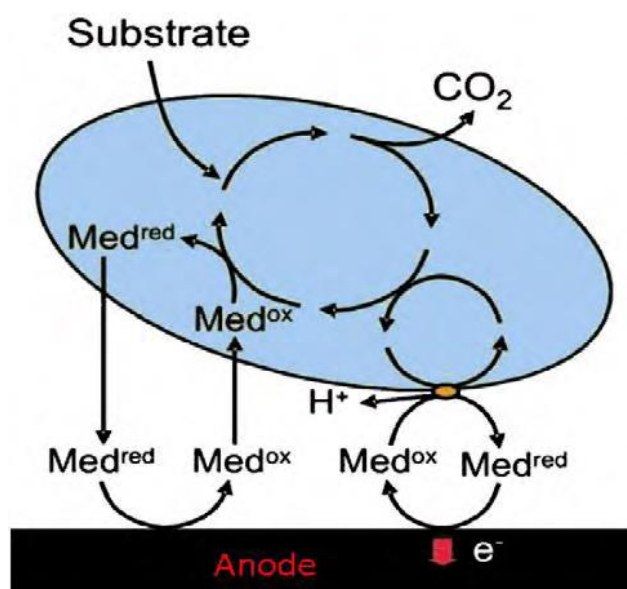


Σχήμα 7 Άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων με τη συμμετοχή ενζύμων (Cyt) της κυτταρικής μεμβράνης ή μέσω αγώγιμων τριχοειδών διόδων (Pili) (Pier Luc Tremblay 2015).

Έμμεση Μεταφορά Ηλεκτρονίων

Η έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων χρησιμοποιεί οργανικά ή ανόργανα διαλυτά μόρια, γνωστά ως διαμεσολαβητές, τα οποία είτε ανάγονται είτε οξειδώνονται στο κύτταρο και ακολούθως διαχέονται προς τον αδιάλυτο αποδέκτη ή δότη ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Η έμμεση μεταφορά μπορεί να πραγματοποιείται με τη βοήθεια διαλυτών διαμεσολαβητών, οι οποίοι μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια με τα μόριά τους από το ένζυμο οξειδοαναγωγής στο ηλεκτρόδιο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ενδογενείς διαλυτοί διαμεσολαβητές, οι οποίοι εκκρίνονται από τα ίδια τα βακτήρια και μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια διαμέσου της

κυτταρικής μεμβράνης, ανάμεσα στα κύτταρα και την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τέλος, ένας ακόμα τρόπος έμμεσης μεταφοράς των ηλεκτρονίων είναι μέσω της επαφής του βακτηρίου με το ηλεκτρόδιο χρησιμοποιώντας κάποιο ακινητοποιημένο ένζυμο οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του κυτταρικού τοιχώματος. (Σχήμα 3) (Τρεμούλη 2013) (Rabaey 2005).



Σχήμα 8 Σχηματική αναπαράσταση της έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων (MET) μέσω είτε εξωτερικών είτε ενδογενών διαμεσολαβητών (Tang 2010)

2.5. Θερμοδυναμική MKK

Όπως έχει γίνει κατανοητό στόχος των MKK η επεξεργασία αποβλήτων με παράλληλη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Για να επιτευχθεί όμως αυτό θα πρέπει η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο σύστημα να ευνοείται θερμοδυναμικά. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποτελεί το μέτρο για το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από την αντίδραση.

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

Η παραπάνω αντίδραση αποτελεί την έκφραση της ενέργειας Gibbs για τις εκάστοτε συνθήκες του συστήματος, όπου ΔG_r^0 η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τις πρότυπες συνθήκες

(298.15 K, 1 bar, 1 M συγκέντρωση για όλα τα είδη), αντίστοιχα, R η παγκόσμια σταθερά αερίων ($[=] \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) και T η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας. Το Π εκφράζει τον λόγο των ενεργοτήτων ανάμεσα στα προϊόντα και τα αντιδρώντα της αντίδρασης υφωμένα στους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές.

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

Στις MKK η αξιολόγηση της αντίδρασης γίνεται μέσω της ηλεκτρεγερτικής δύναμης της κυψελίδας ($E_{HE\Delta}$) η οποία ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου του συστήματος και η οποία μετριέται σε Volt. ($E_{HE\Delta}[=]V$) Η σύνδεση μεταξύ του έργου που παράγει η κυψελίδα και της $E_{HE\Delta}$ παρέχεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$W = E_{HE\Delta}Q = -\Delta G_r$$

Όπου Q (coulomb) το φορτίο που μεταφέρεται στην αντίδραση και ορίζεται ως

$$Q = n * F$$

Όπου n ο αριθμός όπου είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση και η σταθερά Faraday (Coulombs $\cdot\text{mol}^{-1}$). Με τα συνδυασμό των δύο τελευταίων εξισώσεων καταλήγουμε στην παραάτω εξίσωση :

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

Η οποία για πρότυπες συνθήκες , δηλαδή $\Pi=1$ μας δίνει το πρότυπο ηλεκτροχημικό δυναμικό της αντίδρασης

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

Συνεπώς με χρήση του αρχικού τύπου για την ενέργεια Gibbs, και τον εξίσωση που παρατέθηκαν εκφράζεται η συνολική αντίδραση με όρους δυναμικού γνωστή και ως εξίσωση Nernst :

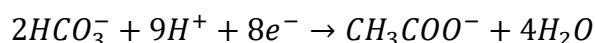
$$E_{HE\Delta} = E_{HE\Delta}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi)$$

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

Κανονικά ή πρότυπα δυναμικά

Σύμφωνα με την International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είτε στο ανοδικό είτε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εκφράζονται ως αντιδράσεις αναγωγής ιόντων, ενώ ορίζονται ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) ή το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), είναι εκείνο για το οποίο, σε πρότυπες συνθήκες (298.15 K, $p_{H_2}=1$ bar, $[H^+]=1$ M) η τιμή του δυναμικού του είναι ίση με το μηδέν. Έτσι λοιπόν, για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής του δυναμικού της ανόδου εφαρμόζεται η εξίσωση Nernst , στις συνθήκες που διεξάγεται η αντίδραση και με τις ενεργότητες των ειδών ίσες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους.

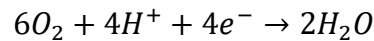
Ένα παράδειγμα υπολογισμού του θεωρητικού δυναμικού της κυψελίδας είναι όταν χρησιμοποιείται οξικό οξύ ως υπόστρωμα και οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. Παρακάτω παρουσιάζεται η ημιαντίδραση του οξικού οξέος το οποίο οξειδώνεται από τα βακτήρια στην άνοδο :



Η εξίσωση Nernst για την αντίδραση στην άνοδο έχει ως εξής :

$$E_{av} = E_{av}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-]^2 [H^+]^9}$$

Αντίστοιχα η ημιαντίδραση του οξυγόνου στην κάθοδο έχει ως εξής:



Και εκφράζεται με την εξίσωση Nernst ως :

$$E_{καθ} = E_{καθ}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{pO_2 [H^+]^4}$$

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

$$E_{HEΔ} = E_{καθ} - E_{av}$$

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

Πίνακας 1. Πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημι-αντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα (Τρεμούλη 2013).

| <u>Ηλεκτροδιακή αντίδραση ανόδου:</u> | $E_{HEΔ}^0$ |
|--|-------------|
| $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ | 0 |
| $6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O$ | 0.014 |
| $CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^-$ | 0.0187 |
| <u>Ηλεκτροδιακή αντίδραση καθόδου:</u> | $E_{HEΔ}^0$ |
| $6O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1.229 |

| | |
|--|-------|
| $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$ | 0.361 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1.330 |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ | 1.680 |

2.6. Ηλεκτροχημικές απώλειες (Καμπύλη πόλωσης)

Όπως αναφέρθηκε και στην εξίσωση Nernst το ηλεκτροχημικό δυναμικό, $E_{HE\Delta}$, αποτελεί μια θεωρητική τιμή του μέγιστου δυναμικού της κυψελίδας, η οποία δεν λαμβάνει υπόψη τις εσωτερικές απώλειες. Μία κόμη βασική έννοια που χρησιμοποιείται στις MKK είναι αυτή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP), η οποία μετρείται στους ακροδέκτες του κελιού όταν δεν υπάρχει φορτίο και εξαρτάται από το επίπεδο φόρτωσης. Θεωρητικά, η τιμή OCP, θα έπρεπε να είναι ίση με την αντίστοιχη $E_{HE\Delta}$, ωστόσο, πρακτικά είναι αρκετά μικρότερη εξαιτίας των εσωτερικών απωλειών. Ουσιαστικά η διαφορά έγκειται στις παρασιτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στους θαλάμους της κυψελίδας λόγω είτε της διάχυσης του υποστρώματος στην κάθοδο είτε του αποδέκτη ηλεκτρονίων στην άνοδο διαμέσου της μεμβράνης. Αποτέλεσμα αυτών αποτελεί η μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. (Sammes 2006)

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 (U_{cell}) σε σχέση με τη θεωρητική τιμή ($E_{HE\Delta}$). Η υπέρταση της κυψελίδας (η) ορίζεται ως η διαφορά της ηλεκτρεγερτικής δύναμης της κυψελίδας με την πραγματική διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων

$$\eta = E_{HE\Delta} - U_{cell}$$

Συνεπώς η συνολική υπέρταση της κυψελίδας είναι αποτέλεσμα της αναπτυσσόμενης υπέρτασης στην άνοδο, την κάθοδο και της ωμικής υπέρτασης,

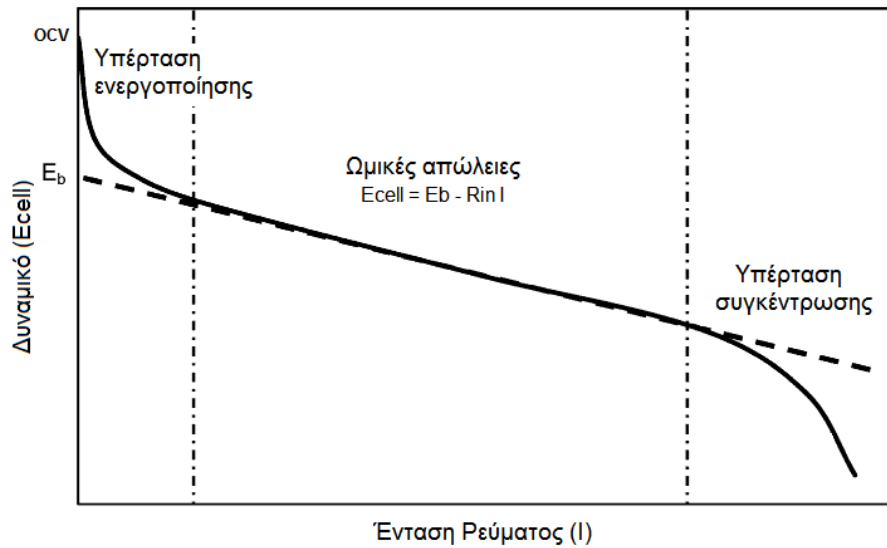
$$\eta = \Sigma\eta_{αν} + \Sigma\eta_{καθ} + \eta_{ohm}$$

όπου η ωμική υπέρταση $\eta_{ohm} = IR\Omega$, η οποία αντιστοιχεί στο άθροισμα των ωμικών απωλειών εξαιτίας της διόδου του ηλεκτρικού ρεύματος (I) δια της ωμικής αντίστασης του συστήματος ($R\Omega$). Οι ωμικές υπερτάσεις οφείλονται κυρίως στην αντίσταση μεταφοράς 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. (Τρεμούλη 2013)

Ένας τρόπος για να προσδιοριστεί σε ένα βαθμό η συμμετοχή των τριών διαφορετικών υπερτάσεων αποτελεί η κατασκευή της καμπύλης πόλωσης (polarization curve) του συστήματος της MKK. Η καμπύλη πόλωσης (Σχήμα 3) αποτελεί την γραφική παράσταση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει της έντασης ή της πυκνότητας του ρεύματος (κανονικοποίηση της έντασης ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ή του όγκου του ανοδικού διαλύματος). Ταυτόχρονα από την καμπύλη πόλωσης μπορεί να προσδιοριστεί η καμπύλη ισχύος του συστήματος βάσει του τύπου :

$$P = U_{cell}I$$



Σχήμα 9 Χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης. Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται και οι περιοχές της καμπύλης στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι διαφορετικές υπερτάσεις (υπέρταση ενεργοποίησης και υπέρταση συγκέντρωσης). Στην περιοχή των ωμικών απωλειών παρατηρείται σταθερή πτώση δυναμικού (Κουλουμπή 2005)

Όπως παρατηρείται από το σχήμα στην περιοχή μεταξύ χαμηλών και υψηλών εντάσεων, υπάρχει συνήθως μια γραμμική περιοχή εξάρτησης της έντασης από το δυναμικό η οποία εκφράζεται μέσω της εξίσωσης:

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

Όπου R_{int} η συνολική εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι μέσω της καμπύλης πόλωσης μπορεί να προσδιοριστεί η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας. (Fan 2007).

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

Για τον ακριβή χαρακτηρισμό των κυψελίδων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες μέθοδοι όπως η μέθοδος κυκλικής βολταμετρίας, και η χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης.

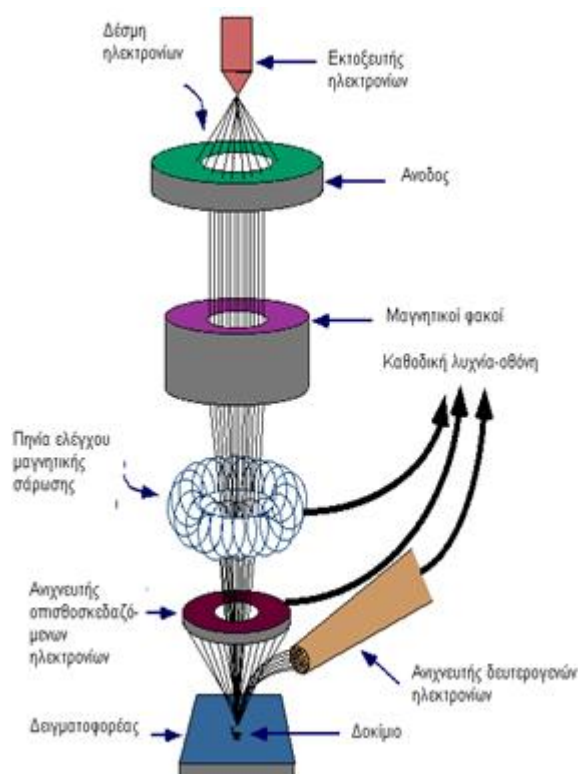
2.7. Κυκλική Βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί μία ευρέως χρησιμοποιούμενη ηλεκτροαναλυτική τεχνική για τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να ελέγξουμε αν μία αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, να προσδιορίσουμε τις κινητικές σταθερές οξειδοαναγωγικών δράσεων, να μελετήσουμε την προσρόφηση/εναπόθεση ουσιών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και να υπολογίσουμε τα ανώτατα (HOMO) και κατώτατα (LUMO) μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά οργανικών μορίων (πολυμερών, οργανομεταλλικών συμπλόκων κ.α.) από τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής αντίστοιχα. (Καραντώνης 2019)

2.8. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X (SEM-EDAX)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά (Εικόνα 1). Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για

την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.



Εικόνα 1 .Διάγραμμα λειτουργίας SEM. (Οξενκιουν Μ. , Παππα Α. 2009)

2.8. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό μεταλλοκατιόντων. Η αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από την δέσμη της ακτινοβολίας στην ύλη ονομάζεται απορρόφηση. Η αντίστροφη διαδικασία κατά την οποία μέρος της εσωτερικής ενέργειας της ύλης μετατρέπεται σε ακτινοβολία ονομάζεται εκπομπή.

Σε ποσοτικές μελέτες απορρόφησης, μια δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται σε δείγμα και συγκρίνεται η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας όταν το δείγμα περιέχει χημικά είδη που απορροφούν και όταν δεν περιέχει. Η επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος απορρόφησης γίνεται αφού ληφθεί το φάσμα της προς προσδιορισμού ένωσης και όπου αυτό παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση και ταυτόχρονα η μοριακή απορροφητικότητα είναι σχεδόν σταθερή. (Οξενκιουν Μ. , Παππα Α. 2009)

2.9. Παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία των MKK

Η απόδοση της λειτουργίας των MKK επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες που περιλαμβάνουν τα υλικά κατασκευής, την επιφάνεια και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, το σύστημα ανταλλαγής πρωτονίων, τους τύπους διαμεσολαβητών που ενδεχομένως χρησιμοποιούνται στην άνοδο, το είδος του αποδέκτη ηλεκτρονίων και άλλους παράγοντες οι οποίοι έχουν άμεση επίδραση και στις ηλεκτροχημικές απώλειες των MKK. Ταυτόχρονα 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.

2.9.1. Υπόστρωμα

Το υπόστρωμα αποτελεί ένα από τους βασικότερους παράγοντες της λειτουργίας των MKK καθώς είναι αυτό που φέρει το απαιτούμενο οργανικό φορτίο αποτελώντας τον δότη ηλεκτρονίων για τους μικροοργανισμούς μιας MKK. Διάφορα είδη υποστρωμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της λειτουργίας μιας MKK όπως η γλυκόζη, το οξικό οξύ, η αιθανόλη, η λιγνινοκυτταρική βιομάζα, τα αστικά λύματα, τα απόβλητα ζυθοποιίας, τα απόβλητα επεξεργασίας αμύλου, και άλλα λύματα. Από τα πλέον διαδεδομένα υποστρώματα είναι η γλυκόζη η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στη παρασκευή συνθετικής τροφοδοσίας σε μελέτες όπου εξετάζονται πρωτότυπες διατάξεις και νέες συνθήκες λειτουργίας των MKK. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της γλυκόζης είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα από μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών, γεγονός που διευκολύνει τον εμπλουτισμό των MKK με βακτήρια. Ένα μειονέκτημα της γλυκόζης είναι ότι μπορεί να υποστηρίξει την ανάπτυξη μεθανογόνων βακτηρίων που καταναλώνουν υπόστρωμα χωρίς την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, μειώνοντας έτσι την απόδοση των MKK. (Pant D. 2010)

2.9.2. Αγωγιμότητα και Ιοντική Ισχύς

Η απόδοση μια Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την αγωγιμότητα και την ιοντική ισχύ των διαλυμάτων ανόδου και καθόδου, καθώς όσο μεγαλύτερες οι τιμές αυτών τόσο διευκολύνεται η μετακίνηση των πρωτονίων προς την άνοδο. Μέσω της αύξησης της αγωγιμότητας επιτυγχάνεται ο πολλαπλασιασμός της παραγόμενης πυκνότητας ρεύματος και τις ισχύος μιας ΜΚΚ. Η προσθήκη άλατος, αποτελεί έναν βασικό τρόπο αύξησης της ιοντικής ισχύς (ως ένα βαθμό καθώς μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς) στους θαλάμους ανόδου και καθόδου.

2.9.3. Θερμοκρασία

Η συνήθης θερμοκρασία λειτουργίας μιας ΜΚΚ είναι οι 25-35 °C .Οι περισσότερες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών καθώς αποτελούν τις θερμοκρασίες στις οποίες ευδοκιμούν οι μικροοργανισμοί. Μείωση της θερμοκρασίας από τους 30 στους 4 °C παρουσιάζει σχεδόν γραμμική μείωση της αποδιδόμενης ισχύς της κυψελίδας. (Chang S. 2011.) Όταν ο μικροβιακός πληθυσμός της κυψελίδας αποτελείται από θερμοφιλά βακτήρια, τότε η ΜΚΚ παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση σε θερμοκρασίας της τάξης των 50 °C και άνω. (Jong 2006)

2.9.4. pH

Τα περισσότερα ΜΚΚ λειτουργούν υπό συνθήκες ουδέτερου pH προκειμένου να βελτιστοποιείται η ανάπτυξη των ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων. Η εύρεση της βέλτιστης τιμής pH για την καλύτερη λειτουργία μίας διάταξης ΜΚΚ και η προσθήκη ρυθμιστικών διαλυμάτων στο ανοδικό και καθοδικό διάλυμα ώστε να διατηρείται σταθερό στην τιμή αυτή, είναι μία λύση που προτείνεται για τη βελτίωση της απόδοσης των ΜΚΚ (Τρεμούλη 2013) (Oliveira V.B. 2013).

2.9.5. Ειδική Επιφάνεια Ηλεκτροδίων

Ένα ακόμα βασικό χαρακτηριστικό που επηρεάζει την λειτουργία μιας MKK είναι η ειδική επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή τόσο ευνοϊκότερες οι συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών άρα επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ανάπτυξη και απόδοση του βιοφίλμ. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου μπορεί να επιτευχθεί μέσω της γεωμετρίας του, της αύξησης της τραχύτητάς του και του πορώδους του. (Nam 2010)

2.9.6. Εναλλακτικοί Αποδέκτες Ηλεκτρονίων

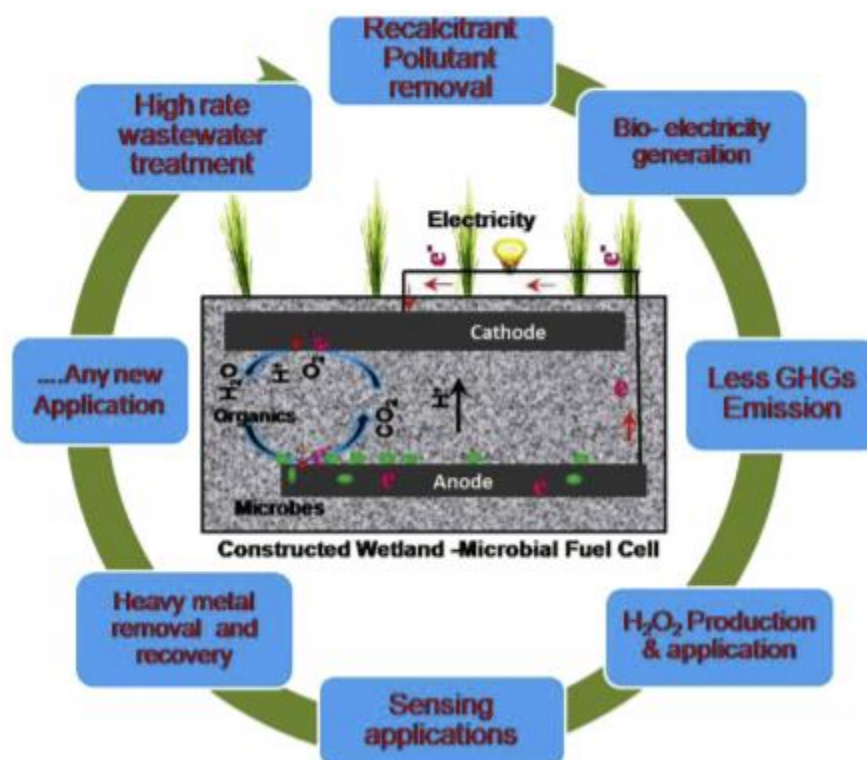
Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από ένα MKK παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από την κινητική της αντίδρασης αναγωγής στην κάθοδο. Αν και το οξυγόνο αποτελεί λόγω χαμηλού κόστους, αφθονίας και υψηλού δυναμικού αναγωγής καλό αποδέκτη ηλεκτρονίων, έχει το μειονέκτημα του χαμηλού ρυθμού αναγωγής στην επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων γραφίτη, καθώς και τον περιορισμό της διαλυτότητας του και του ενεργειακού κόστους παροχής του στο διάλυμα.

Τα μειονεκτήματα αυτά οδήγησαν στη διερεύνηση εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων για την εφαρμογή τους στα MKK. Κάποιοι από αυτούς είναι διάφορα μέταλλα, που είτε υπάρχουν σε ένα αστικό λύμα και είναι επιθυμητή η απομάκρυνσή τους, είτε άλατα μετάλλων που προστίθενται στ χώρο της καθόδου, όπως το σιδηροκυανιούχο κάλιο και το διχρωμικό κάλιο. Απαιτείται όμως περαιτέρω διερεύνηση όσον αφορά την κατάλληλη συγκέντρωση και τη σχέση κόστους – απόδοσης για κάθε ένα από αυτά. (Pandit 2011).

2.10. Εφαρμογές MKK

Η χρήση Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου δίνει την δυνατότητα της μετατροπής της χημικής ενέργειας που είναι αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς των συστατικών της βιομάζας απευθείας σε ηλεκτρική χρησιμοποιώντας τα βακτήρια ως καταλύτες. Συνεπώς μια MKK μπορεί ταυτόχρονα με την επεξεργασία των λυμάτων να παράξει και ηλεκτρική ενέργεια. Ταυτόχρονα όμως οι MKK μπορούν να εξυπηρετήσουν και άλλους σκοπούς όπως

την παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο της κυψελίδας (Μικροβιακή Κυψελίδα Ηλεκτρόλυσης). Επιπλέον η ανάκτηση βαρέων μετάλλων έχει επιτευχθεί με την χρήση ΜΚΚ ενώ με κατάλληλες τροποποιήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοαισθητήρες. Όλα τα παραπάνω συστήματα ομαδοποιούνται με την ονομασία ‘Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα’ (Bioelectrochemical Systems, BES), (Τρεμούλη 2013).



Σχήμα 10 Εφαρμογές και οφέλη της χρήσης ΜΚΚ (Pratiksha Srivastava 2019)

2.10.1. Επεξεργασία Λυμάτων

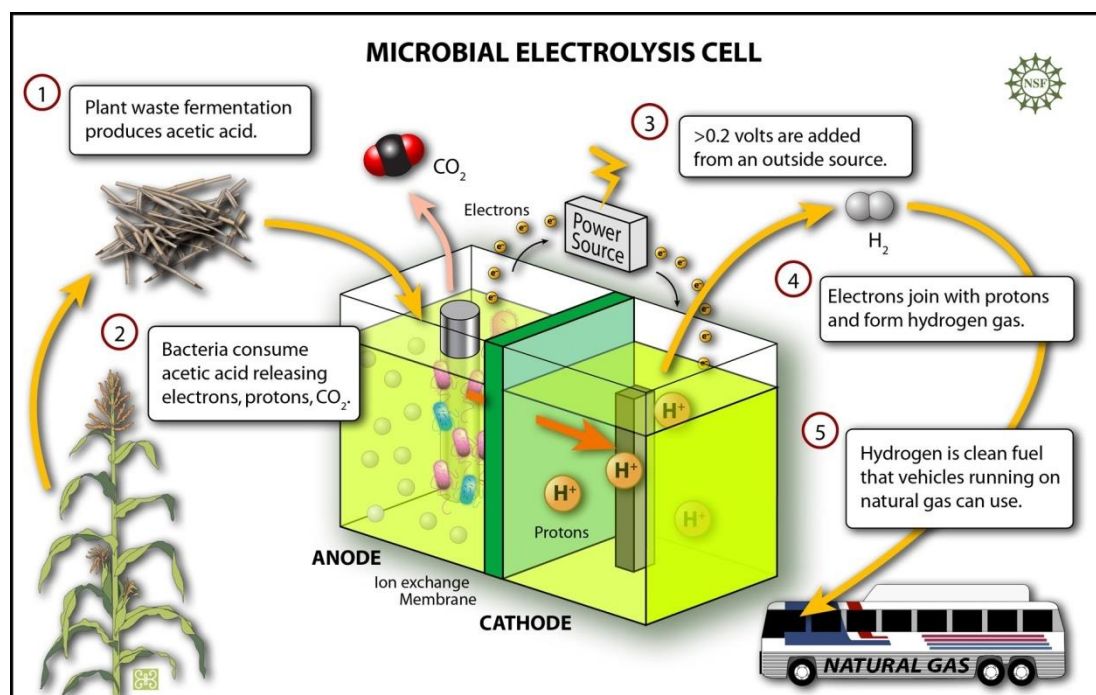
Η επεξεργασία λυμάτων αποτελεί την βασική λειτουργία των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου. Για τον σκοπό αυτό έχουν προταθεί και κατασκευαστεί ια πληθώρα από ΜΚΚ στις οποίες μελετώνται τόσο αστικά όσο και βιομηχανικά απόβλητα. Τα απόβλητα τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται προέρχονται από διάφορες βιομηχανίες όπως της επεξεργασίας πατάτας, από μύλους κασάβας, μύλους ρυζιού, ζυθοποιίας και γενικότερα επεξεργασίας τροφίμων. Μια διάταξη ΜΚΚ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις μονάδες επεξεργασίας αστικού λύματος είτε ως αυτόνομη μονάδα είτε ενσωματώνοντάς την στις ήδη υπάρχουσες διατάξεις του βιολογικού καθαρισμού.

2.10.2. Παραγωγή Ηλεκτρισμού

Τα ηλεκτροχημικά βακτήρια μέσω κατάλληλων μεταβολικών οδών έχουν την ικανότητα κατά την οξείδωση των μορίων του οργανικού υποστρώματος να παράγουν άμεσα ηλεκτρική ενέργεια. Αν και η παραγωγή ισχύος είναι περιορισμένη λόγω της χαμηλής ανάκτησης ηλεκτρονίων από τη βιομάζα είναι ικανή να χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτροδότηση συσκευών χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων (αισθητήρες χαμηλής ισχύος, λάμπες LED, ψηφιακά ρολόγια, ενδοσωματικά εμφυτεύματα). Στόχος της επιστημονικής κοινότητας είναι η αύξηση της παραγόμενης ισχύος των ΜΚΚ με χρήση πρωτοποριακών υλικών κατασκευής, αύξηση του μεγέθους και εύρεση πιο αποτελεσματικών υποστρωμάτων. (Ieropoulos I. et al. 2005) (Ieropoulos 2010)

2.10.3. Παραγωγή Υδρογόνου

Όπως έχει αναφερθεί τα πρωτόνια που απελευθερώνονται στην άνοδο μεταναστεύουν προς την κάθοδο όπου αντιδρούν με το οξυγόνο προς παραγωγή νερού. Η παραγωγή υδρογόνου από τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια τα οποία παράγονται από το μεταβολισμό των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων δεν είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή. Ωστόσο, με απλές τροποποιήσεις, δηλαδή επιβολή δυναμικού στο κύκλωμα και αύξηση του δυναμικού στο καθοδικό ηλεκτρόδιο μπορεί να ξεπεραστεί το θερμοδυναμικό πρόβλημα, με αποτέλεσμα τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο να αντιδρούν στην κάθοδο προς παραγωγή υδρογόνου. (Μικροβιακή Κυψελίδα ηλεκτρόλυσης.). Το υδρογόνο που παράγεται μπορεί να συλλεχθεί και να αποθηκευτεί για μελλοντική χρήση με αποτέλεσμα οι ΜΚΗ να αποτελούν μια ανανεώσιμη πηγή υδρογόνου για κάλυψη μελλοντικών αναγκών (Σχήμα 7) (Τρεμούλη 2013),



Σχήμα 11 Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας MKH για την παραγωγή και αξιοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμο για την κίνηση οχημάτων

2.10.4. Ανάκτηση Βαρέων Μετάλλων με MKK (Microbial fuel cells to recover heavy metals review)

Τα βαρέα μέταλλα έχουν πολύ σημαντικό ρόλο σε διάφορους τομείς τη βιομηχανίας. Ωστόσο επειδή αποτελούν και συστατικά των λυμάτων πολλών βιομηχανιών, προκύπτει ένα πολύ σοβαρό πρόβλημα στο περιβάλλον και στην δημόσια υγεία λόγω της υψηλής τοξικότητάς τους. Οι κλασσικές φυσικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι ανάκτησης αυτών των μετάλλων από τα λύματα των βιομηχανιών έχουν αποδειχθεί κοστοβόρες τόσο ως προς το οικονομικό κόστος όσο και προς το ενεργειακό. Επιπλέον έχει αποδειχθεί ότι οι μέθοδοι αυτοί δεν είναι αποτελεσματικές αν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι μεταξύ 1-100 mg/L. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι οι Μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μία αρκετά υποσχόμενη λύση στην ανάκτηση βαρέων μετάλλων από τα λύματα των βιομηχανιών χρησιμοποιώντας την ιδιότητα των ιόντων των μετάλλων να καταλύονται από βακτήρια, φύκη, ζυμομύκητες και μύκητες.

2.10.5. Βιοαισθητήρες

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

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν οι πειραματικές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της εργασίας. Θα παρουσιαστούν η οργανολογία οι αναλυτικές μέθοδοι και οι υπολογισμοί που έγιναν μετά την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

3.1. Οργανολογία- Αναλυτικές Μέθοδοι-Υπολογισμοί

3.1.1. Καταγραφή Δυναμικού

Η παρακολούθηση και καταγραφή των δυναμικών των κυψελίδων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια συστήματος ανάκτησης δεδομένων (Keysight LXI Data acquisition/Switch unit) με συχνότητα μέτρησης ανά 2 min. Οι τιμές αποθηκεύονταν και προβάλλονταν συνεχώς σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

3.1.2. Μέτρηση εξωτερικών Αντιστάσεων

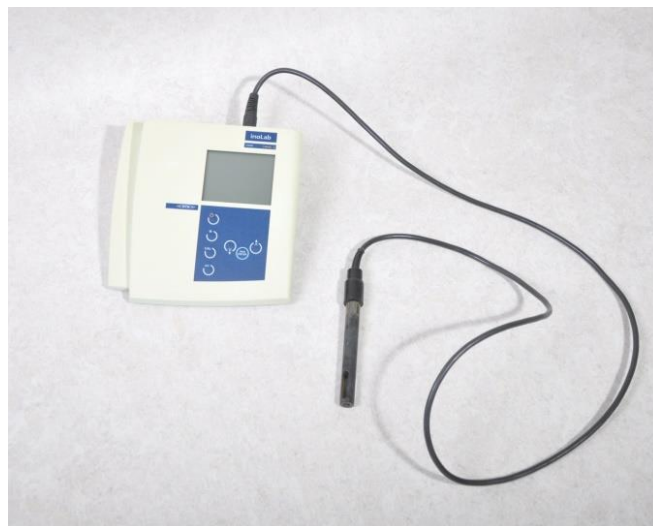
Οι εξωτερικές αντιστάσεις της MKK μετρούνταν με πολύμετρο ακριβείας (Mastech, MY 61)

3.1.3. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται με την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου, του ψηφιακού pH-μέτρου PHS-3D laboratory PH meter, μέσα σε δείγμα όγκου 5-10ml.

3.1.4. Μέτρηση Αγωγιμότητας

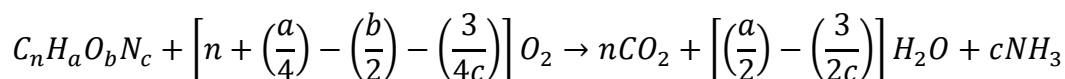
Η μέτρηση της αγωγιμότητας πραγματοποιείται με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου, του ψηφιακού αγωγιμόμετρου WTW Inolab conductivity meter Level 1 μέσα σε δείγμα όγκου 5-10 ml.



Εικόνα 2 .Ψηφιακό Αγωγιμόμετρο

3.1.5. Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

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



Η μέτρηση του COD χρησιμοποιείται ευρύτατα σε αναλύσεις του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα και συνιστάται για τον γρήγορο και ακριβή χαρακτηρισμό των αποβλήτων.

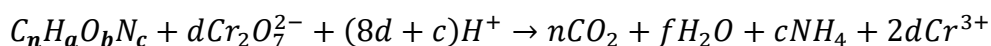
Το οξειδωτικό μέσο που προτιμάται συνήθως είναι το διχρωμικό κάλλιο ($K_2Cr_2O_7$) καθώς παρουσιάζει σε πολύ όξινες συνθήκες υψηλή οξειδωτική ικανότητα, εφαρμόζεται σε ευρεία ποικιλία δειγμάτων, και η πειραματική διαδικασία είναι σχετικά απλή.

Το ποσοστό της οξείδωσης των περισσοτέρων οργανικών ενώσεων φθάνει μέχρι 95 με 100% της θεωρητικής τιμής. Η πυριδίνη και οι συγγενείς με αυτή ενώσεις αντιστέκονται στην οξείδωση και οι πτητικές οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε ποσοστό που εξαρτάται από την έκταση της επαφής τους με το οξειδωτικό. Η αμμωνία - η οποία είτε περιέχεται στο απόβλητο, είτε ελευθερώνεται από το αζωτούχο οργανικό υλικό - οξειδώνεται μόνο παρουσία σημαντικής συγκέντρωσης ελεύθερων χλωριούχων ιόντων (Cl^-) (Τρεμούλη 2013).

Πειραματική μέθοδος μέτρησης COD με χρήση διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$)

Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος, γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση ($148^\circ C$) σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Το H_2SO_4 εξασφαλίζει το έντονα όξινο περιβάλλον, ενώ ως καταλύτης χρησιμοποιείται θειικός άργυρος (Ag_2SO_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

$$d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}, \quad f = \frac{a + 8d - 3c}{2}$$

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

- Μέθοδος ανοιχτής επαναρροής με τιτλοδότηση
- Μέθοδος κλειστής επαναρροής με τιτλοδότηση
- Μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής από τις προαναφερθείσες μεθόδους χρησιμοποιήθηκε αυτή της κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση όπως περιγράφεται αναλυτικά στο εγχειρίδιο ‘Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater’. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση(600nm) των ιόντων Cr^{3+} , τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $K_2Cr_2O_7$ και προφανώς όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Για τη φωτομέτρηση χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό φωτόμετρο τύπου HACH DR 600. Για να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλυτού COD, έγινε αναγωγή τη απορρόφησης σε συγκέντρωση με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης η οποία κατασκευαζόταν σε κάθε νέα παρτίδα διαλύματος διχρωμικού καλίου.

Αντιδραστήρια-Διαδικασία

Για την παρασκευή των δειγμάτων φωτομέτρησης χρησιμοποιήθηκαν :

A) Διάλυμα διχρωμικού καλίου το οποίο παρασκευάστηκε με 10.216 g $K_2Cr_2O_7$ ξηραμένου στους 103 °C, στο οποίο προστίθενται 500 ml απιονισμένο νερό, 167 ml πυκνό θειικό οξύ και 33.3 g $HgSO_4$. Το διάλυμα αφού διαλυθεί καλά και κρυσταλλώνεται στο 1L.

B) Καταλύτης θειικού οξέος: προστίθεται Ag_2SO_4 σε πυκνό H_2SO_4 σε αναλογία 5.5 g $Ag_2SO_4/kg H_2SO_4$. Αφήνεται για 1-2 ημέρες ώστε να διαλυθεί ο Ag_2SO_4 .

Εν συνεχεία για να παρασκευαστούν τα προς φωτομέτρηση δείγματα προστίθενται σε φιαλίδια, 2.8 ml από τον καταλύτη θειικού οξέος, 1.2 ml του διαλύματος διχρωμικού καλίου και στο τέλος αραιωμένο δείγμα από την άνοδο της MKK(συνήθως αραιώση 1:1 για δείγματα στο τέλος των κύκλων λειτουργίας και 1:20 στην αρχή αυτών) σε τελικό όγκο 2 ml. Έπειτα τα δείγματα θερμαίνονται σε φούρνο στους 148°C για 2h. Αφού κρυσταλλώνονται τα δείγματα ακολουθούσε φωτομέτρηση στα 600nm και η τιμή αναγόταν σε συγκέντρωση COD με βάση την εκάστοτε καμπύλη βαθμονόμησης.

3.1.6. Υπολογισμός απομάκρυνσης του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου(%COD Reduction)

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

$$\%COD\ Reduction = \frac{COD_{αρχή} - COD_{τέλος}}{COD_{αρχή}} * 100\%$$

Όπου: $COD_{αρχή}$: το COD του ανοδικού διαλύματος στην αρχή του κύκλου διαλείποντος έργου

$COD_{τέλος}$: το COD του ανοδικού διαλύματος στο τέλος του κύκλου διαλείποντος έργου.

3.1.7. Υπολογισμός Ισχύος

Η ισχύς συνήθως εκφράζεται ως προς ένα χαρακτηριστικό της MKK (όγκος του υγρού διαλύματος της ανόδου ή του ανοδικού θαλάμου, επιφάνεια ανοδικού ή καθοδικού ηλεκτροδίου κ.ά.) ώστε να γίνεται δυνατή η σύγκριση της παραγωγής ισχύος μεταξύ των διαφορετικών συστημάτων. Η επιλογή του χαρακτηριστικού εξαρτάται από τη χρήση της κυψελίδας, καθώς οι MKK δε βελτιστοποιούνται πάντα ως προς την παραγωγή ισχύος (Logan 2008).

Στην παρούσα μελέτη η ισχύς υπολογίστηκε είτε ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου. Ο υπολογισμός της πυκνότητας ισχύος P στηρίχτηκε στην παρακάτω εξίσωση

$$P = \frac{I * U_{cell}}{A}$$

Όπου I η ένταση του ρεύματος, U_{cell} το δυναμικό του κελιού και A η γεωμετρική επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου

3.1.8. Υπολογισμός απόδοσης Ηλεκτρικού Φορτίου (CE)

Ως απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ορίζεται ο λόγος του πραγματικού ποσού Coulombs που μεταφέρθηκε από το υπόστρωμα στην άνοδο, προς το μέγιστο δυνατό ποσό Coulombs που θα μεταφερόταν, αν όλο το υπόστρωμα που απομακρύνθηκε από το κελί χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή ρεύματος (Logan 2008). Το ποσό Coulombs που πραγματικά ανακτήθηκε από το υπόστρωμα υπολογίζεται με ολοκλήρωση της έντασης του ρεύματος (I) με το χρόνο, οπότε για ένα κελί που λειτουργεί σε μορφή διαλείποντος έργου, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για διάρκεια (t_b) ενός κύκλου, είναι:

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

όπου M το μοριακό βάρος του οξυγόνου (=32), F η σταθερά Faraday (=96,485 C/mol), b ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά mole οξυγόνου (=4), V ο όγκος του ανοδικού διαλύματος, ΔCOD το αρχικό μείον το τελικό COD του ανοδικού διαλύματος.

3.1.9. Πειράματα πόλωσης

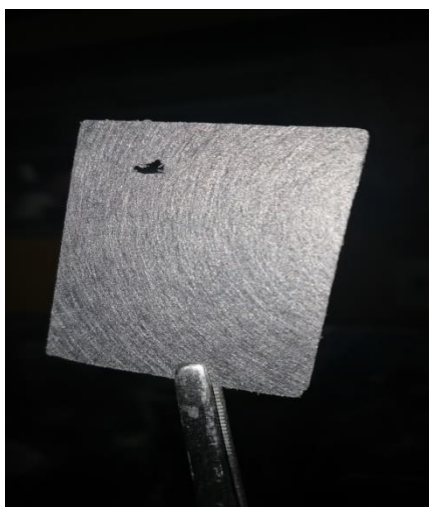
Τα πειράματα πόλωσης διεξήχθησαν με μεταβολή της εξωτερικής αντίστασης στο εύρος 0 έως 1 M Ω για τη MKK δύο. Παράλληλα γινόταν καταγραφή του αντίστοιχου δυναμικού και της έντασης ρεύματος όταν το κελί επανερχόταν σε ψεύδο-μόνιμη κατάσταση, και τα δεδομένα χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή των καμπυλών πόλωσης και της πυκνότητας ισχύος. Μετά το τέλος των πειραμάτων πόλωσης, η εξωτερική αντίσταση ρυθμιζόταν ξανά στα 100 Ω .

3.2. MKK δυο θαλάμων (τύπου H)

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της λειτουργίας της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (ΜΚΚ) δύο θαλάμων και κατά βάση η λειτουργία με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο με σκοπό την ανάκτηση του. Η λειτουργία της ΜΚΚ δύο θαλάμων για χωρίζεται σε τρεις βασικούς κύκλους : α) την λειτουργία για τον εγκλιματισμό της ΜΚΚ ,β) την λειτουργία της ΜΚΚ με δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο , γ) την λειτουργία με δέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο.

Η ΜΚΚ δύο θαλάμων αποτελείται από δύο κυλινδρικές γυάλινες φιάλες (Εικόνα 3), χωρητικότητας 310 ml, συνδεδεμένες μεταξύ τους με γυάλινο σωλήνα. Τα διαλύματα που περιέχουν οι δύο φιάλες και στα οποία είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια του κελιού, έρχονται σε ηλεκτρολυτική επαφή μέσω μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane - PEM) (Nafion[®] 117, DuPont), η οποία συγκρατείται με συνδετήρα στο μέσον του σωλήνα. Η PEM, με γεωμετρική επιφάνεια ίση με 3.77 cm². Πριν την τοποθέτησή της στη διάταξη, είχε υποστεί επεξεργασία με βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0.1M H₂O₂ στους 80 °C για 1 h, πλύση με απιονισμένο νερό, βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0.1M H₂SO₄ για μισή ώρα, πλύση με απιονισμένο νερό και φύλαξη σε αυτό μέχρι τη χρήση της. (Τρεμούλη 2013)

Και το ανοδικό ,και το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένα από χαρτί άνθρακα (10 κ.β.% αδιάβροχο, E-Tek), και οι διαστάσεις τους είναι 3.8 x 2.5 cm με αποτέλεσμα η συνολική γεωμετρική τους επιφάνεια να είναι $A = 2 \times 9.5 \text{ cm}^2 = 19\text{cm}^2$ (Εικόνα 1) Σύρματα πλατίνας 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.



Εικόνα 3. Κομμένο χαρτί άνθρακα το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο στην άνοδο και την κάθοδο της ΜΚΚ δύο θαλάμων

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του κάθε ηλεκτροδίου, δύο ηλεκτρόδια αναφοράς (Ag/AgCl) τοποθετήθηκαν σε κάθε θάλαμο. Ο υπολογισμός της πυκνότητας ρεύματος της κυψελίδας έγινε βάση της γεωμετρικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων (13.8 cm^2).

Στη σύνδεση του ανοδικού με το καθοδικό ηλεκτρόδιο παρεμβάλλεται κουτί αντιστάσεων (RS, No. 211-159) με εξωτερική φόρτιση 100Ω , εκτός κι αν αναφέρεται διαφορετικά. Το δυναμικό του κελιού μετρούνταν ανά 2 min με σύστημα ανάκτησης δεδομένων και καταγραφόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Οι δύο φιάλες που περιείχαν το ανοδικό και καθοδικό διάλυμα είναι τοποθετημένες επάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες ενώ η διάταξη βρίσκεται εντός θερμοστατικού θαλάμου, που διαθέτε θερμική αντίσταση και ανεμιστήρα για την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας στο χώρο. Η θερμοκρασία του θερμοστατικού θαλάμου ήταν ρυθμισμένη στους $30 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Το δοχείο της ανόδου είναι ερμητικά κλειστό με πώμα ώστε να διατηρούνται αναερόβιες συνθήκες στο ανοδικό διάλυμα. Το πώμα διαπερνούσαν δύο σωληνάκια διαμέτρου 0.5 cm , τα οποία εξυπηρετούσαν τη δειγματοληψία και το sparging στους χώρους της ανόδου και της καθόδου. Αντίθετα, στις περιπτώσεις που απαιτούνταν η επαφή του καθοδικού διαλύματος με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ατμοσφαιρικός αέρας διοχετευόταν στο δοχείο της καθόδου με τη βοήθεια αντλίας αέρα. Τέλος στην περίπτωση χρήσης εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων, η κάθοδος ήταν ερμητικά κλειστή ώστε να διατηρούνται οι αναερόβιες συνθήκες.



Εικόνα 4. Η MKK δύο θαλάμων που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα.

3.2.1. Εγκλιματισμός MKK (τύπου H)

Απαραίτητη διαδικασία για την λειτουργία της MKK δύο θαλάμων αποτελεί ο εγκλιματισμός του ηλεκτροδίου της ανόδου με ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια.. Κατά τον εγκλιματισμό του κελιού τα βακτήρια επικάθονται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και δυναμικά δημιουργούν το βιοφίλμ για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η δημιουργία του βιοφίλμ αποτελεί χρονοβόρα διαδικασία, καθώς σε εργαστηριακού μεγέθους MKK μπορεί να διαρκέσει από έναν έως δύο μήνες, ενώ σε πιλοτικού μεγέθους έως και τέσσερις μήνες. Ο εγκλιματισμός της MKK επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η σύσταση της αναερόβια ιλύς που χρησιμοποιείται , το υλικό του ανοδικού ηλεκτροδίου, η διαμόρφωση του κελιού και ο εμβολιασμός του κελιού. Ουσιαστικά η βελτιστοποίηση αυτών των παραγόντων μπορεί να μειώσει τον χρόνο εγκλιματισμού του κελιού (Ping Zhanga 2019).

Για τον εγκλιματισμό του ηλεκτροδίου της ανόδου με ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια , η άνοδος εμβολιαζόταν με αναερόβια ιλύ (10% κ.ό \approx 25 ml.) από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης.

Εκτός από την αναερόβια ιλύ, σε κάθε κύκλο εγκλιματισμού, εισήχθη στον ανοδικό θάλαμο ρυθμιστικό διάλυμα το οποίο περιείχε 0,048g KCl, 1,03g Na₂HPO₄*2H₂O, 1,44 g NaH₂PO₄*2H₂O, και 1,5g NaHCO₃ τα οποία αναδεύονταν σε 300 ml απιονισμένο νερό μέχρι την πλήρη ομογενοποίηση του διαλύματος στο οποίο εν συνεχεία προστίθενται 0.32 g γλυκόζης ώστε το ολικό COD του θρεπτικού μέσου να είναι 1 g/L. Πριν την εισαγωγή του διαλύματος στον ανοδικό θάλαμο προστίθενται από τρία διαλύματα ιχνοστοιχείων Α,Β,Γ, 2ml (\approx 1% κ.ο.) τα συστατικά των οποίων παρατίθενται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Τα συστατικά των τριών διαλυμάτων ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή της τροφοδοσίας (Τρεμούλη 2013)

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

Το ρυθμιστικό διάλυμα της καθόδου περιείχε μόνο τα φωσφορικά και το χλωριούχο νάτριο σε ίδιες συγκεντρώσεις με της ανόδου. Η εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών επιτεύχθηκε με παροχή αργού ως αδρανές αέριο (sparging) για 10 min μετά από κάθε τροφοδοσία.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν έξι κύκλοι εγκλιματισμού. Η μείωση μέχρι μηδενισμού του δυναμικού του προηγούμενου κύκλου σηματοδοτούσε την έναρξη του επόμενου. Στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου παραλαμβάνονταν δείγματα από το θάλαμο της ανόδου (=10ml) στα οποία στη συνέχεια γίνονταν μετρήσεις COD, pH και αγωγιμότητας. Ο εγκλιματισμός της MKK ολοκληρώθηκε όταν παρατηρήθηκε επαναληψιμότητα στις πειραματικές μετρήσεις (μετρήσεις COD και καταγραφή δυναμικού). Με βάση αυτήν την επαναληψιμότητα στις μετρήσεις οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το βιοφίλμ (Εικόνα 4) έχει αναπτυχθεί επιτυχώς επάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και άρα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε της MKK δυο θαλάμων για τα επόμενα πειράματα.



Εικόνα 5. Ανεπτυγμένο βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο ανόδου.

3.2.2. Λειτουργία με δέκτη Ηλεκτρονίων το Οξυγόνο (O_2)

Το δεύτερο στάδιο των πειραμάτων αφορούσε την λειτουργία της ΜΚΚ δύο θαλάμων με δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Τα διαλύματα ανόδου και καθόδου ήταν ίδια σε σχέση με τα διαλύματα που αναφέρθηκαν στην διαδικασία του εγκλιματισμού καθώς και η αρχική συγκέντρωση COD στην άνοδο (γλυκόζη). Η μοναδική διαφορά ήταν ότι στη φιάλη της καθόδου, όπου η παρουσία του οξυγόνου ήταν επιθυμητή, διοχετευόταν συνεχώς με τη βοήθεια αντλίας, οξυγόνο, από σωληνάκι διαμέτρου 0,5cm που διαπερνούσε το πώμα της φιάλης, ενώ στη φιάλη της ανόδου όπου είχαμε ήδη ανεπτυγμένο βιοφίλμ δεν προστίθετο ενεργός ιλύς. Η καταγραφή του δυναμικού γινόταν ανά δύο λεπτά ενώ σε κάποιους από τους κύκλους που έγιναν με αποδέκτη το οξυγόνο διεξήχθησαν πειράματα πόλωσης.

3.2.3. Λειτουργία με δέκτη Ηλεκτρονίων τον Άργυρο (Ag)

Κατά το τρίτο στάδιο πειραμάτων η MKK δύο θαλάμων λειτούργησε με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο στην καθοδική φιάλη. Για την προετοιμασία των πειραμάτων, στην ανοδική φιάλη τοποθετήθηκε το ίδιο διάλυμα με αυτό της λειτουργίας με δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Στην καθοδική φιάλη δημιουργήθηκε διάλυμα στο οποίο προστέθηκαν σε 300ml απιονισμένο νερό, 7.24 g NaClO_4 και διαλυτοποιήθηκαν με ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Στη συνέχεια για να επιτευχθεί αρχική συγκέντρωση 50 ppm αργύρου προστέθηκαν 0.023 g νιτρικού Αργύρου (AgNO_3) σε τελικό όγκο 300 ml. Στη συνέχεια, και αφού και οι δύο θάλαμοι δέχτηκαν παροχή αργού (Ar) ως αδρανές αέριο (sparging) ώστε να επιτευχθούν αναερόβιες συνθήκες τοποθετήθηκαν επάνω στους μεταλλικούς αναδευτήρες για να έχουμε συνεχή ανάδευση. Στους πρώτους κύκλους λειτουργίας γινόταν δειγματοληψία από τον καθοδικό θάλαμο ανά 1h ώστε να προσδιοριστεί η ανάκτηση του αργύρου για τις πρώτες 6 ώρες λειτουργίας του συστήματος καθώς και μέτρηση pH και αγωγιμότητας του διαλύματος της καθόδου στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου. Για τον ανοδικό θάλαμο γινόταν επίσης στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου μέτρηση pH και αγωγιμότητας αλλά επίσης και μέτρηση του COD. Διενεργήθηκαν 13 κύκλοι με τα διαλύματα ανόδου και καθόδου που αναφέρθηκαν για την μελέτη ανάκτησης του αργύρου.

Στην συνέχεια μελετήθηκε η λειτουργία του καθοδικού θαλάμου σε συνθήκες χαμηλού pH (≈ 2). Για να επιτευχθεί το χαμηλό pH παρασκευάστηκαν ακριβώς τα ίδια διαλύματα που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, και έπειτα με τη βοήθεια ψηφιακού pH-μέτρου προστέθηκε στάγδην διάλυμα HNO_3 0.1M ($\approx 10\text{ml}$) μέχρι να καταγραφεί pH=2. Έγιναν συχνές δειγματοληψίες από τον θάλαμο καθόδου για τις πρώτες 6 h και μέτρηση τελικού και αρχικού pH και αγωγιμότητας. Επίσης έγιναν μετρήσεις COD από τον ανοδικό θάλαμο στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου. Διενεργήθηκαν συνολικά 8 κύκλοι λειτουργίας σε συνθήκες χαμηλού pH της καθόδου.

Επιπλέον διενεργήθηκαν 4 κύκλοι λειτουργίας με προσθήκη στην κάθοδο αντί για υπερχλωριώδες νάτριο (NaClO_4), χλωριούχο κάλιο KCl. Το KCl προστέθηκε στο διάλυμα απιονισμένου νερού και αργύρου (50ppm) με εμβαπτισμένο το ψηφιακό αγωγιμόμετρο μέχρις ότου η αγωγιμότητα του διαλύματος να σταθεροποιηθεί περίπου στα 18mS/cm. Τα πειράματα αυτά έγιναν ώστε να μελετηθεί η επίδραση του KCl στο σύστημα καθώς αποτελεί ένα πολύ πιο φθινό άλας σε σχέση με το NaClO_4 .

Τέλος διενεργήθηκαν δύο κύκλοι λειτουργίας με προσθήκη στην κάθοδο μόνο απιονισμένου νερού και νιτρικού αργύρου (50ppm), ώστε να μελετηθούν οι επιδράσεις αυτού του διαλύματος στο σύστημα, χωρίς παράγοντα αύξησης της αγωγιμότητας.

Σε αυτούς τους κύκλους πειραμάτων ζητούμενο αποτελούσε η ανάκτηση του αργύρου και κατά πόσο η ποσότητα του αργύρου η οποία αρχικά τοποθετήθηκε στο διάλυμα ανακτήθηκε και κατακάθισε επάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Για αυτό το λόγο από τα ηλεκτρόδια της καθόδου ελήφθησαν ηλεκτρονικές μικρογραφίες με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Επίσης τα δείγματα τα οποία λαμβάνονταν κατά την διάρκεια των κύκλων, καθώς επίσης στην αρχή και το τέλος αυτών, διηθούνται και αραιώνονται σε όγκους 50 και 100ml ώστε να τους γίνει ανάλυση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό του αργύρου στο διάλυμα της καθόδου.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν και θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα της λειτουργίας της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου δύο θαλάμων. Όπως αναφέρθηκε και στο Πειραματικό Μέρος τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν σε τρεις βασικές ενότητες.

- Εγκλιματισμός βιοφίλμ ανόδου στην ΜΚΚ δύο θαλάμων
- Λειτουργία ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων στην κάθοδο το Οξυγόνο
- Λειτουργία ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων στην κάθοδο τον Άργυρο

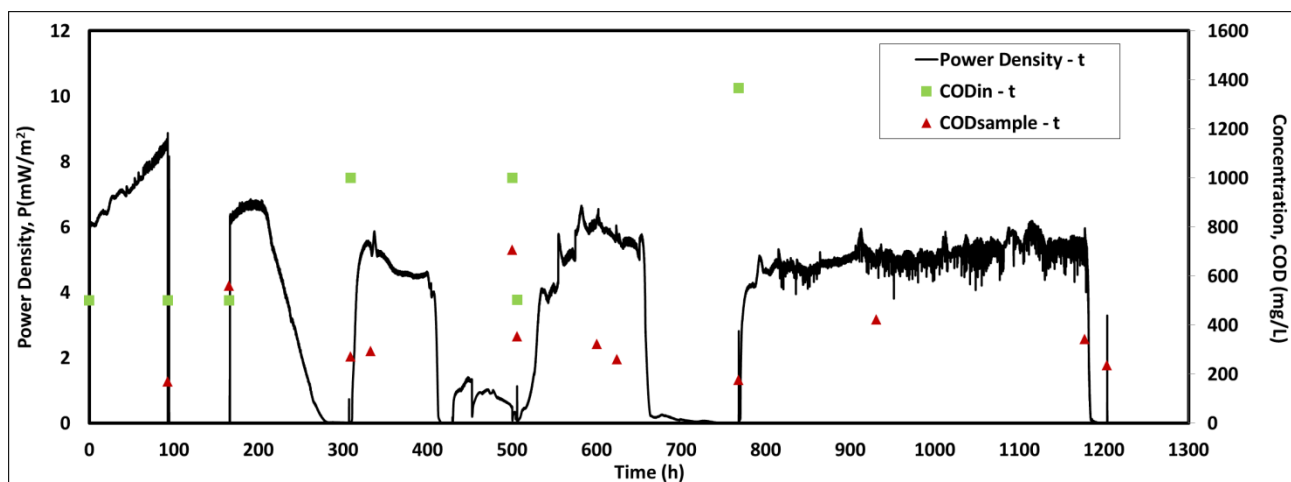
Κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας θα παρουσιαστούν επιπλέον τα αποτελέσματα για την λειτουργία της καθόδου με χαμηλό pH(=2), με προσθήκη KCl για την αύξηση της αγωγιμότητας και με προσθήκη μόνο Αργύρου και Νερού στην κάθοδο

Στα διαγράμματα που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια ως In αναφέρονται οι αρχικές συνθήκες στην λειτουργία κάθε κύκλου ενώ ως Out συνθήκες στο τέλος ή κατά την διάρκεια του κύκλου λειτουργίας.

4.1. Εγκλιματισμός βιοφίλμ ανόδου στην ΜΚΚ δύο θαλάμων

Ο εγκλιματισμός της ΜΚΚ διήρκησε 1200 ώρες και συνολικά πραγματοποιήθηκαν 7 κύκλοι λειτουργίας. Τα πειράματα διενεργούνται μέχρι να παρατηρηθεί επαναληψιμότητα στις μετρήσεις του δυναμικού και στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σε κάθε κύκλο λειτουργίας. Κατά την έναρξη κάθε κύκλου τροφοδοτείται η κυψελίδα ώστε να ξεκινήσει η έναρξη του επόμενου κύκλου. Σε κάθε κύκλο παρατηρείται αύξηση του δυναμικού μέχρι ένα μέγιστο σημείο και στη συνέχεια ελαττώνεται μέχρι μηδενισμού, σημείο το οποίο καταδεικνύει ότι έχει καταναλωθεί το υπόστρωμα στην άνοδο και απαιτείται εκ νέου τροφοδοσία της κυψελίδας. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η γλυκόζη σε όλους τους κύκλους, με συγκέντρωση οργανικού φορτίου στους τρεις πρώτους κύκλους 500 mg COD/L

και 1000 mg COD/L στους υπόλοιπους. Με το περάς κάθε κύκλου οι μετρήσεις COD μηδενίζονται. Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα και πίνακες λειτουργίας της κυψελίδας με σκοπό την επίτευξη εγκλιματισμού του βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.



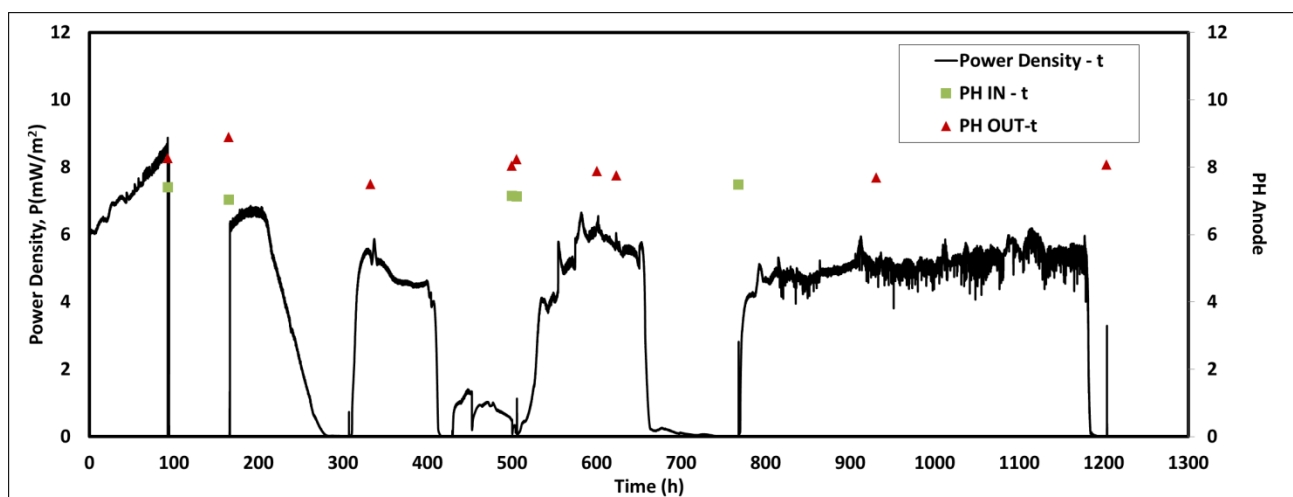
Διάγραμμα 1. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK κατά την περίοδο του εγκλιματισμού

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1 πραγματοποιήθηκαν 6 κύκλοι λειτουργίας. Σε όλους τους κύκλους παρατηρήθηκε αύξηση του δυναμικού ενώ όπως παρατηρείται από τα δείγματα για την μέτρηση του COD (κόκκινα τρίγωνα στο διάγραμμα) ένα μέρος του οργανικού φορτίου παράμενε στην κυψελίδα χωρίς να καταναλωθεί. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα ο τελευταίος κύκλος λειτουργίας διήρκησε τον περισσότερο χρόνο καθώς μετρήθηκε σταθερό δυναμικό ($\approx 5 \text{ mW/m}^2$) για περίπου 400 ώρες λειτουργίας, δείγμα ότι έχει επιτευχθεί ο εγκλιματισμός του βιοφίλμ στην άνοδο του κελιού. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται το ποσοστό απομάκρυνσης του COD και η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου για τους κύκλους λειτουργίας του εγκλιματισμού της κυψελίδας

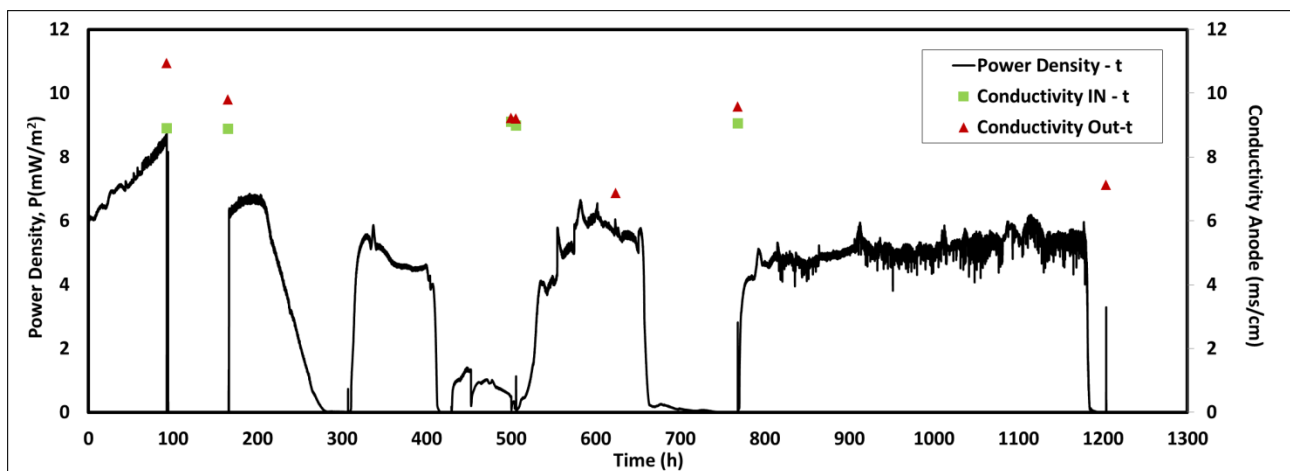
Πίνακας 3 .Χαρακτηριστικά απόδοσης της MKK δύο θαλάμων σε συνθήκες εγκλιματισμού του βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο ανόδου

| | 1ος Κύκλος | 2ος Κύκλος | 3ος Κύκλος | 4ος Κύκλος | 5ος Κύκλος | 6ος Κύκλος |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Διάρκεια | 92,86 | 72,3 | 143,76 | 191,33 | 267,86 | 435,7 |
| COD in (mg/L) | 500 | 500 | 500 | 1000 | 1000 | 1367,642 |
| COD out (mg/L) | 169,627 | 361,3612 | 271,262 | 706,4108 | 176,4262 | 235,3526 |
| ΔCOD(mg/L) | 330,373 | 138,64 | 228,738 | 293,5892 | 823,5738 | 1132,2894 |
| Δcod (%) | 66,07% | 27,73% | 45,75% | 29,36% | 82,36% | 82,79% |
| CE | 0,1034 | 0,00009 | 0,1334 | 0,1327 | 0,0584 | 0,1038 |
| CE% | 10,34 | 0,009 | 13,34 | 13,27 | 5,84 | 10,38 |

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 3 τα αποτελέσματα μεταξύ των κύκλων για τον εγκλιματισμό της MKK δύο θαλάμων δεν είναι και σταθερά. καθώς στους τέσσερις πρώτους κύκλους λειτουργίας το ποσοστό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου δεν είναι ικανοποιητικό. Όμως στους δύο τελευταίους κύκλους έχουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα της τάξεως του 82% απομάκρυνσης οργανικού φορτίου. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το βιοφίλμ έχει αναπτυχθεί στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.

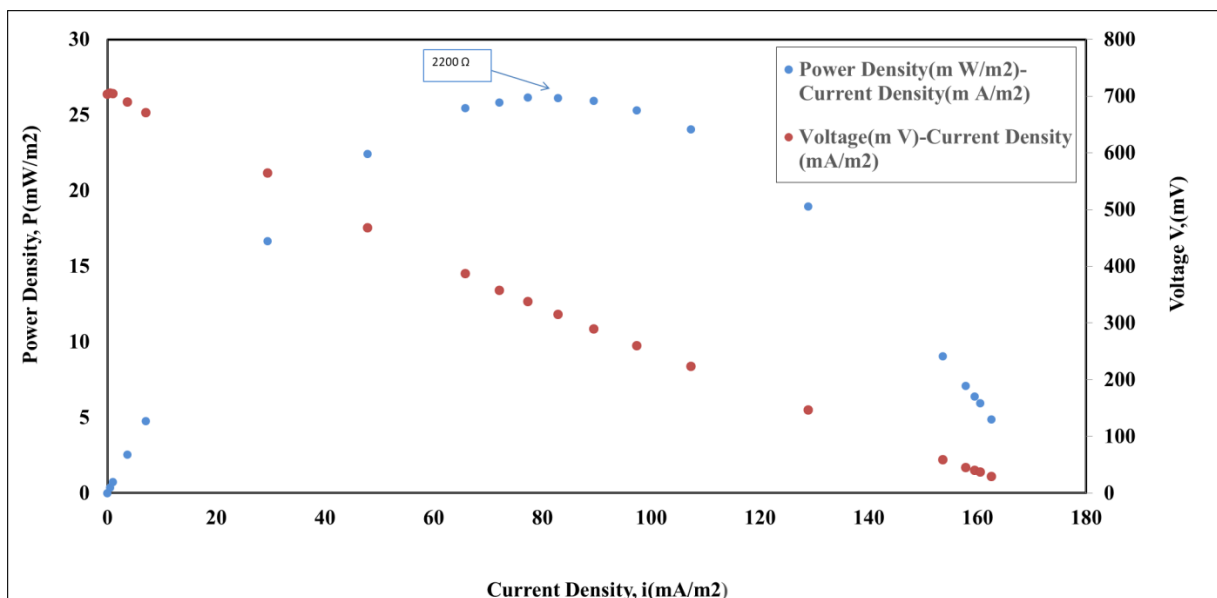


Διάγραμμα 2. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και το αρχικό και τελικό pH της ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας, κατά την περίοδο του εγκλιματισμού.



Διάγραμμα 3. . Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η αρχική και τελική αγωγιμότητα της ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας, κατά την περίοδο του εγκλιματισμού

Στα διαγράμματα 2 και 3 παρουσιάζεται η πυκνότητα ισχύος, το pH και η αγωγιμότητα της ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK. Παρατηρείται ότι το pH της ανόδου διατηρείται σταθερό, περίπου 7,5-8, από την αρχή έως το πέρας των κύκλων λειτουργίας ενώ η αγωγιμότητα της ανόδου παρέμεινε σταθερή, περίπου στα 9-10 mS/cm, κατά τη διάρκεια των κύκλων .

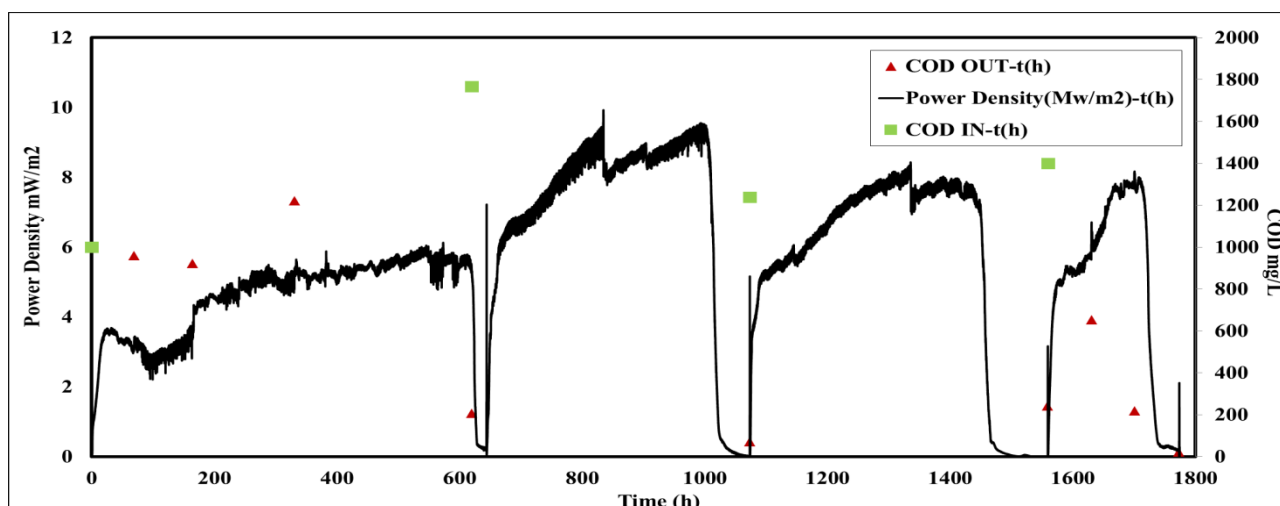


Διάγραμμα 4 Καμπύλη πόλωσης MKK δύο θαλάμων κατά την περίοδο εγκλιματισμού της κυψελίδας.

Στο διάγραμμα 4 παρουσιάζεται η καμπύλη πόλωσης η οποία κατασκευάστηκε όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.3.4 (Πειράματα Πόλωσης) .Παρατηρούμε η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ($25,81 \text{ mW/m}^2$) της MKK καταγράφεται όταν εφαρμόζεται εξωτερική αντίσταση με τιμή 2200Ω . Αυτό καταδεικνύει ότι η εσωτερική αντίσταση του συστήματος είναι 2200Ω . Με την εφαρμογή άπειρης εξωτερικής αντίστασης η πυκνότητα ισχύος και η ένταση του ρεύματος μηδενίζονται, ενώ με την εφαρμογή μηδενικής εξωτερικής αντίστασης έχουμε την μέγιστη τιμή της έντασης του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας η οποία είναι $162,63 \text{ mA/m}^2$. Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 2.6 (Ηλεκτροχημικές απώλειες) παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα κοντά στην μέγιστη πυκνότητα ρεύματος (160mA/m^2) παρατηρούμε ότι έχουμε υπέρταση συγκέντρωσης στο σύστημα . ενώ σε όλο το υπόλοιπο κομμάτι παρατηρούνται ωμικές απώλειες.

4.2. Λειτουργία MKK δύο θαλάμων με δέκτη ηλεκτρονίων το Οξυγόνο(O_2)

Τα πειράματα της λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων το Οξυγόνο στην κάθοδο διήρκησαν συνολικά 1800 ώρες και πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 κύκλοι λειτουργίας. Όπως και κατά τον εγκλιματισμό κάθε κύκλος ξεκίναγε με τροφοδοσία της κυψελίδας με νέα διαλύματα, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.3.2. Με την έναρξη κάθε κύκλου παρατηρείται αύξηση του δυναμικού και διατήρηση του μέχρι την κατανάλωση το οργανικού φορτίου από του μικροοργανισμούς σημείο στο οποίο παρατηρούνταν μείωση του δυναμικού μέχρι μηδενισμού του. Αυτό αποτελούσε και το σημείο έναρξης του επόμενου κύκλου με νέα τροφοδοσία. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα λειτουργίας της MKK.



Διάγραμμα 5. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο.

Στο διάγραμμα 4 παρουσιάζονται οι τέσσερις κύκλοι λειτουργίας της MKK με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο στην άνοδο. Όπως παρατηρείται κατά τον πρώτο κύκλο λειτουργίας ή μέγιστη τιμή πυκνότητας ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου ήταν τα 6 mW/m^2 , στον δεύτερο κύκλο ήταν τα 10 mW/m^2 , ενώ στον τρίτο και τον τέταρτο κύκλο ήταν τα 8 mW/m^2 . Όπως φαίνεται χρειάστηκαν περίπου 800 ώρες για να πιάσει η κυψελίδα το μέγιστο δυναμικό της. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι υπολογισμοί του οργανικού φορτίου που πραγματοποιήθηκαν κατά τους 4 κύκλους αλλά και η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου.

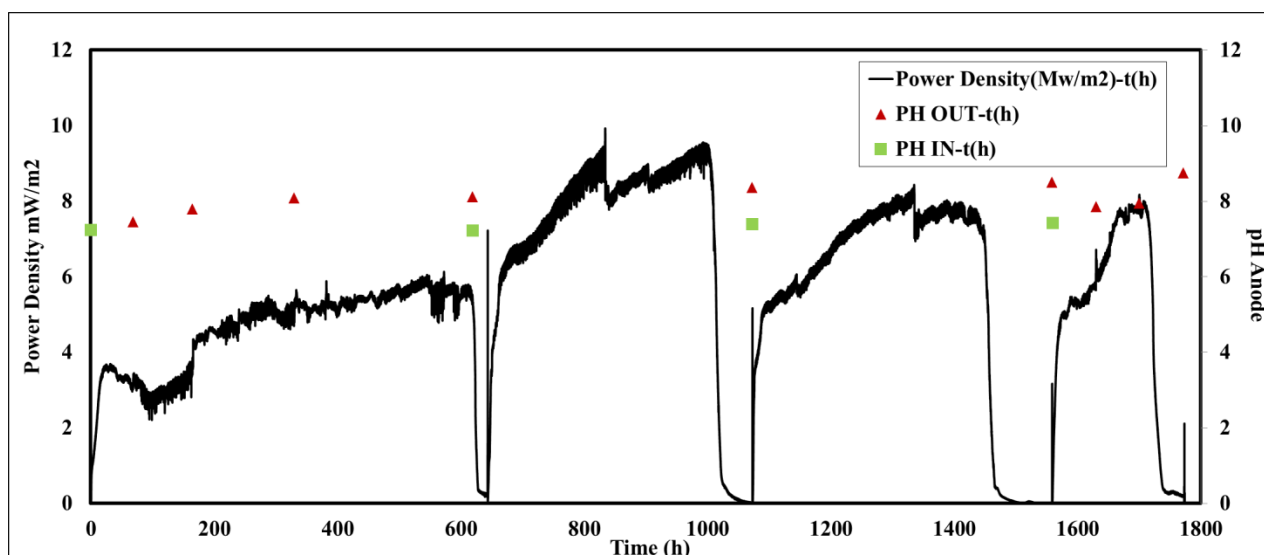
Πίνακας 4 Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Παρουσιάζεται η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ($\Delta \text{cod}\%$) και η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου (CE).

| | 1ος Κύκλος | 2ος Κύκλος | 3ος Κύκλος | 4ος Κύκλος |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Διάρκεια t,(h) | 619,63 | 453,46 | 485,86 | 215 |
| COD in (mg/L) | 1000 | 1766,17 | 1238,6 | 1399,55 |
| COD out (mg/L) | 207,3184 | 70,8726 | 243 | 22,5212 |
| ΔCOD (mg/L) | 792,68 | 1695,2 | 995,6 | 1377,03 |
| Δcod (%) | 79,27% | 95,99% | 80,38% | 98,39% |
| CE% | 22,92% | 8,83% | 14,22% | 4,42% |

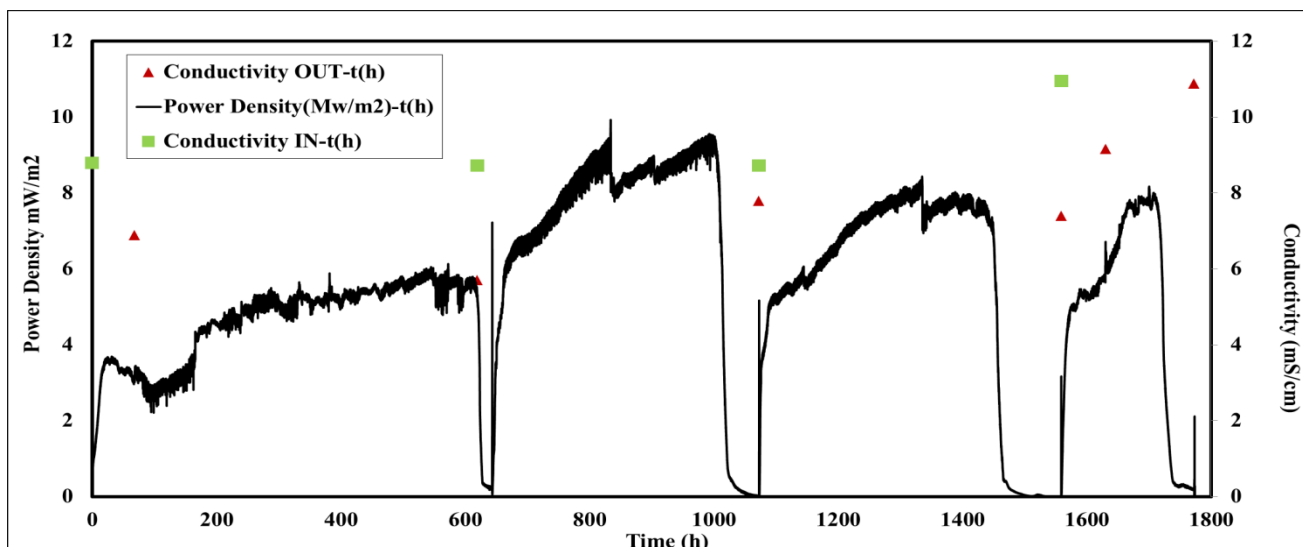
Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου και απόδοσης του ηλεκτρικού φορτίου. Παρατηρούμε ότι η στους κύκλους δύο και τέσσερα

η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου είναι σχεδόν απόλυτη καθώς φθάνει στο 95,9% και στο 98,39%. Στους κύκλους ένα και δύο έχουμε ικανοποιητική απομάκρυνση οργανικού φορτίου. Αντίστοιχα η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου είναι σχετικά υψηλή λόγω των αρκετών ωρών λειτουργίας των δύο αυτών κύκλων.

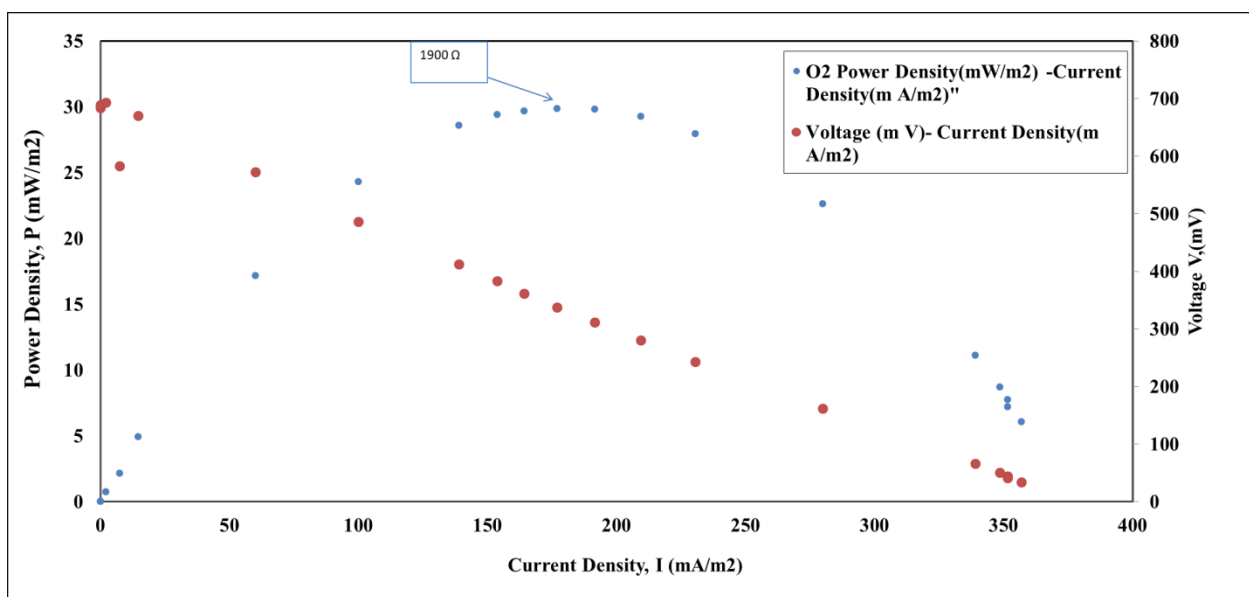
Στα διαγράμματα 6 και 7 παρουσιάζονται οι τιμές pH και αγωγιμότητας αντίστοιχα, για τους τέσσερις κύκλους λειτουργίας της MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Το αρχικό pH κάθε κύκλου κατά μέσο όρο ήταν 7,23 ενώ το τελικό 8,09, συνεπώς υπήρξε μια μικρή αύξηση του pH της ανόδου. Η αρχική αγωγιμότητα κάθε κύκλου μετρήθηκε κατά μέσο όρο 9,295 mS/cm ενώ η τελική 7,97 mS/cm, συνεπώς υπήρξε αύξηση της αγωγιμότητας κατά την λειτουργία των τεσσάρων κύκλων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου στους τέσσερις κύκλους λειτουργίας έχει μέσο όρο 12,75%.



Διάγραμμα 6. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και το pH εισόδου και εξόδου κάθε κύκλου λειτουργίας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο.



Διάγραμμα 7. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η αγωγιμότητα εισόδου και εξόδου κάθε κύκλου λειτουργίας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο.



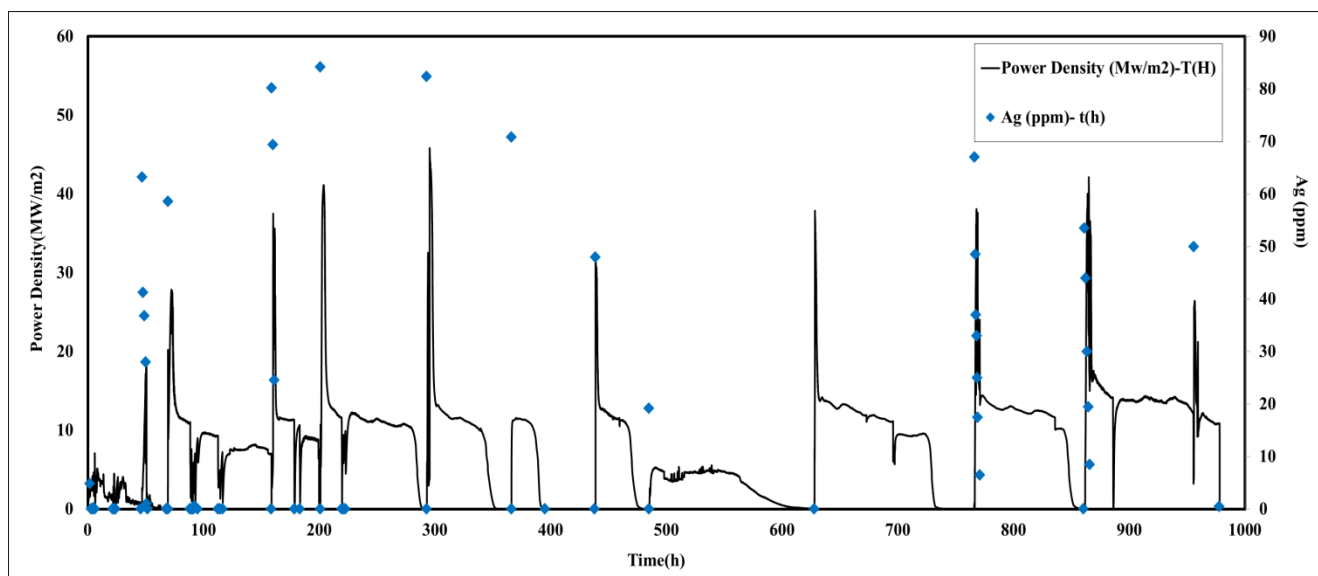
Διάγραμμα 8. Καμπύλη πόλωσης MKK δύο θαλάμων κατά την λειτουργία με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο στην κάθοδο.

Στο διάγραμμα 8 παρουσιάζεται η καμπύλη πόλωσης η οποία κατασκευάστηκε όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.3.4 (Πειράματα Πόλωσης). Παρατηρούμε η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ($29,85 \text{ mW/m}^2$) της MKK καταγράφεται όταν εφαρμόζεται εξωτερική αντίσταση με τιμή 1900Ω . Αυτό καταδεικνύει ότι η εσωτερική αντίσταση του συστήματος σύμφωνα με τα νόμο Jacobi είναι 1900Ω . Με την εφαρμογή άπειρης εξωτερικής αντίστασης η πυκνότητα ισχύος και η ένταση του ρεύματος μηδενίζονται, ενώ με την εφαρμογή μηδενικής εξωτερικής

αντίστασης έχουμε την μέγιστη τιμή της έντασης του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας η οποία είναι 356 mA/m^2 . Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 2.6 (Ηλεκτροχημικές απώλειες) στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι η καμπύλη πυκνότητας ισχύος συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος είναι γραμμική και συνεπώς έχουμε ωμικές απώλειες. Επιπλέον φαίνεται από το διάγραμμα 8 ότι το σύστημα λειτουργεί καλύτερα με μικρότερη εσωτερική αντίσταση.

4.3. Λειτουργία MKK δύο θαλάμων με δέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο (Ag).

Η λειτουργία της MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο διήρκησε συνολικά 978 ώρες. Έτρεξαν δεκατρείς κύκλοι λειτουργίας της κυψελίδας. Σκοπός της τροφοδοσίας του καθοδικού διαλύματος με άργυρο ήταν η ανάκτηση του μέσω της εναπόθεσής του στο ηλεκτρόδιο της καθόδου ή η καταβύθισή του στο διάλυμα της καθόδου. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα πυκνότητας ισχύος και ποσότητας αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας για τους δεκατρείς κύκλους.



Διάγραμμα 9. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η ποσότητα του αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο.

Στο διάγραμμα 9 έχουν σχεδιαστεί η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η ποσότητα του αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας κατά τους 13 κύκλους

λειτουργίας η οποία μετρήθηκε με τη μέθοδο AAS. Παρατηρούμε ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν μεταξύ 35-45 mW/m² για όλους τους κύκλους λειτουργίας, ενώ όπως φαίνεται η μέγιστη πυκνότητα ισχύος επιτεύχθηκε μέχρι και την ολική κατανάλωση του αργύρου. Στην συνέχεια διατήρησε μία σχετικά σταθερή τιμή (πλατό) μέχρι και τον μηδενισμό της. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα στους κύκλους δύο, τέσσερα, έντεκα και δώδεκα, όπου έγιναν δειγματοληψίες ανά μια ώρα λειτουργίας για τις πρώτες έξι ώρες, υπήρξε μείωση της ποσότητας του αργύρου μέχρι και τον μηδενισμό, δηλαδή την μη ανίχνευση του στα δείγματα από το φασματόμετρο AAS. Στους υπόλοιπους κύκλους, όπου τα δείγματα για κάθε κύκλο ήταν αρχικό και τελικό παρατηρήθηκε ότι η αρχική ποσότητα του αργύρου μηδενίστηκε με το πέρας του κύκλου λειτουργίας. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι ποσότητες αργύρου για τους τέσσερις κύκλους λειτουργίας που έγιναν δειγματοληψίες. Στους κύκλους δύο, τέσσερα και δώδεκα οι δειγματοληψίες έγιναν ανά μία ώρα ενώ στον εντέκατο κύκλο ανά μισή.

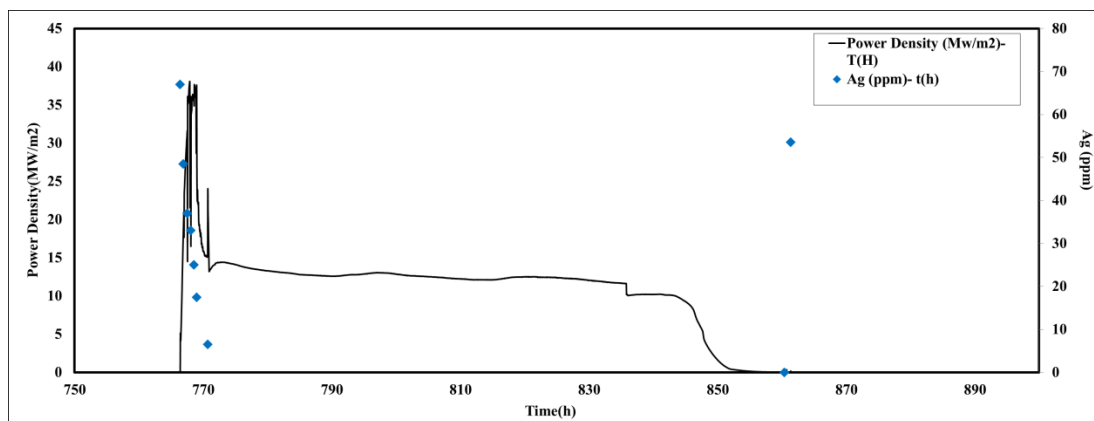
Πίνακας 5 Ποσότητες αργύρου κατά την διάρκεια των κύκλων λειτουργίας 2,3 και 12.

| Time (min) | 2^{ος} Κύκλος Ag(ppm) | 3^{ος} Κύκλος Ag(ppm) | 12^{ος} Κύκλος Ag(ppm) |
|-------------------|--|--|---|
| 0 | 63,2 | 80,2 | 53,5 |
| 60 | 41,2 | 69,4 | 44 |
| 120 | 36,8 | 24,5 | 30 |
| 180 | 28 | 0 | 19,5 |
| 240 | 1 | 0 | 2,5 |
| 300 | 0 | 0 | 0 |
| 360 | 0 | 0 | 0 |
| Τέλος | 0 | 0 | 0 |

Πίνακας 6 Ποσότητες αργύρου κατά τη διάρκεια του κύκλου 11.

| Time (min) | 11^{ος} Κύκλος Ag(ppm) |
|-------------------|---|
| 0 | 67 |
| 30 | 48,5 |
| 60 | 37 |
| 120 | 33 |
| 150 | 25 |
| 180 | 17,5 |
| 210 | 6,5 |
| 240 | 0 |
| Τέλος | 0 |

Στο διάγραμμα 10 παρουσιάζεται ο 11^{ος} κύκλος λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο. Παρατηρούμε ότι όσο υπάρχει άργυρος μέσα στο καθοδικό διάλυμα έχουμε την μέγιστη πυκνότητα ισχύος ενώ στην συνέχεια παρατηρείται το πλατό το οποίο αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Αυτό συμβαίνει καθώς κατά τις πρώτες 6 ώρες του κύκλου λειτουργίας γίνεται η επικάλυψη του αργύρου στο καθοδικό ηλεκτρόδιο.



Διάγραμμα 10. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η ποσότητα του αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK για τον 11^ο κύκλο λειτουργίας με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο.

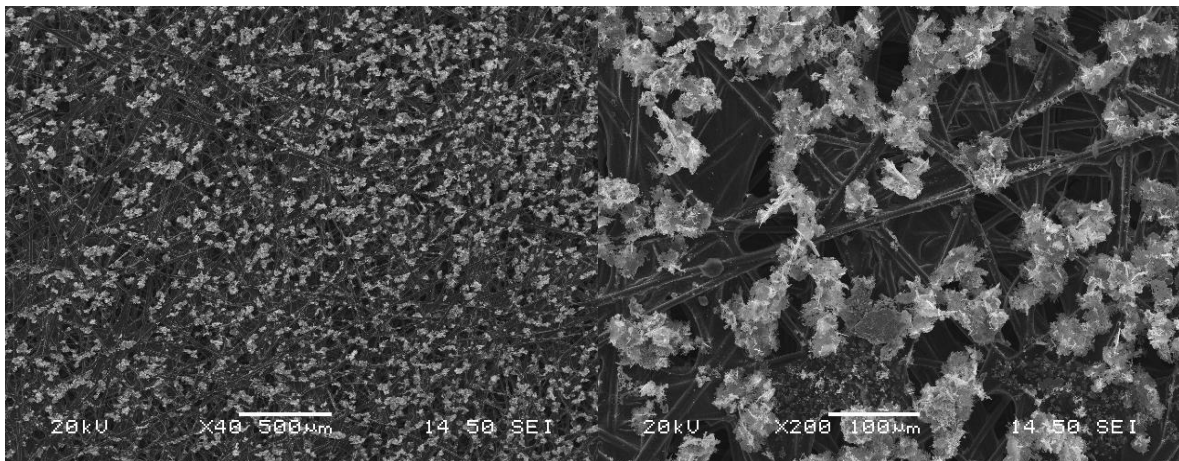
Τα ηλεκτρόδια τα οποία ελήφθησαν κατά την διάρκεια του δεύτερου, του τρίτου και του τέταρτου κύκλου λειτουργίας της MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο με σκοπό την ανάκτηση του (με την επικάλυψη του αργύρου επάνω στο καθοδικό ηλεκτρόδιο) αναλύθηκαν με την μέθοδο του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών Χ(SEM-EDAX). Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για τον κάθε κύκλο. Στις εικόνες από το SEM με κόκκινο τρίγωνο υποδεικνύονται τα σημεία στα οποία έχει στοχεύσει η ακτινα για την ανάλυση

Δεύτερος Κύκλος

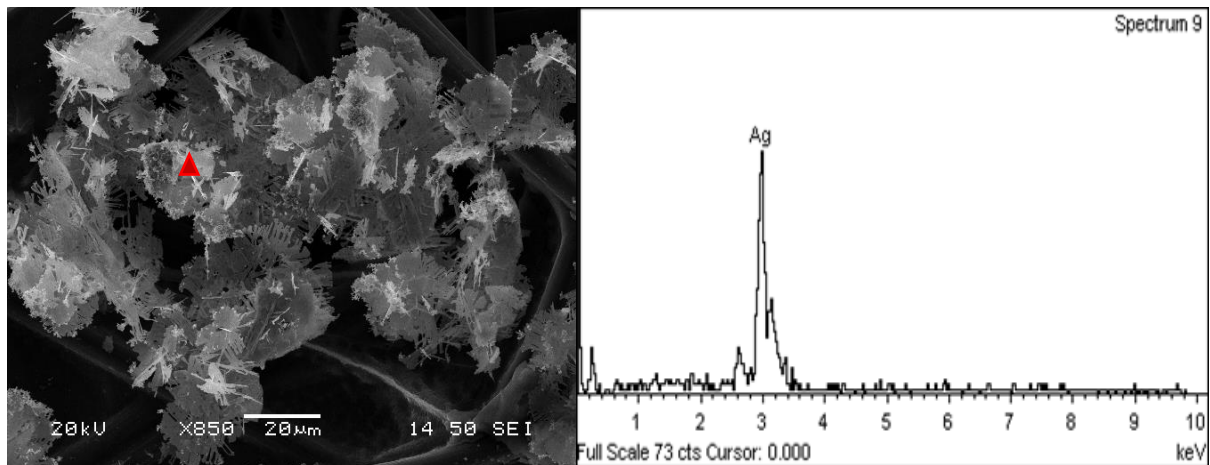


Εικόνα 6 Αρχική φωτογραφία(0x), κατά την διάρκεια του 2^{ου} κύκλου λειτουργίας ε αποδέκτη ηλεκτρονίων των άργυρο.

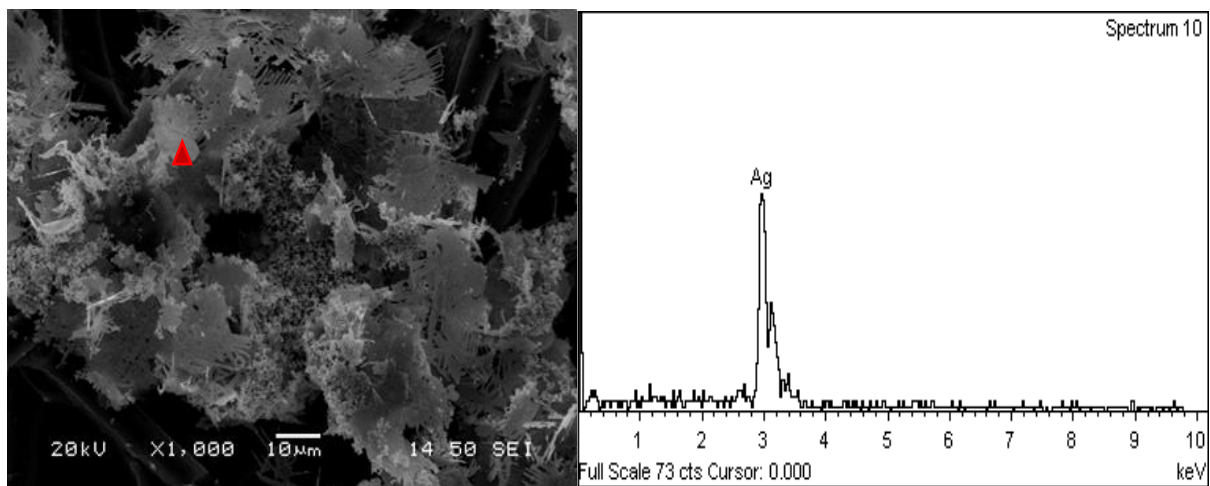
Στην εικόνα 5 παρατηρούμε ότι, ακόμα και χωρίς την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) φαίνεται ότι ο άργυρος έχει επικαθίσει επάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.



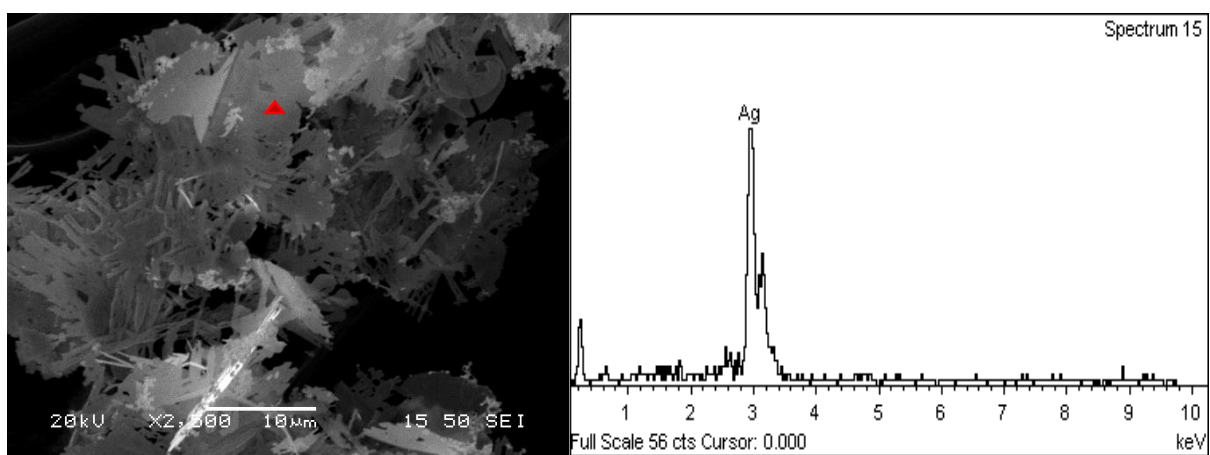
Εικόνα 7. Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 2^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο (αριστερά εικόνα 40x, δεξιά εικόνα 200x)



Εικόνα 8. Εικόνα με μεγέθυνση 850x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 2^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο



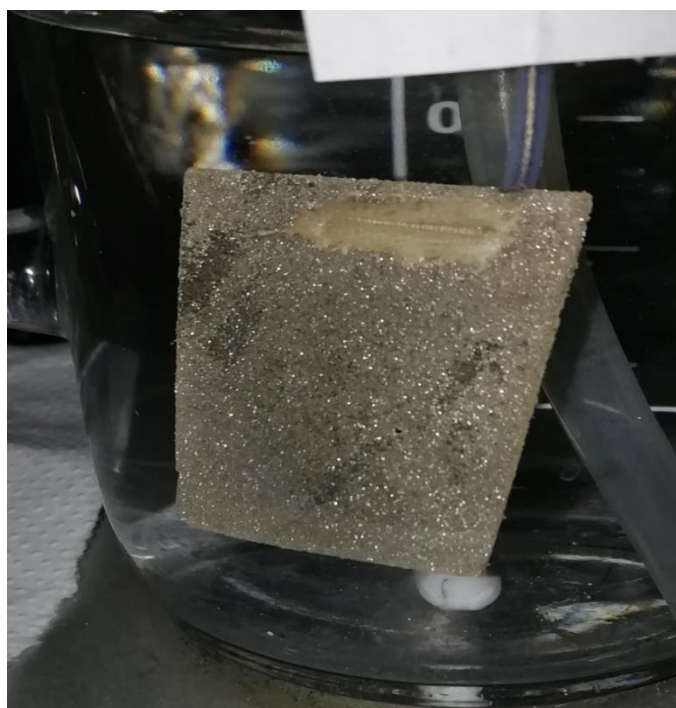
Εικόνα 9. Εικόνα με μεγέθυνση 1000x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 2^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο



Εικόνα 10. Εικόνα με μεγέθυνση 2500x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 2^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο

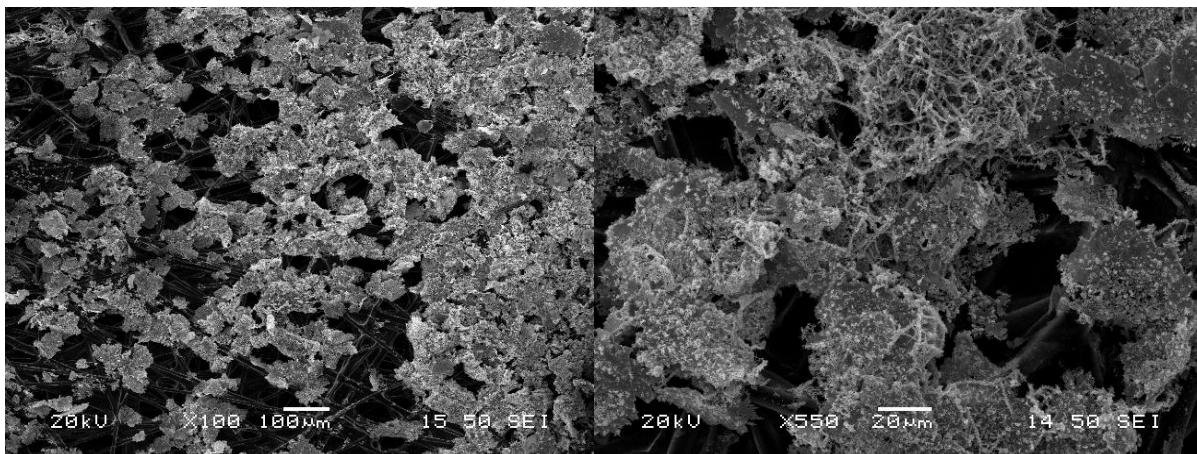
Στις εικόνες 7,8 και 9 βλέπουμε τις φωτογραφίες από την ανάλυση SEM σε μεγεθύνσεις 850x, 1000x και 2500x και δίπλα τους τα διαγράμματα από το φάσμα των ακτίνων X επάνω στα συγκεκριμένα σημεία των εικόνων τα οποία φαίνονται από το κόκκινο τρίγωνο. Παρατηρούμε απ τα διαγράμματα ότι και στις τρεις περιπτώσεις οι ακτίνες X ανιχνεύουν ποσότητα καθαρού αργύρου στα διάφορα σημεία επάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Τρίτος Κύκλος

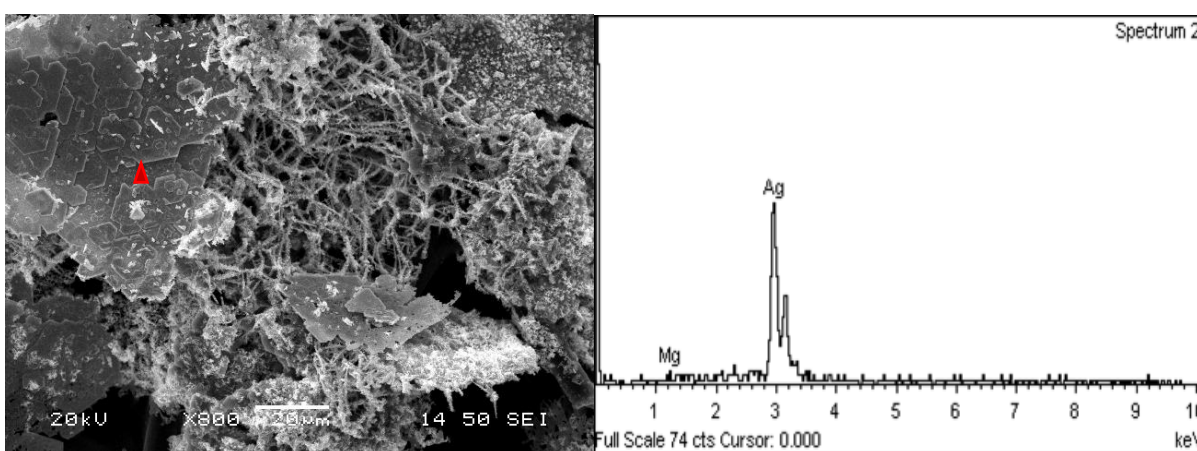


Εικόνα 11.Αρχική φωτογραφία(0x), κατά την διάρκεια του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας ε αποδέκτη ηλεκτρονίων των άργυρο.

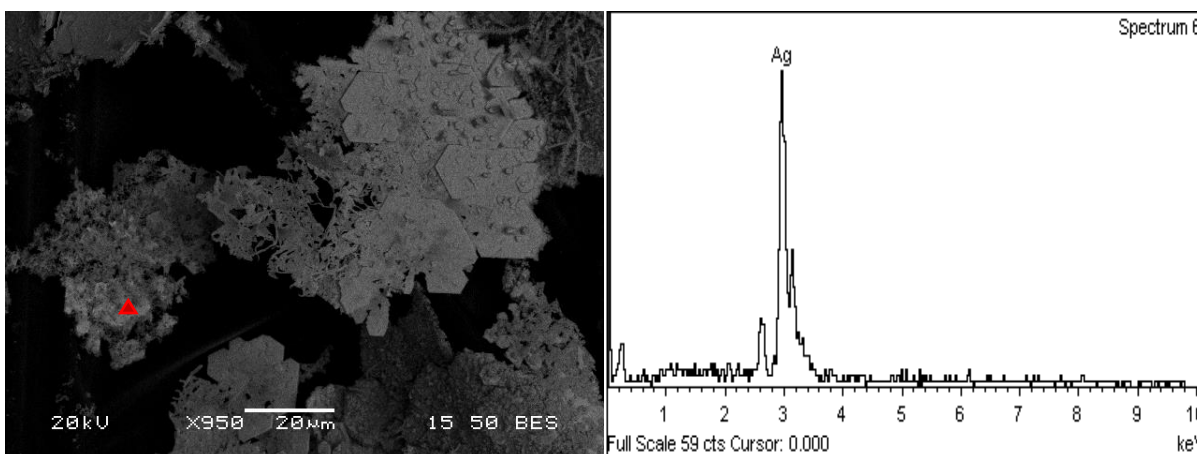
Στην εικόνα 10 παρατηρούμε ότι, ακόμα και χωρίς την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) φαίνεται ότι ο άργυρος έχει επικαθίσει επάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου



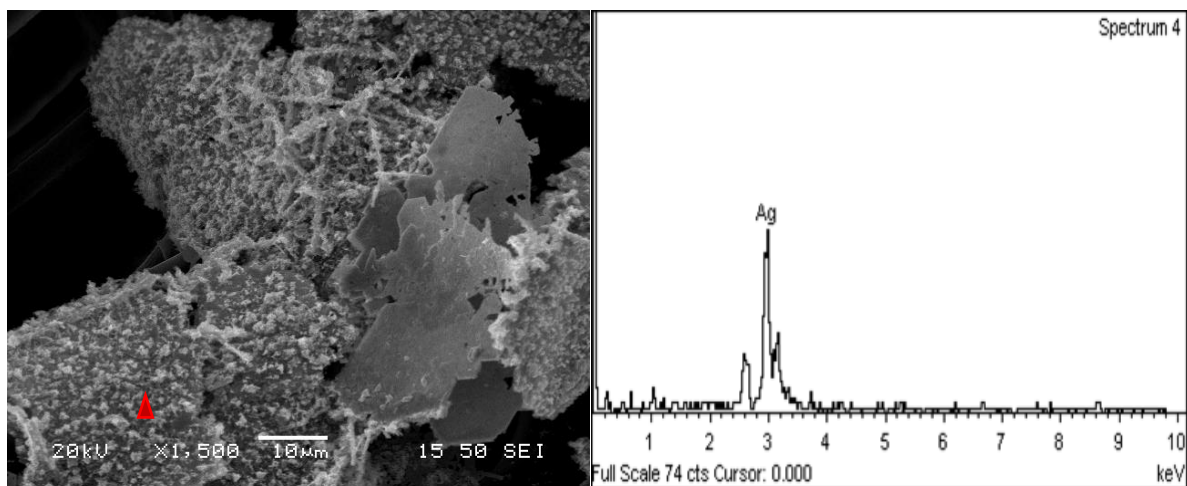
Εικόνα 12. . Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο (αριστερά εικόνα 100x, δεξιά εικόνα 550x)



Εικόνα 13. Εικόνα με μεγέθυνση 900x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο



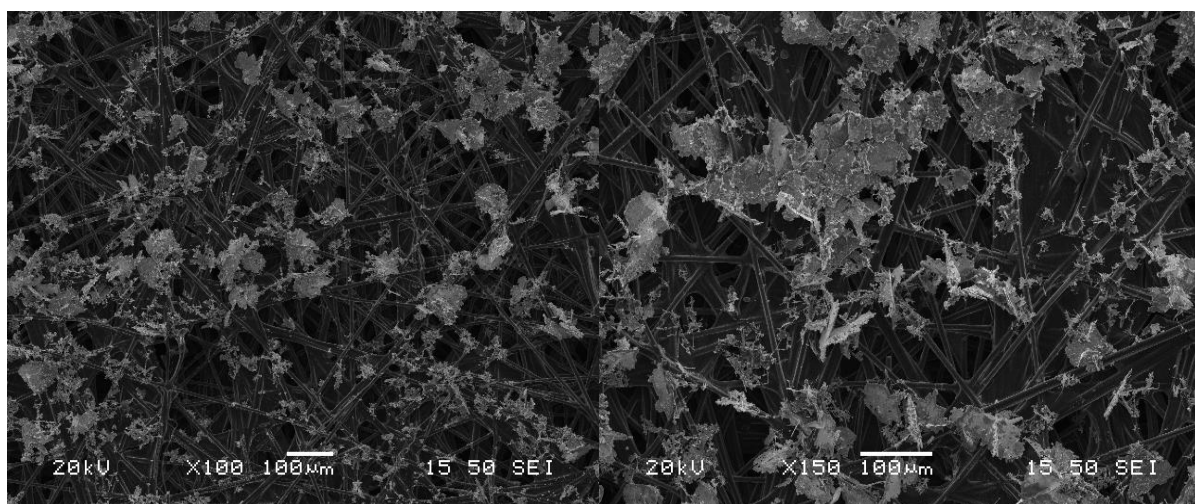
Εικόνα 14 Εικόνα με μεγέθυνση 950x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο



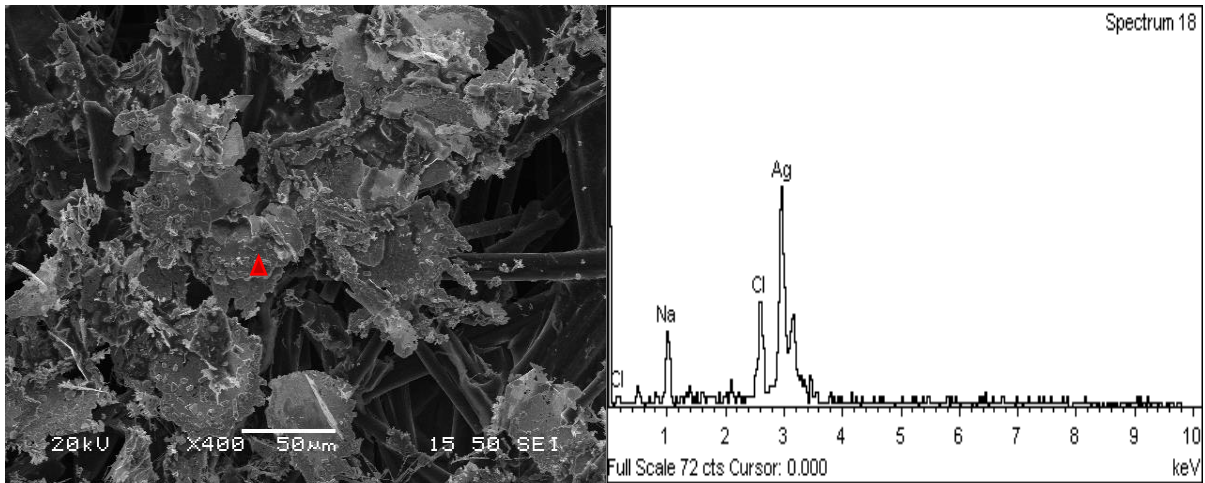
Εικόνα 15. Εικόνα με μεγέθυνση μ 1500x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο

Στις εικόνες 12,13 και 14 έχουμε μεγεθύνσεις 900x, 950x, και 1500x. Τα σημεία των εικόνων στα οποία έχουν εστιάσει οι ακτίνες X του SEM, με βάση τα διαγράμματα της κάθε εικόνας μας καταδεικνύουν ότι σε όλες τις εικόνες έχει ανιχνευθεί καθαρή ποσότητα αργύρου.

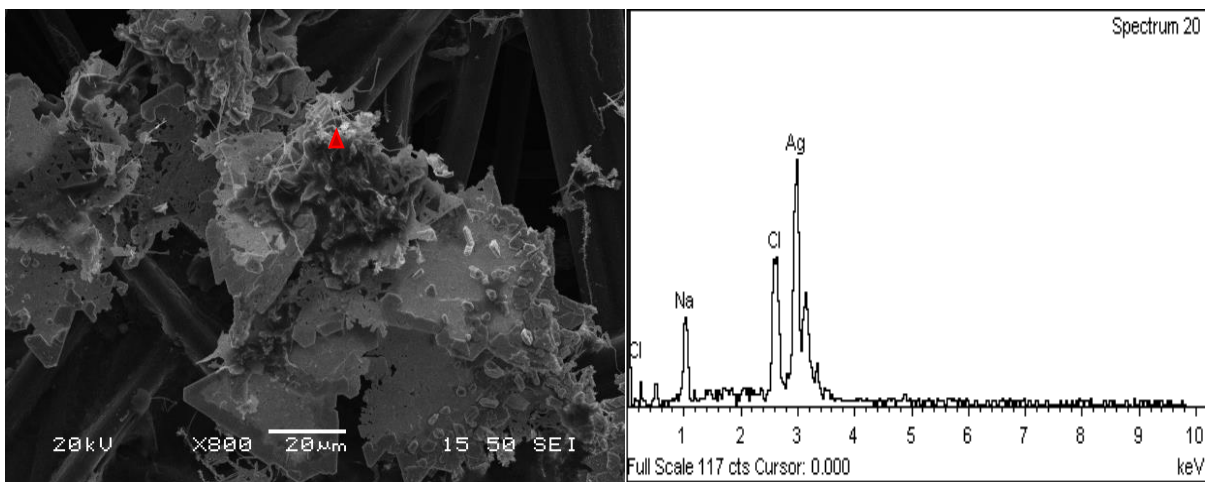
Τέταρτος Κύκλος



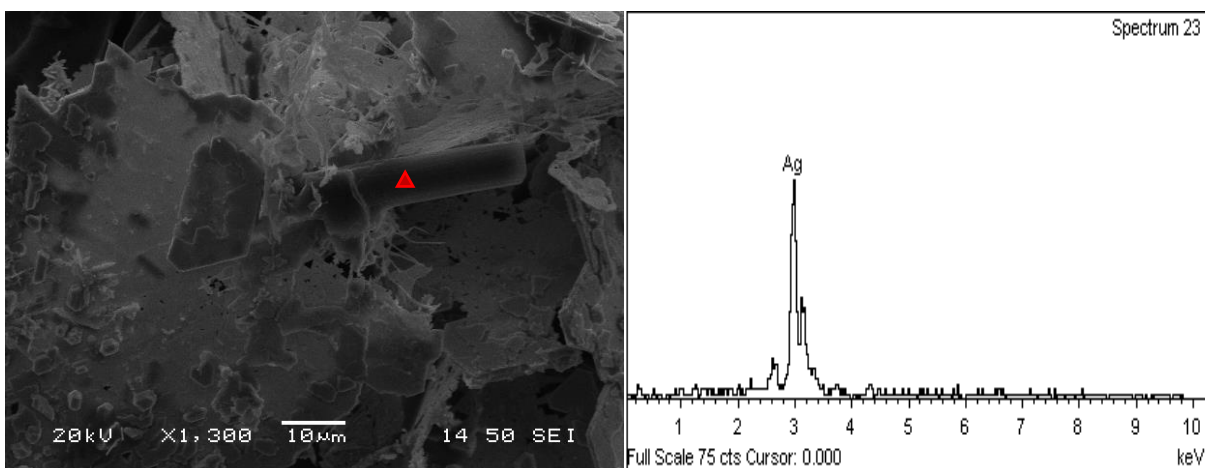
Εικόνα 16. Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 4^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο (αριστερά εικόνα 100x, δεξιά εικόνα 150x)



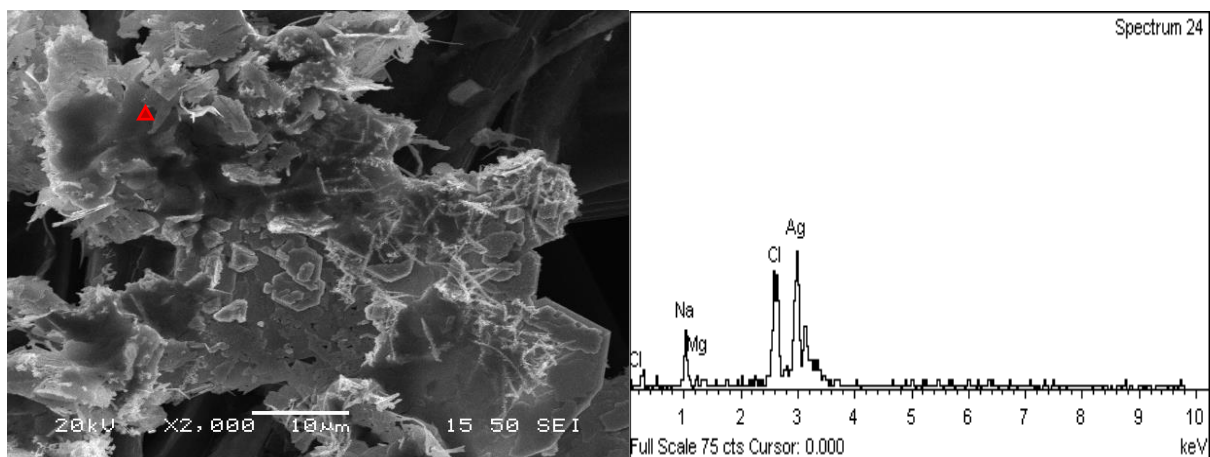
Εικόνα 17. . Εικόνα με μεγέθυνση 400x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο



Εικόνα 18. Εικόνα με μεγέθυνση 800x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο



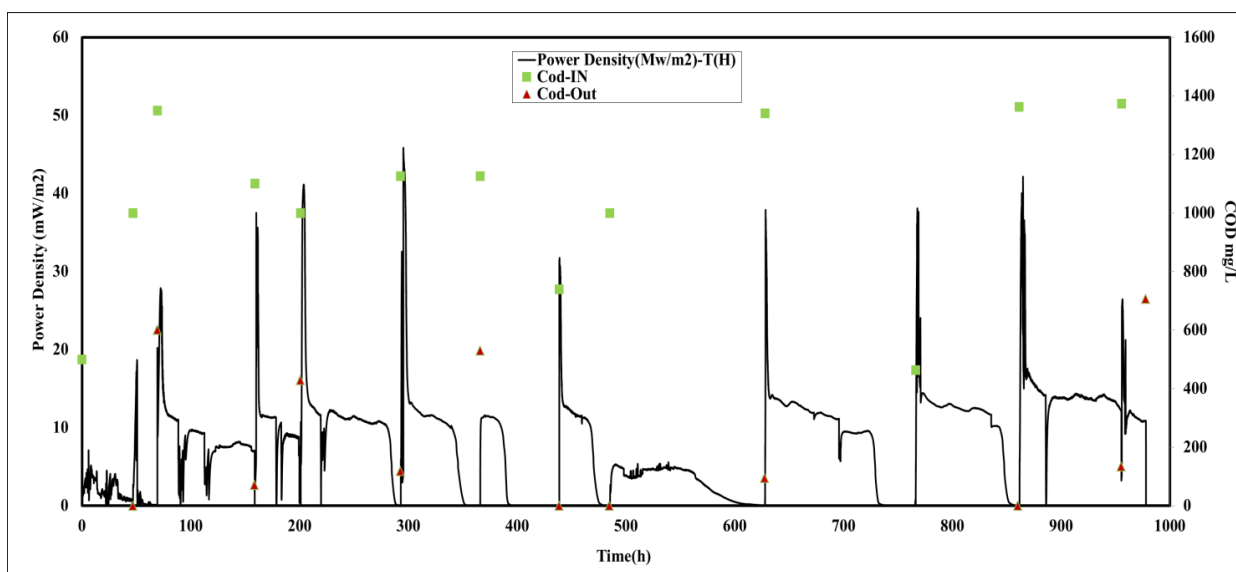
Εικόνα 19 . Εικόνα με μεγέθυνση 1300x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο



Εικόνα 20. . Εικόνα με μεγέθυνση 2000x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο

Στις εικόνες 16,17 ,18 και 19 έχουμε μεγεθύνσεις του ηλεκτροδίου από το SEM 400x,800x,1300x και 2000x. Στις εικόνες 16,17 και 19 το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αναγνωρίζει εκτός από καθαρό άργυρο να έχουν επικαθίσει επάνω στο ηλεκτρόδιο χλώριο(Cl) και νάτριο(Na). Αντίθετα στην εικόνα 18 αναγνωρίζει μόνο καθαρό άργυρο επάνω στο σημείο του ηλεκτροδίου στο οποίο στόχευσε.

Στο διάγραμμα 11 παρατηρούμε με μαύρη γραμμή την πυκνότητα ισχύος συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Με το πράσινο σχήμα παρουσιάζονται οι αρχικές τιμές του οργανικού φορτίου στον κάθε κύκλο λειτουργίας ενώ με κόκκινο οι τελικές και ενδιάμεσες τιμές των κύκλων.



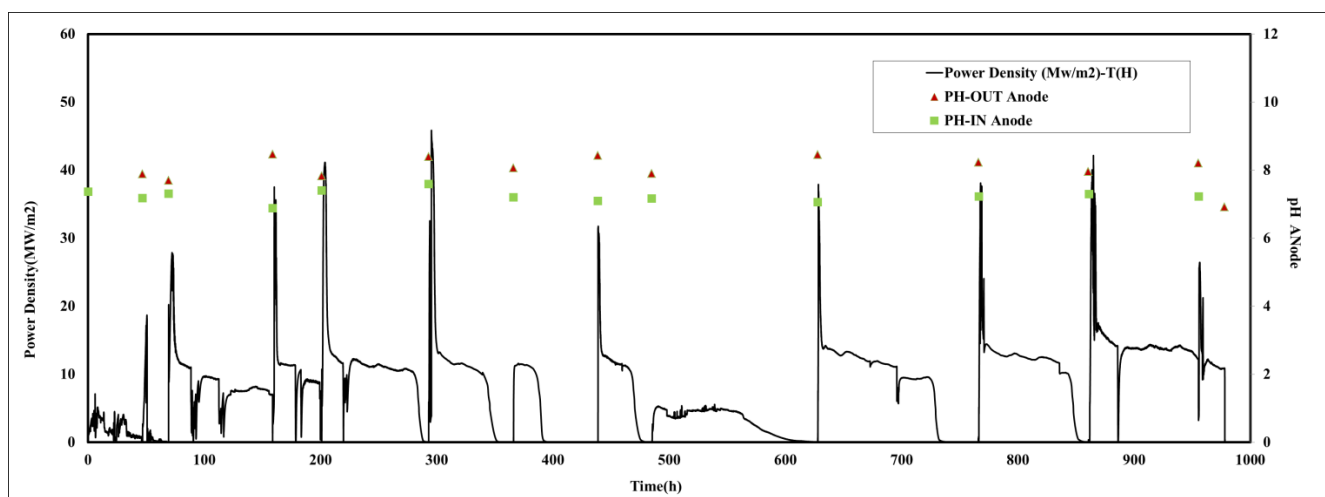
Διάγραμμα 11. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η συγκέντρωση οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο.

Πίνακας 7 Πίνακας 8 .Απομάκρυνση οργανικού φορτίου για τους δεκατρείς κύκλους λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο στην κάθοδο.

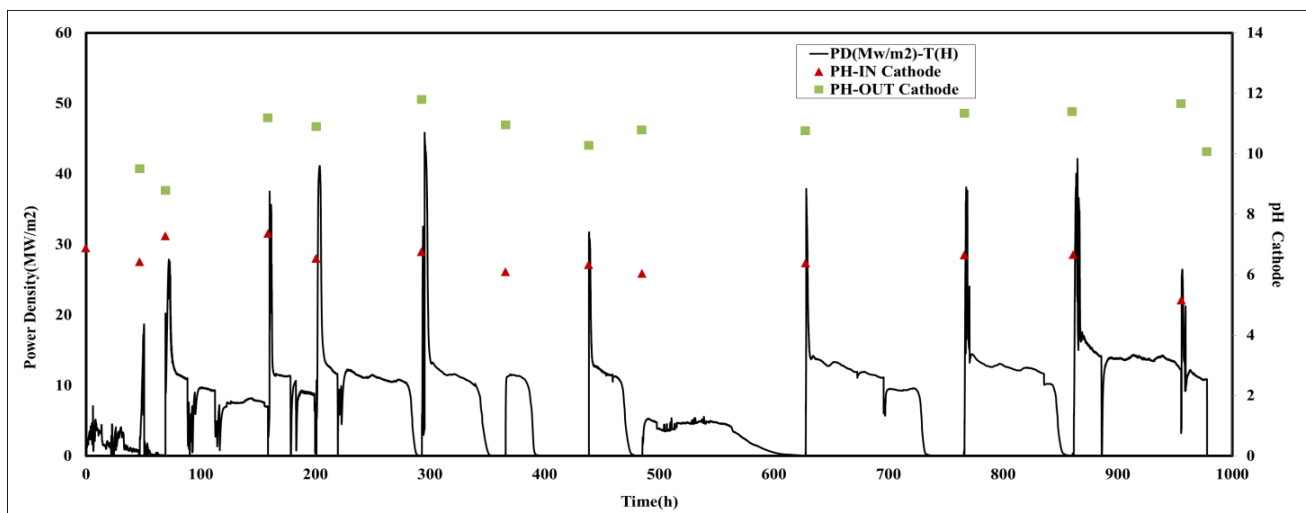
| | Διάρκεια (h) | COD in(mg/L) | COD out(mg/L) | ΔCOD(mg/L) | ΔCOD(%) |
|-------------------------|--------------|--------------|---------------|------------|---------|
| 1 ^{ος} Κύκλος | 46,9 | 500 | 0 | 500 | 100 |
| 2 ^{ος} Κύκλος | 22,4 | 1000 | 600,75 | 399,24 | 39,92 |
| 3 ^{ος} Κύκλος | 89,47 | 1349,5 | 70,2 | 1279,434 | 94,79 |
| 4 ^{ος} Κύκλος | 42,26 | 1000 | 427,88 | 672,12 | 61,1 |
| 5 ^{ος} Κύκλος | 91,9 | 1000 | 117,9 | 882,09 | 88,2 |
| 6 ^{ος} Κύκλος | 73,13 | 1126 | 529,89 | 596,12 | 52,94 |
| 7 ^{ος} Κύκλος | 72,6 | 1126,06 | 0 | 1126,06 | 100 |
| 8 ^{ος} Κύκλος | 42,27 | 738,532 | 0 | 738,532 | 100 |
| 9 ^{ος} Κύκλος | 142,77 | 1000 | 0 | 1000 | 10 |
| 10 ^{ος} Κύκλος | 138,6 | 1339,9 | 37,09 | 1302,85 | 97,2 |
| 11 ^{ος} Κύκλος | 94,1 | 463,7 | 0 | 463,7 | 100 |
| 12 ^{ος} Κύκλος | 95 | 1362,01 | 134,15 | 1227,86 | 90,15 |
| 13 ^{ος} Κύκλος | 22,43 | 1373,12 | 706,45 | 666,55 | 48,55 |

Στον πίνακα 7 έχουμε την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου για τους 13 κύκλους λειτουργίας . Ο μέσος όρος απομάκρυνσης το οργανικού φορτίου 82,7%.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα πυκνότητας ισχύος και pH (διαγράμματα 11,12) και αγωγιμότητας (διαγράμματα 13,14) για την άνοδο και την κάθοδο της MKK δύο θαλάμων κατά τους δεκατρείς κύκλους λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο στον καθοδικό θάλαμο.



Διάγραμμα 12. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και το αρχικό και τελικό pH ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο.

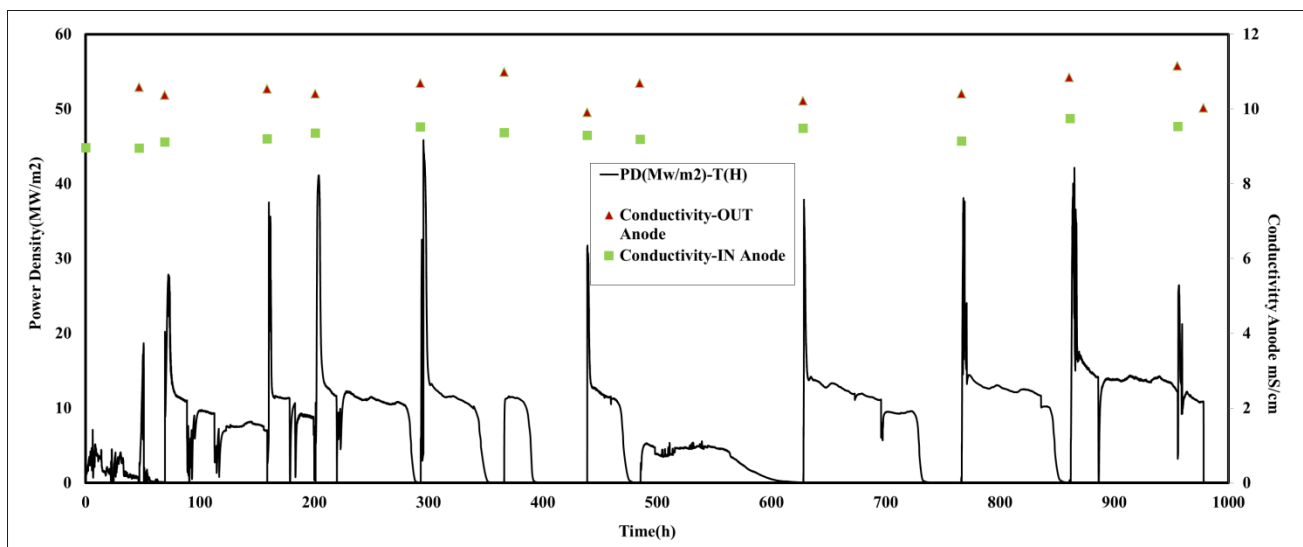


Διάγραμμα 13. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και το αρχικό και τελικό pH καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Αργυρο.

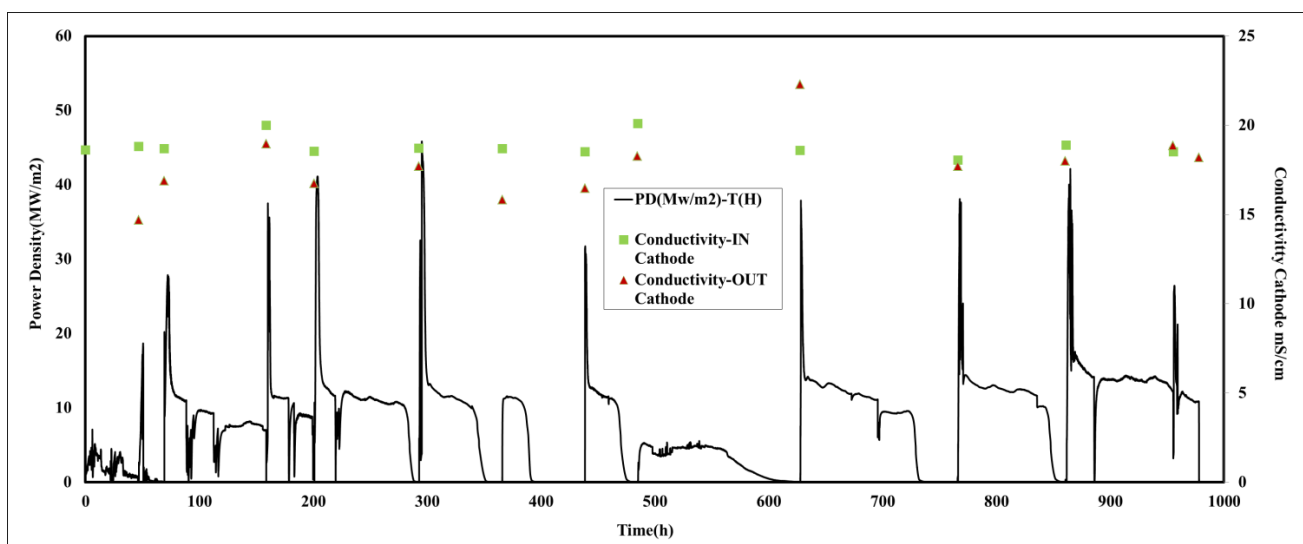
Στα διαγράμματα 11 και 12 παρουσιάζονται οι τιμές του pH ανόδου και καθόδου αντίστοιχα, σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας για τους 13 κύκλους. Παρατηρούμε ότι για την άνοδο έχουμε έναν μέσο όρο τιμών pH εισόδου της τάξεως του $7,22 (\pm 0,17)$. Το pH εξόδου, δηλαδή το pH που μετρήθηκε σε διάφορα δείγματα κατά την διάρκεια των κύκλων αλλά και κατά το τέλος κάθε κύκλου ήταν της τάξεως του $8,03 (\pm 0,42)$. Συνεπώς κατά την διάρκεια των κύκλων λειτουργίας το pH της ανόδου αυξήθηκε κατά μία μονάδα

Για την κάθοδο το pH στην αρχή των κάθε κύκλων είχε μέσο όρο $6,5 (\pm 0,56)$ και το pH εξόδου $10,7 (\pm 0,86)$. Συνεπώς παρατηρήθηκε αύξηση του pH της καθόδου κατά την διάρκεια των κύκλων περίπου κατά 4 μονάδες.

Στα διαγράμματα 13 και 14 παρουσιάζονται οι μετρήσεις αγωγιμότητας που έγιναν για την άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Για την άνοδο μετρήθηκε αρχική αγωγιμότητα με μέσο όρο των κύκλων, $9,29 \text{ mS/cm} (\pm 0,23)$, ενώ οι τιμές αγωγιμότητας εξόδου και κατά τη διάρκεια των κύκλων μετρήθηκαν $10,5 \text{ mS/cm} (\pm 0,35)$. Παρατηρήθηκε δηλαδή μία μικρή αύξηση της αγωγιμότητας ανόδου κατά τη διάρκεια των δεκατριών κύκλων λειτουργίας. Στην κάθοδο μετρήθηκε αρχική αγωγιμότητα με μέσο όρο της τάξεως των $18,83 \text{ mS/cm} (\pm 0,57)$ και τελική αγωγιμότητα $17,74 \text{ mS/cm} (\pm 1,83)$.



Διάγραμμα 14. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η αρχική και τελική αγωγιμότητα ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο..

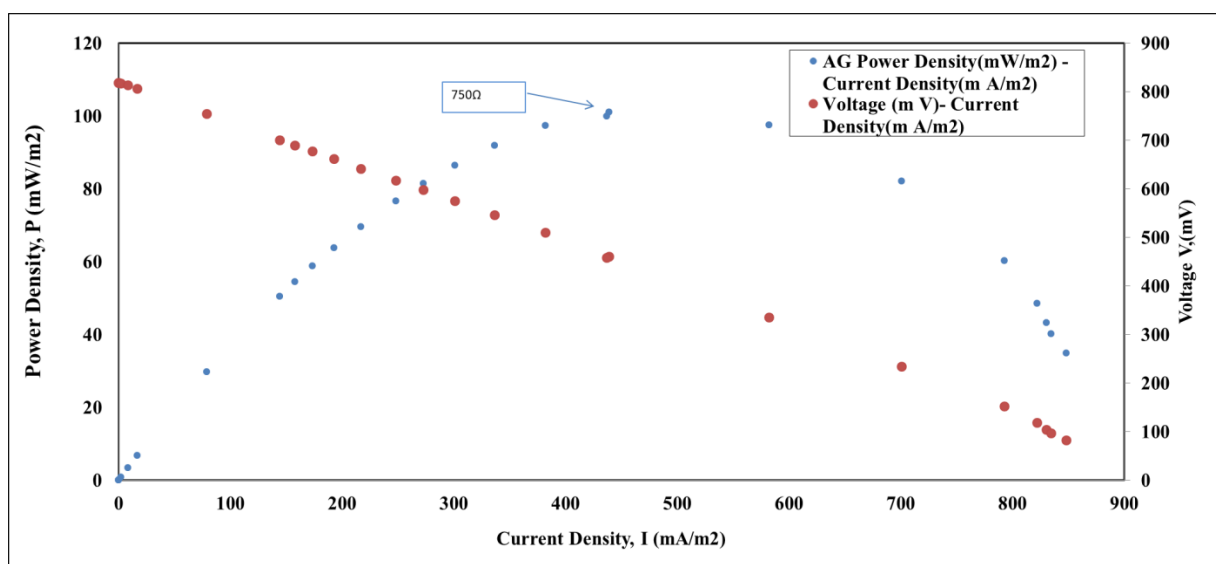


Διάγραμμα 15. Η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η αρχική και τελική αγωγιμότητα καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας συγκεντρωτικός πίνακα με τους μέσους όρους των τιμών pH και αγωγιμότητας ανόδου και καθόδου:

Πίνακας 9 .Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις pH και αγωγιμότητας ανόδου και καθόδου στην αρχή και το τέλος των κύκλων λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων στην κάθοδο τον Άργυρο.

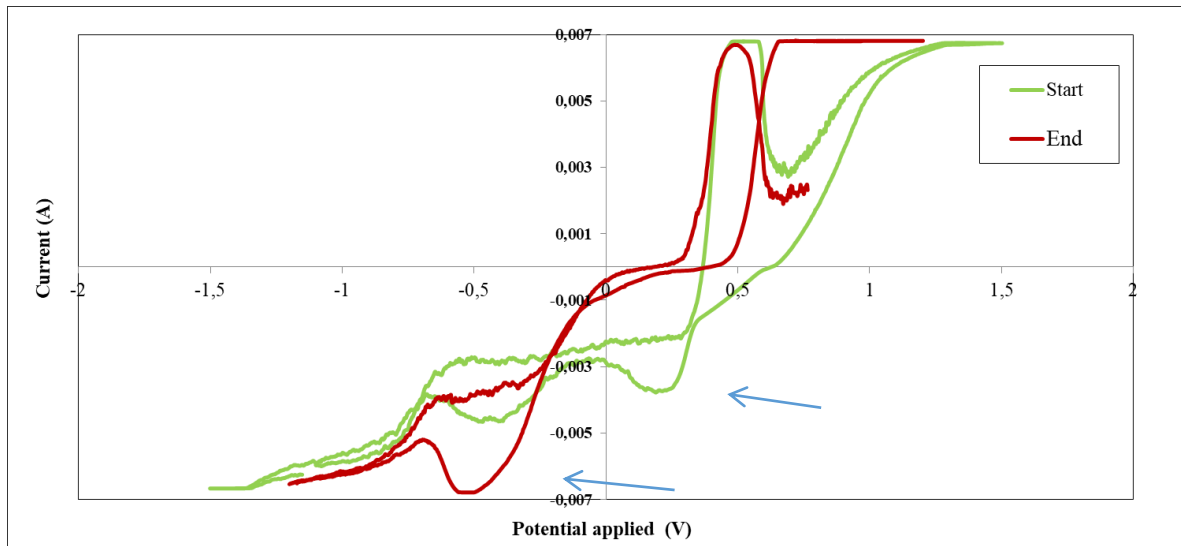
| | ΑΝΟΔΟΣ | | | |
|-------------------|---------|--------|-----------------|------------------|
| | pH-In | pH-Out | Conductivity-In | Conductivity-Out |
| Μέσος Όρος | 7,22 | 8,03 | 9,29 | 10,52 |
| STD | 0,17 | 0,42 | 0,23 | 0,35 |
| | ΚΑΘΟΔΟΣ | | | |
| Μέσος Όρος | 6,5 | 10,72 | 18,82 | 17,41 |
| STD | 0,56 | 0,86 | 0,58 | 1,83 |



Διάγραμμα 16. Καμπύλη Πόλωσης MKK δύο θαλάμων κατά την λειτουργία με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο

Στο διάγραμμα 8 παρουσιάζεται η καμπύλη πόλωσης η οποία κατασκευάστηκε όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.3.4 (Πειράματα Πόλωσης). Παρατηρούμε η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ($100,9 \text{ mW/m}^2$) της MKK καταγράφεται όταν εφαρμόζεται εξωτερική αντίσταση με τιμή 750Ω . Αυτό καταδεικνύει ότι η εσωτερική αντίσταση του συστήματος είναι 750Ω . Με την εφαρμογή άπειρης εξωτερικής αντίστασης η πυκνότητα ισχύος και η ένταση του ρεύματος μηδενίζονται, ενώ με την εφαρμογή μηδενικής εξωτερικής αντίστασης έχουμε την μέγιστη τιμή της έντασης του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας η οποία είναι $848,42 \text{ mA/m}^2$.

Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 2.6 (Ηλεκτροχημικές απώλειες) παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα κοντά στην μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ($848,42 \text{ mA/m}^2$) έχουμε υπέρταση συγκέντρωσης στο σύστημα .



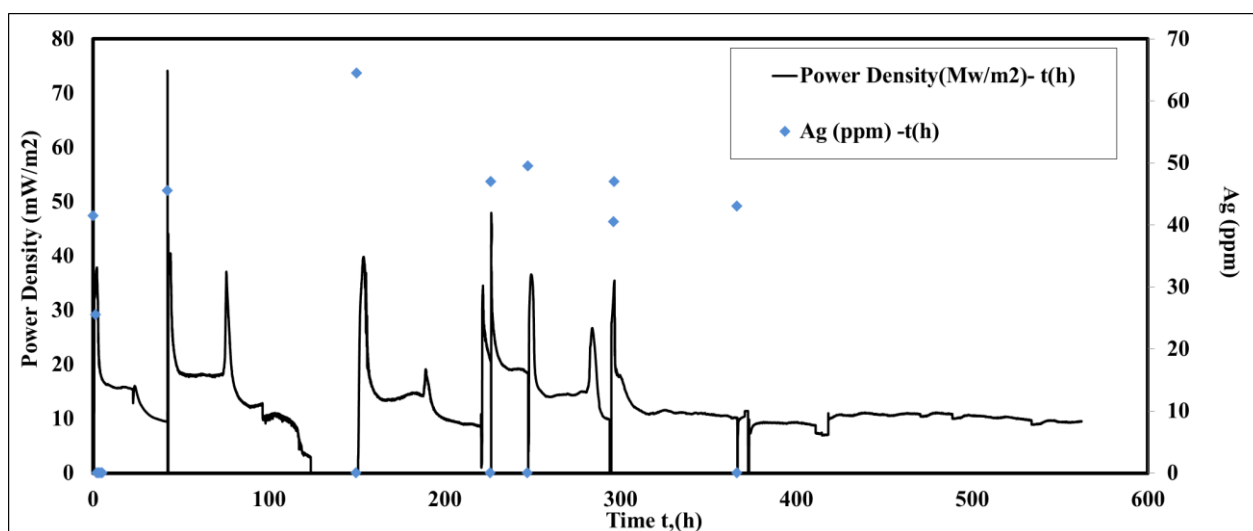
Διάγραμμα 17. Πείραμα κυκλικής βολταμετρίας στην MKK δύο θαλάμων κατά την λειτουργία με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο.

Στο διάγραμμα 16 φαίνεται η ανάλυση κυκλικής βολταμετρίας που έγινε στην MKK δύο θαλάμων στην αρχή του κύκλου λειτουργίας (πράσινη γραμμή) και μετά από έξι ώρες λειτουργίας(κόκκινη γραμμή). Όπως έχει επισημανθεί και επάνω στο διάγραμμα με τα γαλάζια βέλη, οι καμπύλες δείχνουν την αναγωγή στην αρχή του αργύρου και στην συνέχεια του οξυγόνου στο σύστημα.

4.4. Λειτουργία MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου.

Η λειτουργία της MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο και χαμηλό pH στην κάθοδο (=2) διήρκησε συνολικά 562 ώρες, με 8 κύκλους λειτουργίας. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος παρατηρήθηκε στην αρχή του δευτέρου κύκλου λειτουργίας στα $73,79 \text{ mW/m}^2$. Στους υπόλοιπους κύκλους η μέγιστη πυκνότητα ισχύος κινήθηκε μεταξύ $30\text{-}45 \text{ mW/m}^2$. Επίσης παρατηρούμε στο διάγραμμα 17 ότι μετά τον μηδενισμό του αργύρου στα

δείγματα (όπου και επιτυγχάνεται το μέγιστο δυναμικό) από την κάθοδο η ισχύς σταθεροποιείται σε ένα πλατό μέχρι τον μηδενισμό της και την έναρξη του επόμενου κύκλου. Στον πρώτο κύκλο λειτουργίας οι δειγματοληψίες από την κάθοδο γίνονταν ανά μία ώρα και τα αποτελέσματα της ανάλυσης AAS των δειγμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.



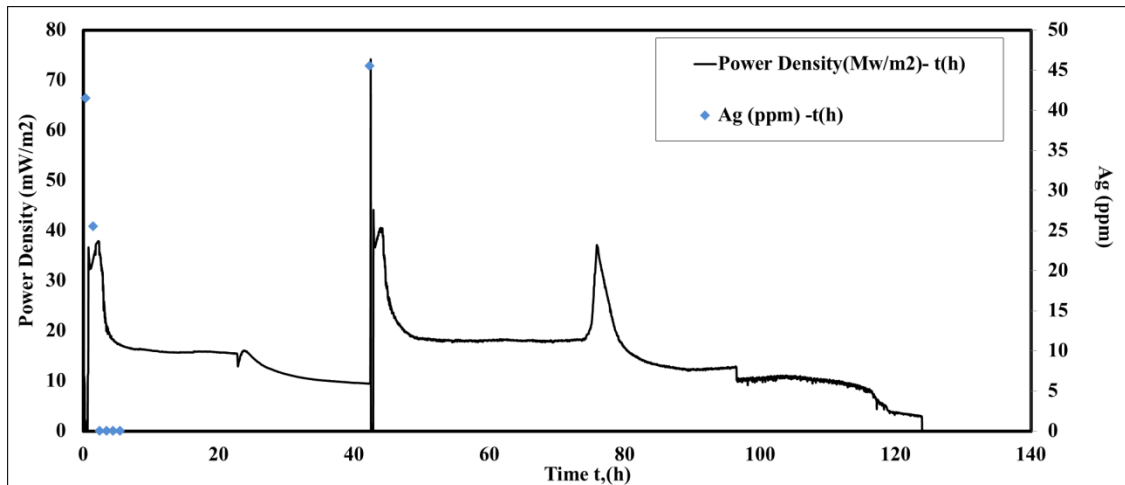
Διάγραμμα 18. Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και ποσότητα αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου

Πίνακας 10. Ποσότητες αργύρου κατά τον 1^ο κύκλο λειτουργίας της MKK δύο θαλάμων με χαμηλό PH στην κάθοδο.

| Time(min) | 1 ^{ος} Κύκλος Ag(ppm) |
|-----------|--------------------------------|
| 0 | 47,5 |
| 60 | 41,5 |
| 120 | 25,5 |
| 180 | 0 |
| 240 | 0 |
| 300 | 0 |

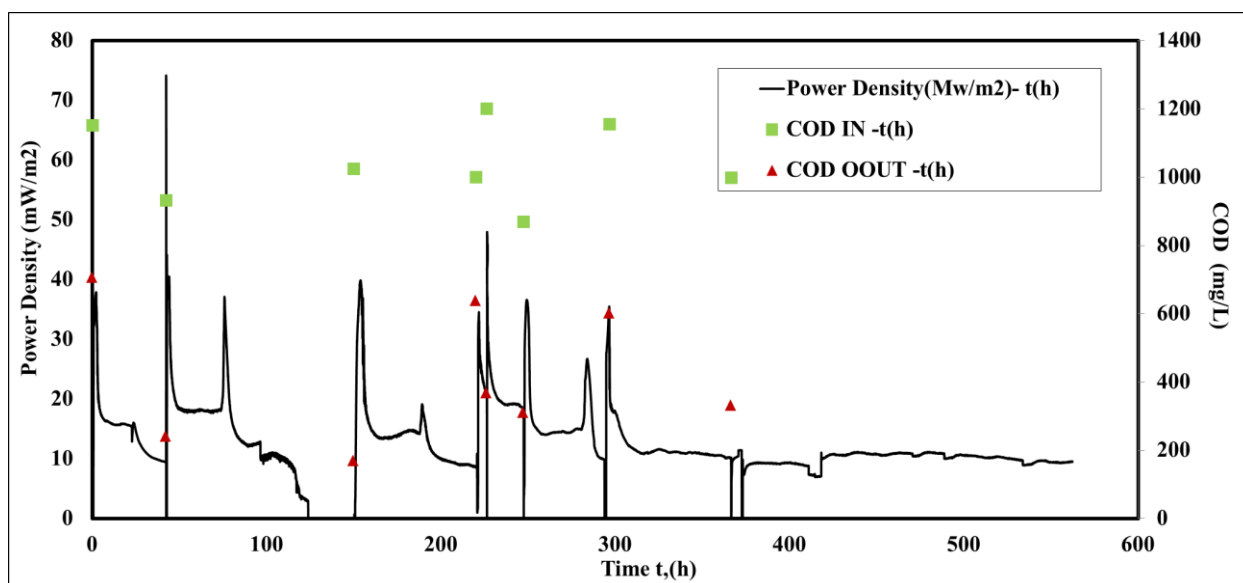
Όπως φαίνεται στον πίνακα 9 από την ανάλυση AAS στα δείγματα η ποσότητα του αργύρου στο διάλυμα της καθόδου εκμηδενίζεται στις τρεις πρώτες ώρες λειτουργίας του πρώτου κύκλου. Από το διάγραμμα 17 φαίνεται ότι η αρχική ποσότητα του αργύρου στο καθοδικό διάλυμα, σε όλους τους κύκλους λειτουργίας, στο τέλος τους έχει μηδενιστεί.

Στο διάγραμμα 19 παρουσιάζεται ο 1^{ος} και 2^ο κύκλος λειτουργίας με χαμηλό pH ώστε να παρατηρηθεί η εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο συναρτήσει της ποσότητας του αργύρου. Όσο υπάρχει άργυρος στο καθοδικό διάλυμα έχουμε την μέγιστη πυκνότητα ισχύος ενώ στη συνέχεια αυτή σταθεροποιείται μέχρι τον τελικό μηδενισμό της. Αυτό συμβαίνει καθώς ο άργυρος καταναλώνεται τις πρώτες 6 με 8 ώρες λειτουργίας του κύκλου.



Διάγραμμα 19. Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και ποσότητα αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK για τον 1^ο και το 2^ο κύκλο με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου

Στο διάγραμμα 18 παρουσιάζεται η πυκνότητα ισχύος και η αρχική και τελική συγκέντρωση οργανικού φορτίου για τους οχτώ κύκλους λειτουργίας με χαμηλό pH καθόδου. Η αρχική συγκέντρωση οργανικού φορτίου κατά μέσο όρο στους κύκλους υπολογίστηκε σε 1047,15 mg/L.



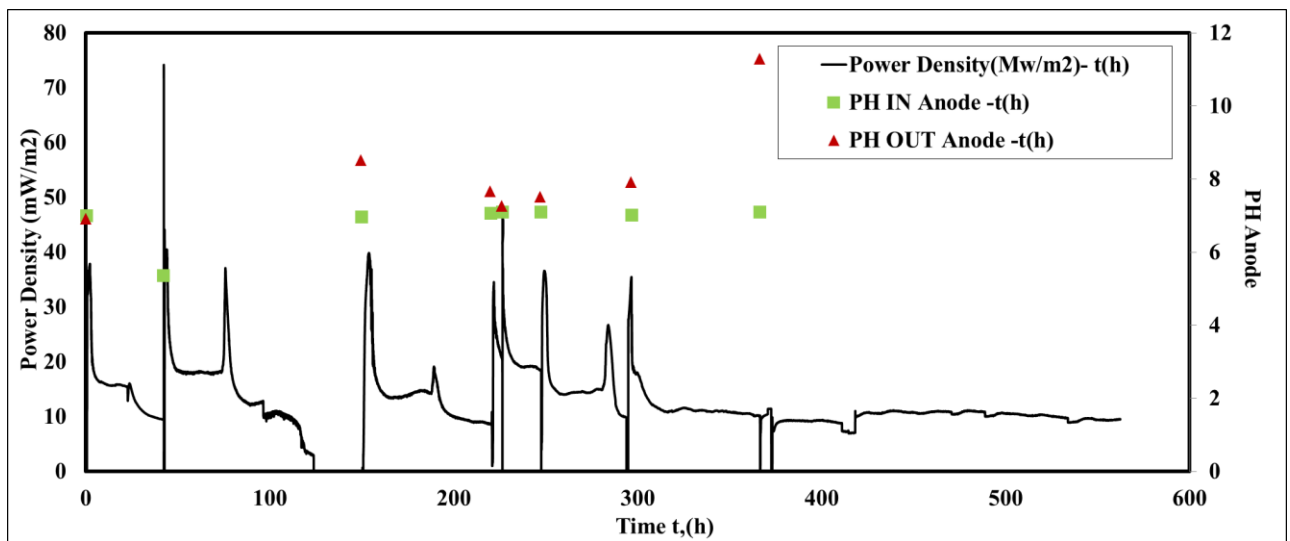
Διάγραμμα 20 Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου της ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου

Πίνακας 11 Απομάκρυνση οργανικού φορτίου για τους 7 κύκλους λειτουργίας της MKK με χαμηλό pH στην κάθοδο.

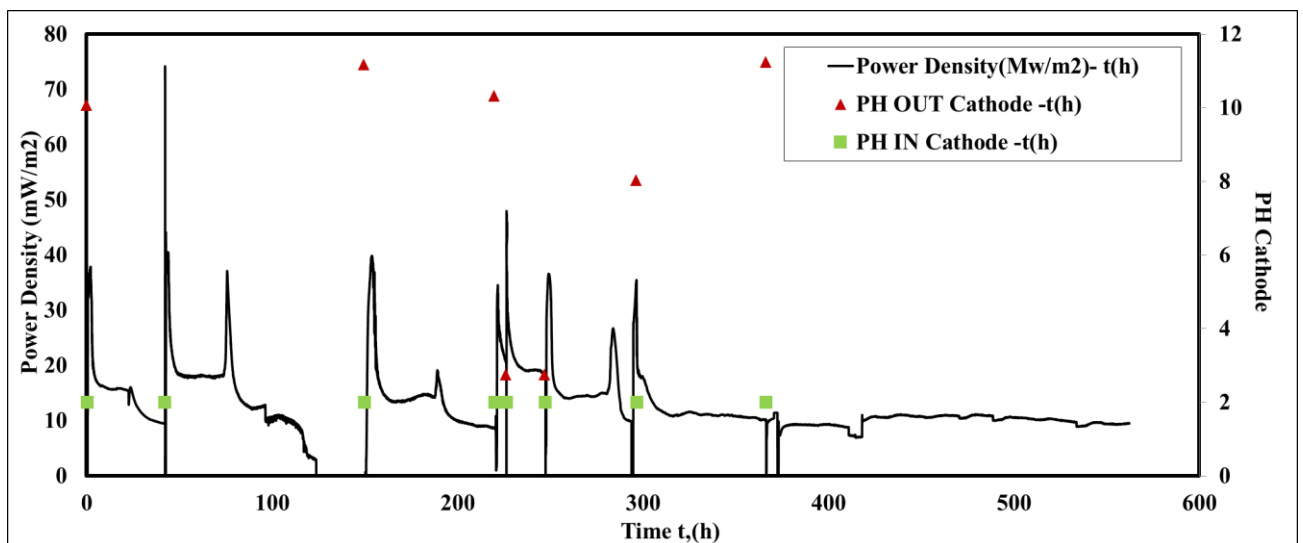
| | 1 ^{ος} Κύκλος | 2 ^{ος} Κύκλος | 3 ^{ος} Κύκλος | 4 ^{ος} Κύκλος | 5 ^{ος} Κύκλος | 6 ^{ος} Κύκλος | 7 ^{ος} Κύκλος |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Διάρκεια | 42,37 | 107,77 | 70,07 | 18 | 9,36 | 50,17 | 68,87 |
| COD-in (mg/L) | 1152,09 | 930,89 | 1024,39 | 1000 | 1200 | 868,662 | 1154,816 |
| COD-out (mg/L) | 241,368 | 170,56 | 638,82 | 368,27 | 311,045 | 602,402 | 331,8564 |
| ΔCOD (mg/L) | 910,64 | 760,32 | 385,56 | 631,72 | 888,954 | 266,26 | 822,959 |
| Δcod (%) | 79,048 | 81,676 | 37,638 | 63,172 | 74,0795 | 30,6517 | 71,263 |

Στον πίνακα 10 δίνεται η απομάκρυνση οργανικού φορτίου για τους 7 κύκλους λειτουργίας με μέσο όρο που υπολογίζεται στο 62,4 %.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα πυκνότητας ισχύος και pH και αγωγιμότητας ανόδου και καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK για την λειτουργία με χαμηλό pH (=2) στην κάθοδο, καθώς και συγκεντρωτικός πίνακας για όλες τις αρχικές και τελικές τιμές pH και αγωγιμότητας.

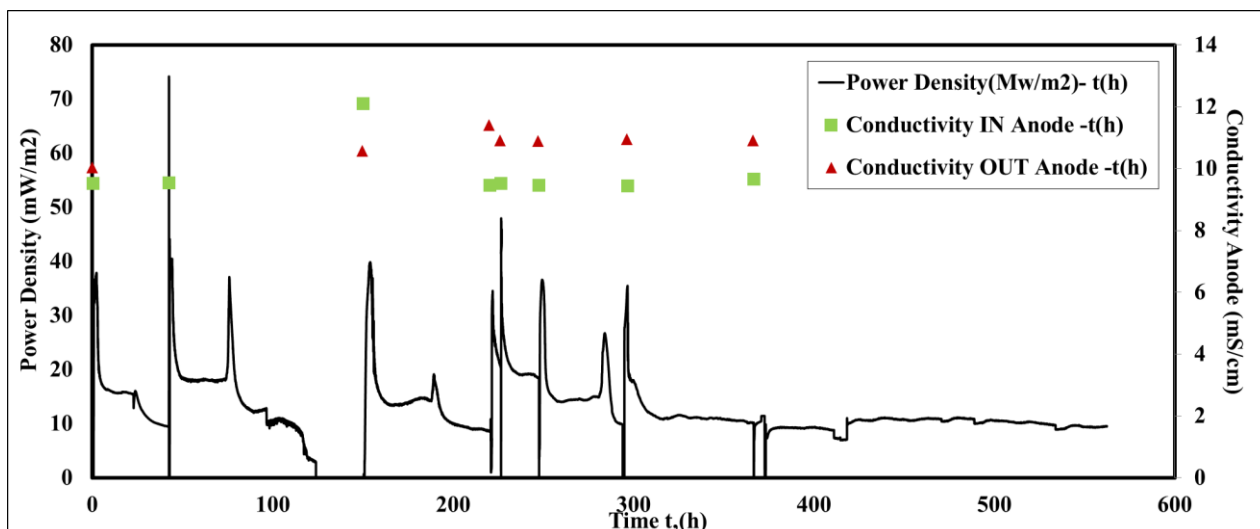


Διάγραμμα 21 . Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και pH ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου

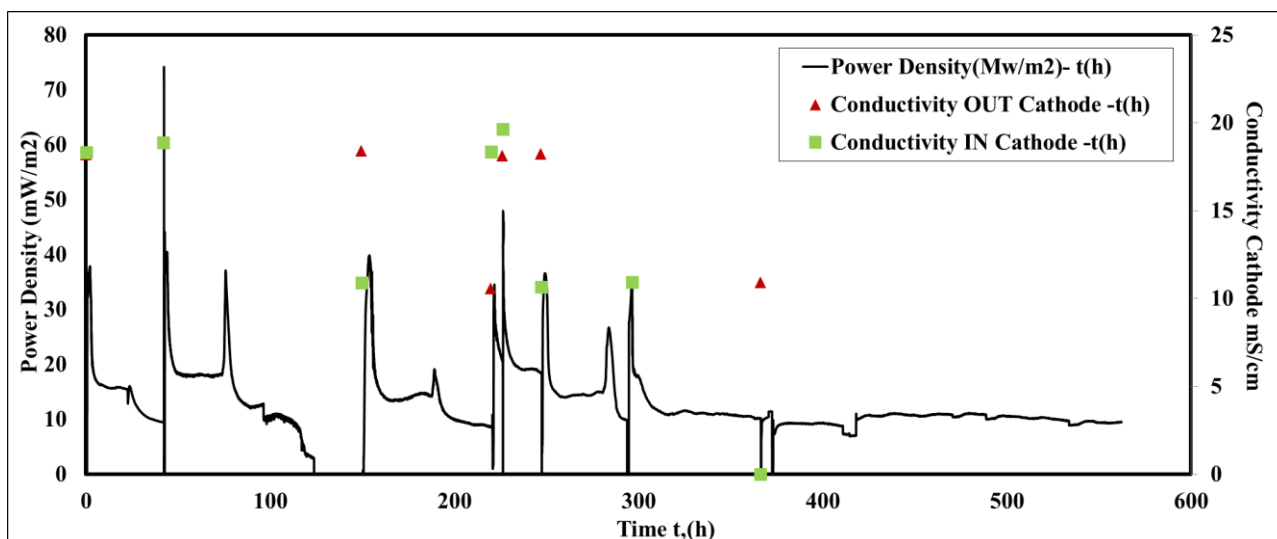


Διάγραμμα 22 . Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και pH καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου

Στο διάγραμμα 21 φαίνεται ότι το pH της ανόδου διατηρείται σε σταθερά ουδέτερα επίπεδα στην αρχή και στο τέλος των κύκλων λειτουργίας. Αντίθετα στο διάγραμμα 22 φαίνεται ότι το pH της καθόδου αυξάνεται σημαντικά από την τιμή 2 μέχρι το τέλος των κύκλων.



Διάγραμμα 23 . Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και αγωγιμότητα ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου



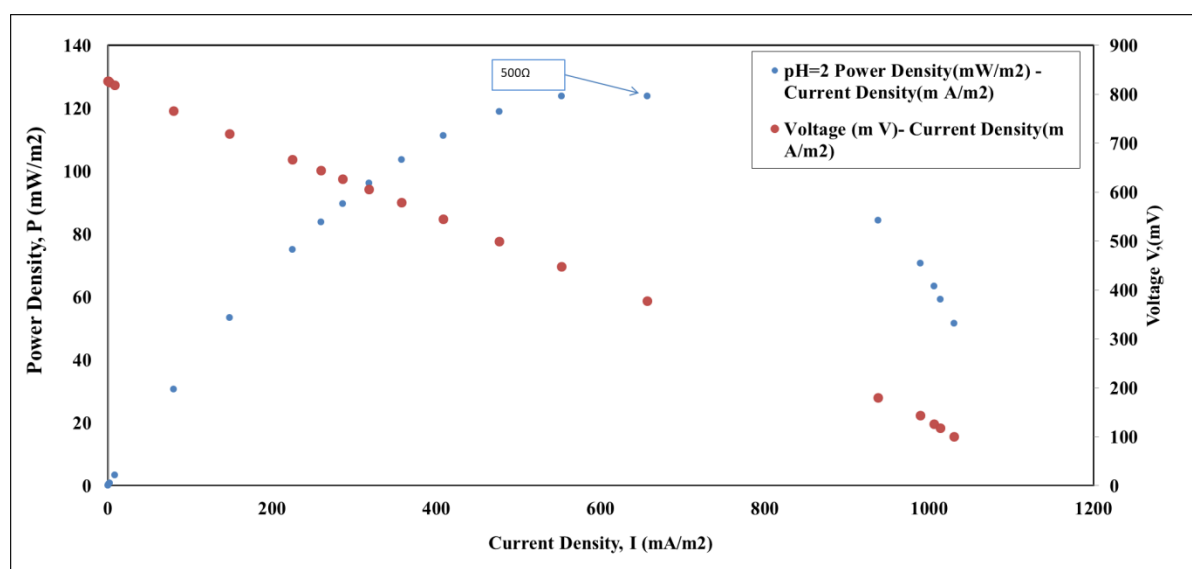
Διάγραμμα 24 . Πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και αγωγιμότητα καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και χαμηλό pH καθόδου

Στο διάγραμμα 23 παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα της ανόδου διατηρείται σε σταθερά επίπεδα σε σχέση με τους προηγούμενους κύκλους λειτουργίας μεταξύ 10-12 mS/cm. Αντίθετα η αγωγιμότητα της καθόδου φαίνεται από το διάγραμμα 24 ότι δεν παραμένει σταθερή. Ειδικά στους κύκλους 2 και 4 αυξάνεται σημαντικά από 10 mS/cm σε 19 mS/cm,

Πίνακας 12 Μέσος όροι και τυπικές αποκλίσεις pH και αγωγιμότητας ανόδου και καθόδου στην αρχή και το τέλος των κύκλων λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων στην κάθοδο τον Άργυρο, και χαμηλό αρχικό pH καθόδου

| | ΑΝΟΔΟΣ | | | |
|-------------------|---------|--------|-----------------|------------------|
| | pH-In | pH-Out | Conductivity-In | Conductivity-Out |
| Μέσος Όρος | 6,83 | 8,36 | 9,84 | 10,81 |
| STD | 0,59 | 1,47 | 0,23 | 0,35 |
| | ΚΑΘΟΔΟΣ | | | |
| Μέσος Όρος | 2 | 8,05 | 15,37 | 15,74 |
| STD | 0 | 3,76 | 4,27 | 3,87 |

Όπως παρατηρούμε στον πίνακα 11 το αρχικό pH της ανόδου κατά τη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας αυξάνεται περίπου μιάμιση μονάδα κατά μέσο όρο ενώ η αγωγιμότητα στην άνοδο αυξάνεται κατά μία μονάδα. Στην κάθοδο όπου το αρχικό pH ήταν δύο, στο τέλος των κύκλων αυξήθηκε αρκετά και έφθασε κατά μέσο όρο τις 8,05 μονάδες. Η αύξηση αυτή του pH οφείλεται στην απομάκρυνση των υδρογονοκατιόντων κατά την διάρκεια των κύκλων λειτουργίας. Αντίθετα η αγωγιμότητα της καθόδου παρέμεινε σχεδόν σταθερή με το πέρας των κύκλων, περίπου στα 15mS/cm.

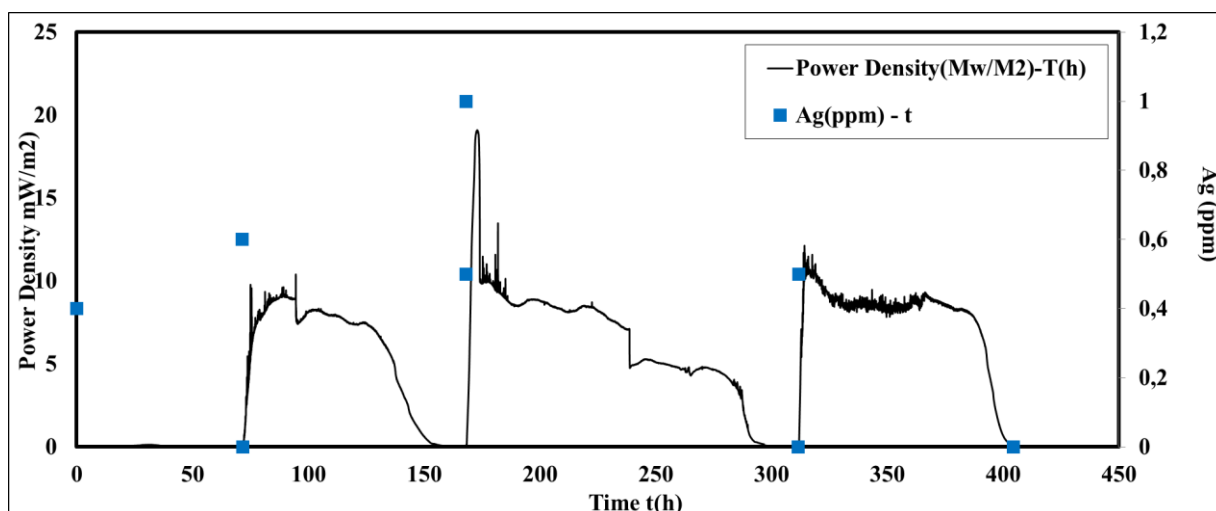


Διάγραμμα 25 Καμπύλη πόλωση MKK δύο θαλάμων κατά την λειτουργία με χαμηλό pH Καθόδου

Στο διάγραμμα 23 παρουσιάζεται η καμπύλη πόλωσης η οποία κατασκευάστηκε όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.3.4 (Πειράματα Πόλωσης) .Παρατηρούμε η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (123,81 mW/m²) της MKK καταγράφεται όταν εφαρμόζεται εξωτερική αντίσταση με τιμή 500Ω. Αυτό καταδεικνύει ότι η εσωτερική αντίσταση του συστήματος είναι 500 Ω. Με την εφαρμογή άπειρης εξωτερικής αντίστασης η πυκνότητα ισχύος και η ένταση του ρεύματος μηδενίζονται, ενώ με την εφαρμογή μηδενικής εξωτερικής αντίστασης έχουμε την μέγιστη τιμή της έντασης του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας η οποία είναι 1030,53 mA/m². Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 2.6 (Ηλεκτροχημικές απώλειες) παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα κοντά στην μέγιστη πυκνότητα ρεύματος (1030 mA/m²) παρατηρούμε ότι έχουμε υπέρταση συγκέντρωσης στο σύστημα .

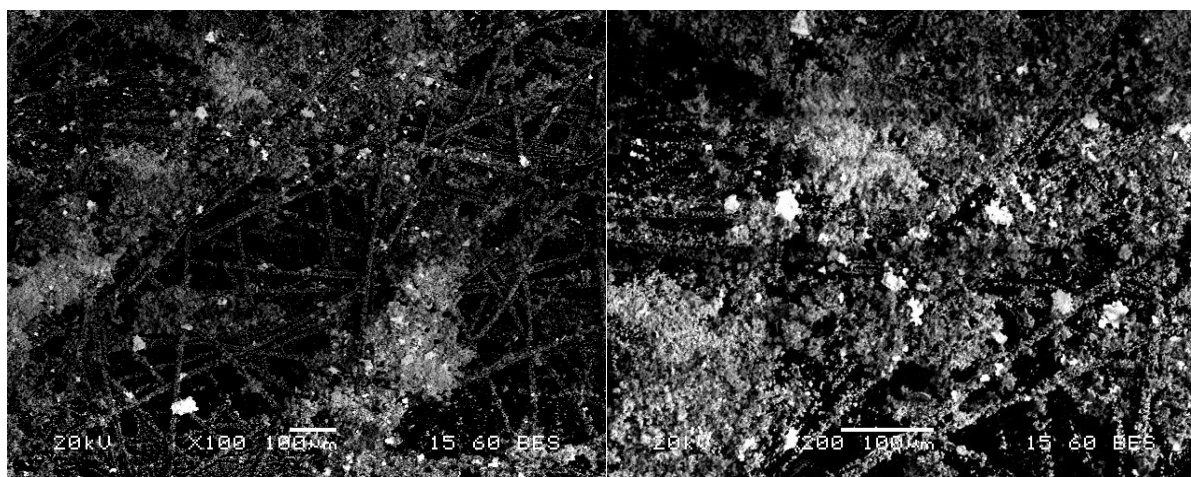
4.5. Λειτουργία MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl για αύξηση της αγωγιμότητας.

Συνολικά η λειτουργία της MKK δυο θαλάμων με προσθήκη KCl στην κάθοδο για την αύξηση της αγωγιμότητας διήρκησε 420 ώρες και διενεργήθηκαν 4 κύκλοι λειτουργίας, Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 24 στον πρώτο κύκλο λειτουργίας η πυκνότητα ισχύος δεν αυξήθηκε καθόλου μετά από σχεδόν 70 ώρες, με συνέπεια την έναρξη του επόμενου κύκλου. Βέβαιά ακόμα και στον πρώτο κύκλο όπου η ισχύς παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα (όπως και στον πρώτο κύκλο λειτουργίας με το αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο), τα αρχικά και τελικά δείγματα αργύρου που αναλύθηκαν με την μέθοδο AAS κατέδειξαν ότι η αρχική ποσότητα αργύρου που προστέθηκε στο διάλυμα της καθόδου (50ppm) εξαλείφτηκε από τα δείγματα της καθόδου σε όλους τους κύκλους.

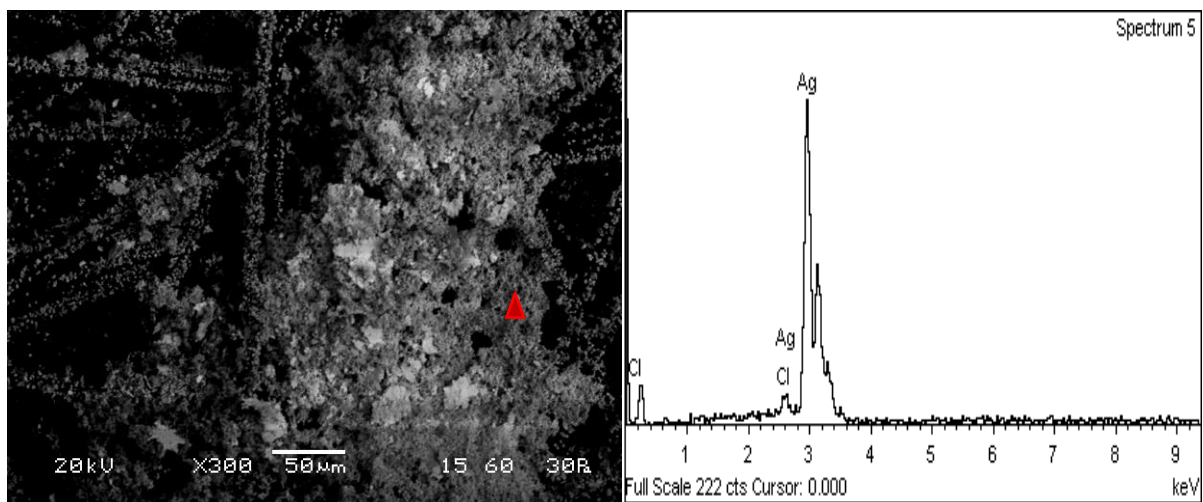


Διάγραμμα 26. Πυκνότητα ισχύος και ποσότητα αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο

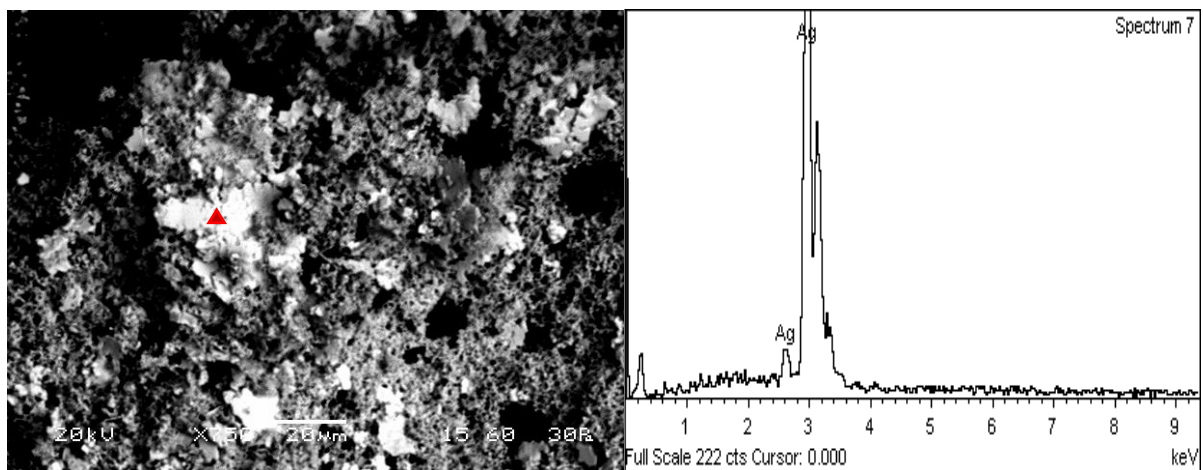
Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου μετά τον τρίτο κύκλο λειτουργίας της MKK με προσθήκη KCl



Εικόνα 21. Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο (αριστερά εικόνα 100x, δεξιά εικόνα 200x)

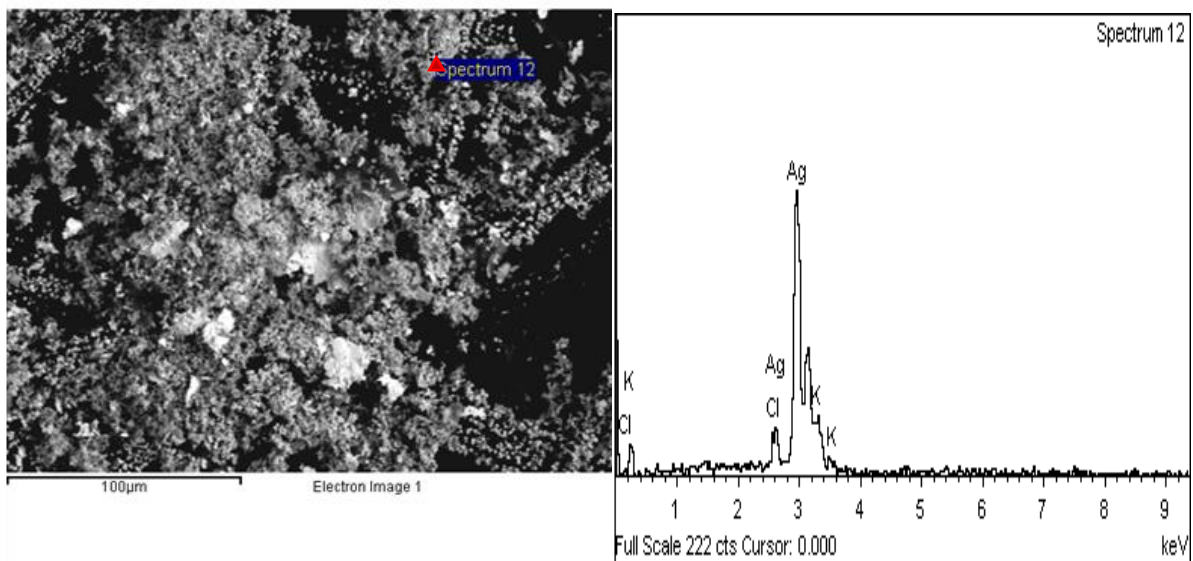


Εικόνα 22. Εικόνα με μεγέθυνση 300x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο.



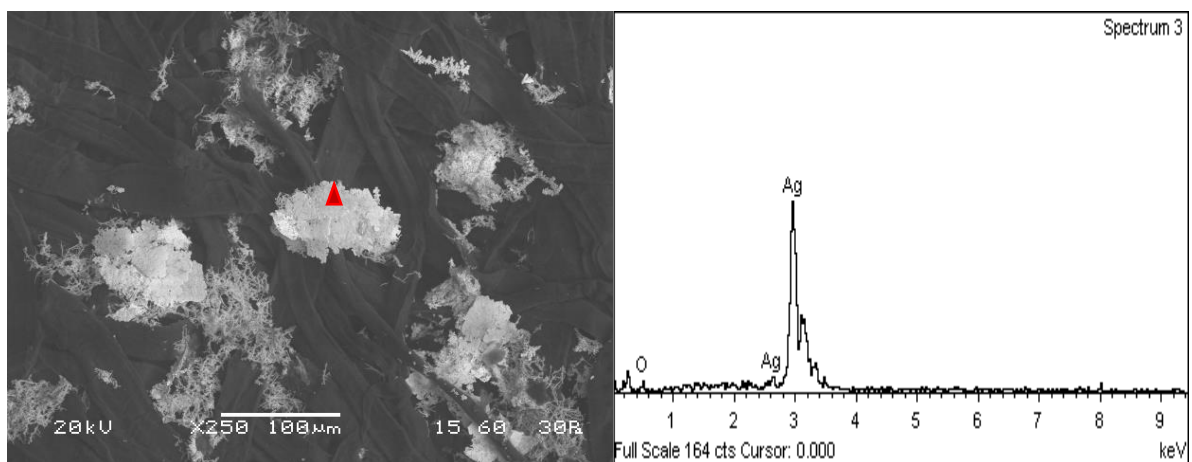
Εικόνα 23. Εικόνα με μεγέθυνση 1500x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο.

Στις εικόνες 22, 23 και 24, και με βάση τα διαγράμματα από το ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης βλέπουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις εντοπίστηκε καθαρός άργυρος επάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας. Στην εικόνα 25 εντοπίστηκε και χλώριο(Cl) και κάλιο μάλλον από την προσθήκη του χλωριούχου καλίου. Συνεπώς παρότι δεν αυξήθηκε η ισχύς παρατηρήθηκε καθαρός άργυρος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου ενώ σε κάποιες περιπτώσεις επικαλυπτόταν από ένα στρώμα χλωριούχου αργύρου.

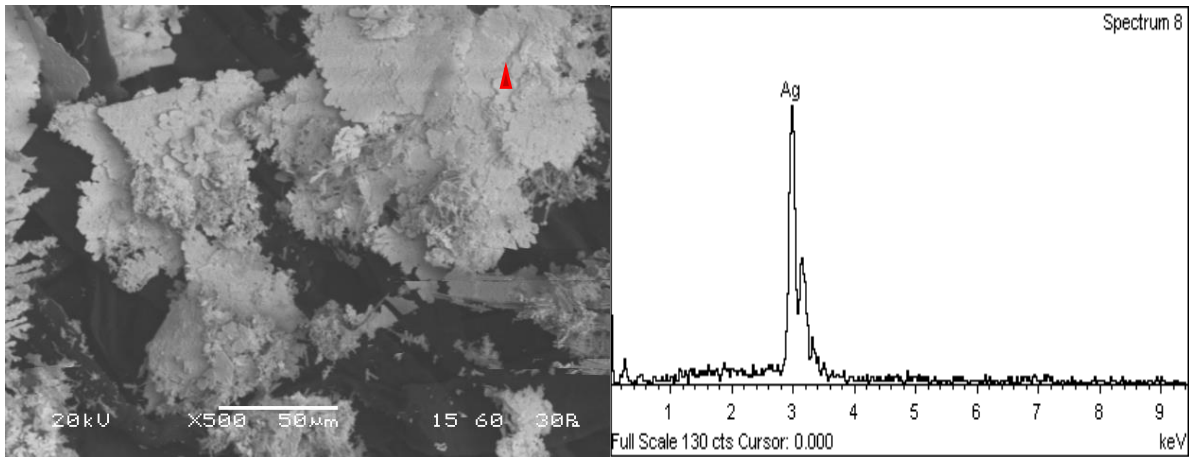


Εικόνα 24. Εικόνα με μεγέθυνση 2000x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το ηλεκτρόδιο της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο.

Για την περαιτέρω μελέτη της ανάκτησης του αργύρου έγινε ανάλυση SEM και στο διάλυμα της καθόδου μετά το πέρας του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας. Το διάλυμα διηθήθηκε με διηθητικό χαρτί, ξηράνθηκε σε ξηραντήρα και αναλύθηκε στο SEM. Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

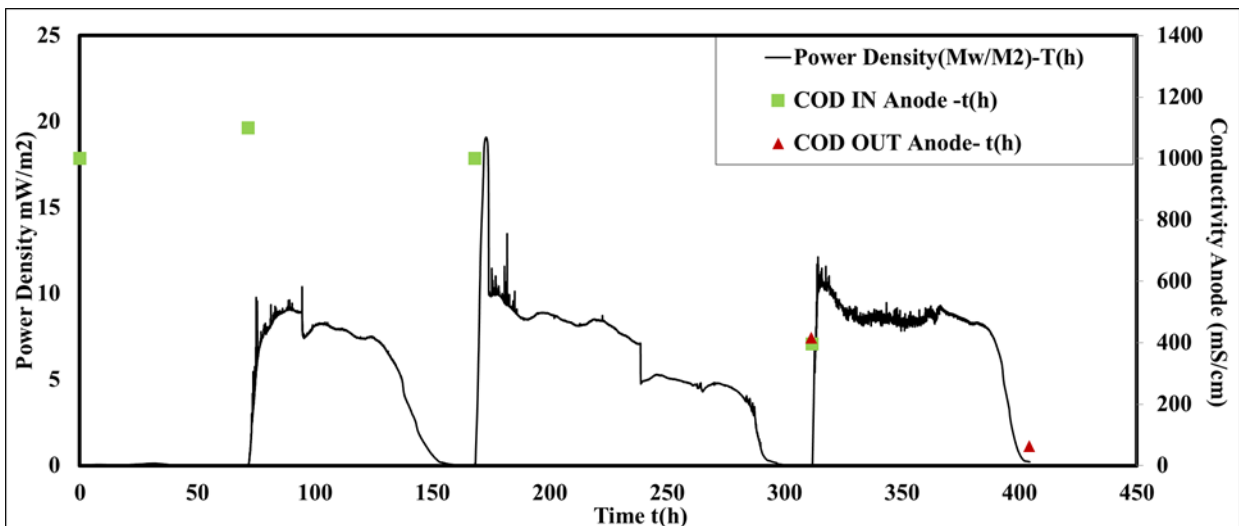


Εικόνα 25. Εικόνα με μεγέθυνση 250x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επάνω στο διηθητικό χαρτί όπου διηθήθηκε το διάλυμα της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με προσθήκη KCl στην κάθοδο



Εικόνα 26. Εικόνα με μεγέθυνση 500x από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επάνω στο διηθητικό χαρτί όπου διηθήθηκε το διάλυμα της καθόδου του 3^{ου} κύκλου λειτουργίας με προσθήκη KCl στην κάθοδο

Παρατηρούμε ότι και στις δύο εικόνες ,25 και 26, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης στα σημεία τα οποία στοχεύει ,υπάρχει καθαρός άργυρος , συνεπώς ποσότητα αργύρου κατά την διάρκεια του κύκλου έχει καταβυθιστεί στο διάλυμα της καθόδου τους 3^{ου} κύκλου λειτουργίας.

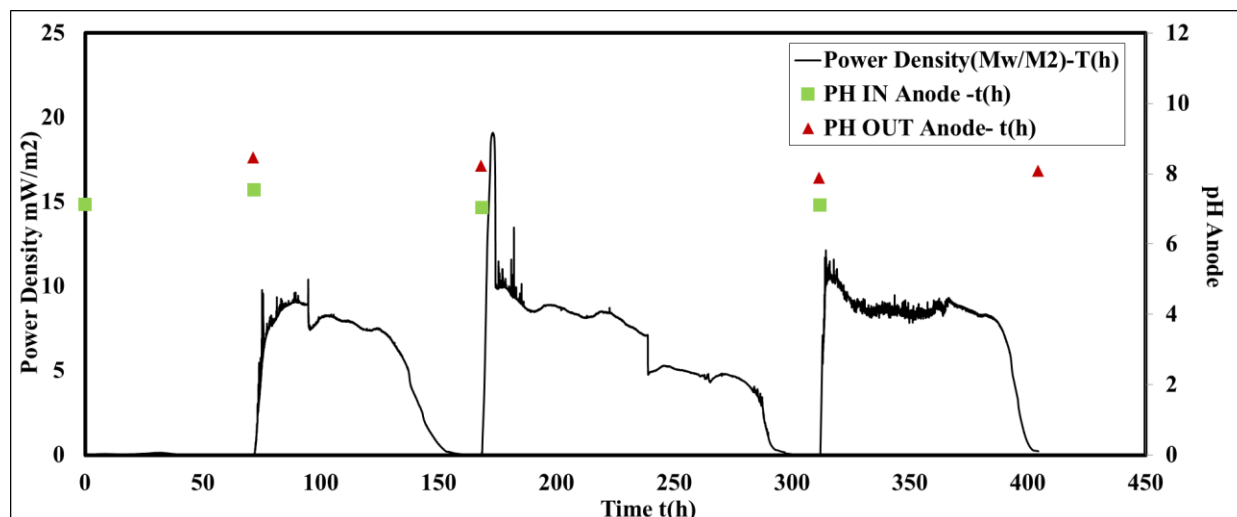


Διάγραμμα 27 Πυκνότητα ισχύος και η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου στην άνοδο συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο

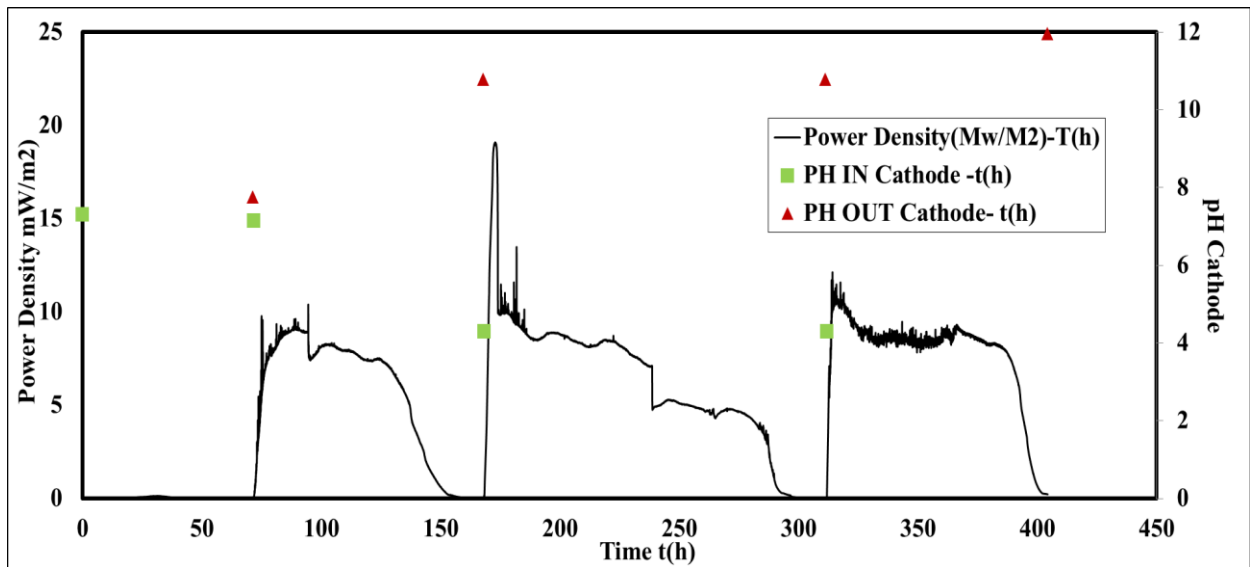
Πίνακας 13. Απομάκρυνση οργανικού φορτίου για τους 4 κύκλους λειτουργίας της MKK με προσθήκη KCl στην κάθοδο της MKK

| | 1ος Κύκλος | 2ος Κύκλος | 3ος Κύκλος | 4ος Κύκλος |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
| Διάρκεια | 71,73 | 96,57 | 143,57 | 92,6 |
| COD in (mg/L) | 1000 | 1100 | 1000 | 395,763 |
| COD out (mg/L) | 0 | 0 | 415,9604 | 63,1729 |
| ΔCOD(mg/L) | 1000 | 1100 | 584,0396 | 332,5901 |
| Δcod (%) | 100 | 100 | 58,40396 | 84,0376943 |

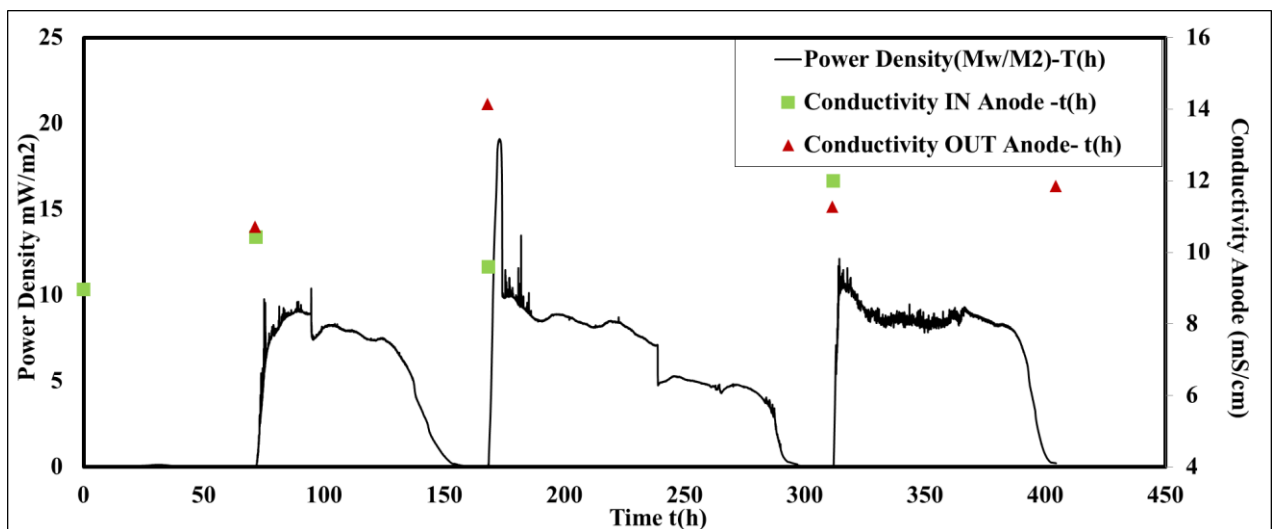
Στο διάγραμμα 25 και στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι αρχικές και τελικές ποσότητες οργανικού φορτίου καθώς και η επί τοις εκατό απομάκρυνση του από τον ανοδικό θάλαμο. Κατά μέσο όρο το αρχικό COD στην άνοδο στους τρεις πρώτους κύκλους λειτουργίας ήταν 1033,3 mg/L. Στον τέταρτο κύκλο η αρχική συγκέντρωση ήταν αρκετά μικρότερη και υπολογίστηκε στα 395,76mg/L. Κατά μέσο όρο η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν 85,2% για τους τέσσερις κύκλους λειτουργίας.



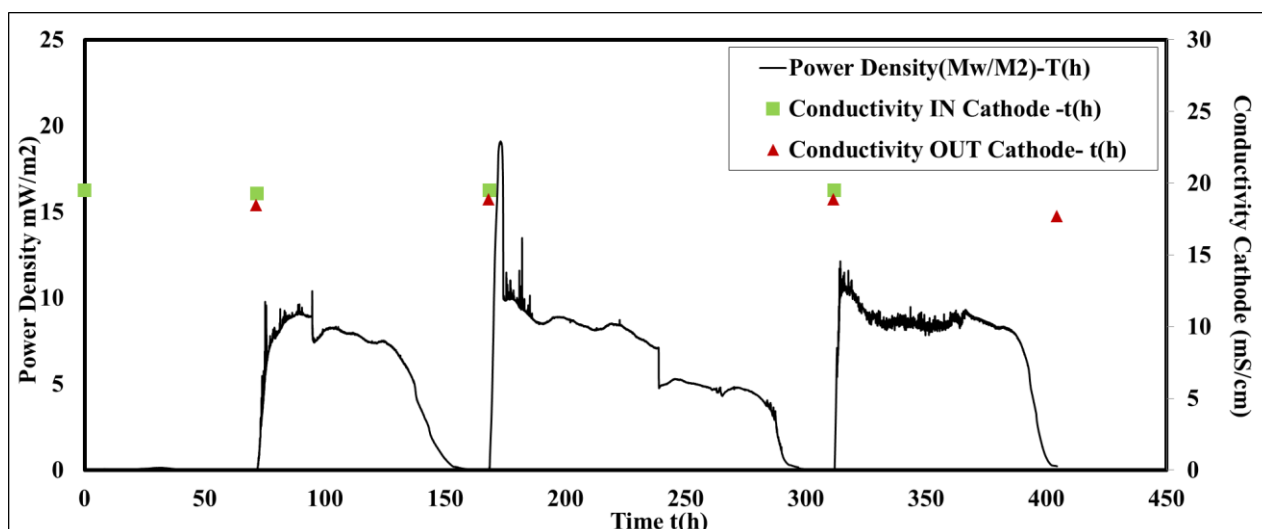
Διάγραμμα 28 Πυκνότητα ισχύος και pH ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο



Διάγραμμα 29. Πυκνότητα ισχύος και pH καθόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl κάθοδο.



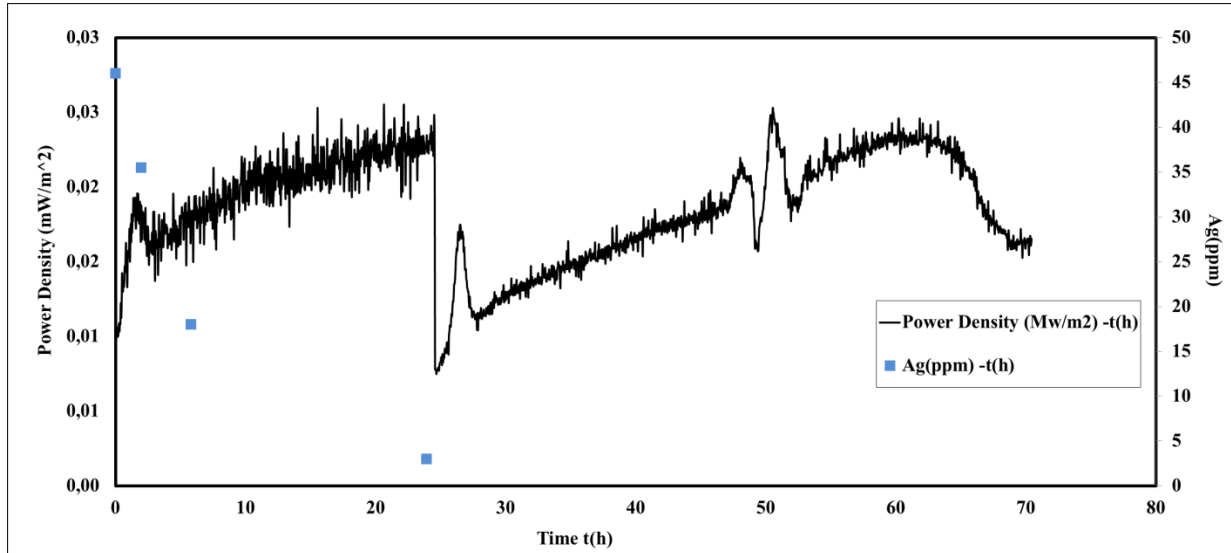
Διάγραμμα 30. Πυκνότητα ισχύος και αγωγιμότητα ανόδου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl κάθοδο.



Διάγραμμα 31. Πυκνότητα ισχύος και αγωγιμότητα καθόδου συναρτήσεως του χρόνου λειτουργίας της MKK με δέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρο και προσθήκη KCl στην κάθοδο.

Στα διαγράμματα 26,27,28 και 29 έχουμε την πυκνότητα ισχύος και το pH και την αγωγιμότητα ανόδου και καθόδου συναρτήσεως του χρόνου λειτουργίας για τους 4 κύκλους με προσθήκη KCl στην κάθοδο της MKK με σκοπό την αύξηση της αγωγιμότητας. Παρατηρήθηκε ότι το pH της ανόδου στην αρχή και το τέλος των κύκλων διατηρήθηκε μεταξύ 7 και 8. Ενώ το pH της καθόδου στο τέλος των κύκλων αυξήθηκε περίπου κατά δύο μονάδες στο τέλος του κύκλου. Η αγωγιμότητα της ανόδου και της καθόδου ακολούθησε παρόμοια συμπεριφορά με τους προηγούμενους κύκλους λειτουργίας.

4.6. Λειτουργία MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον Άργυρό με προσθήκη μόνο Νερού και Αργύρου στην κάθοδο.



Διάγραμμα 32. Πυκνότητα ισχύος και ποσότητα αργύρου συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της MKK κατά την λειτουργία με προσθήκη Νερού και Αργύρου στην κάθοδο.

Στους δύο κύκλους που λειτούργησαν με διάλυμα ανόδου μόνο με νερό και άργυρο παρατηρήθηκε ότι η πυκνότητα ισχύος δεν αυξήθηκε σχεδόν καθόλου. Όμως από τις αναλύσεις AAS που έγιναν σε δείγματα της καθόδου είδαμε ότι επιτεύχθηκε η κατανάλωση του αργύρου στις πρώτες 24 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η λειτουργία της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου με σκοπό την ανάκτηση βαρέων μετάλλων, και συγκεκριμένα αργύρου. Για αυτό το σκοπό διενεργήθηκαν πειράματα εγκλιματισμού βιοφίλμ στην άνοδο της MKK και λειτουργίας της καθόδου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Στο τέλος διεξήχθησαν τα πειράματα με αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας.

Καταρχάς παρατηρήθηκε ότι σε όλα τα πειράματα λειτουργίας της MKK η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (COD) ήταν σταθερή με μέσο όρο της τάξεως του 74,7% χωρίς να επηρεάζεται από τον αποδέκτη ηλεκτρονίων στον καθοδικό θάλαμο (οξυγόνο και άργυρος). Σε όλες επίσης τις συνθήκες λειτουργίας το pH της ανόδου και της καθόδου κυμάνθηκε μεταξύ 6-8. Η αγωγιμότητα παρέμενει σε σταθερά επίπεδα σε όλη την διάρκεια των διαφόρων κύκλων λειτουργίας μεταξύ 10-12 mS/cm στα διαλύματα ανόδου και καθόδου. Η μοναδική περίπτωση στην οποία το pH αυξήθηκε σημαντικά ήταν στα πειράματα με χαμηλό pH λειτουργίας στην κάθοδο και αποδέκτη ηλεκτρονίων τον άργυρο όπου το αρχικό pH ήταν 2 και το τελικό 8, κυρίως λόγω της απομάκρυνσης των υδρογονοκατιόντων.

Παρατηρήθηκε ότι ο άργυρος αποτελεί καλύτερο δέκτη ηλεκτρονίων από το οξυγόνο καθώς είναι διαλυμένος στο καθοδικό διάλυμα και όχι σε άλλη φυσική κατάσταση όπως το οξυγόνο στον αέρα, συνεπώς είναι πιο άμεση η παραγωγή ενέργειας. Βασικός σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η ανάκτηση του αργύρου από το διάλυμα της καθόδου. Μέσω των αναλύσεων φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) στα δείγματα από τον θάλαμο της καθόδου και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) στα ηλεκτρόδια της καθόδου παρατηρήθηκε ότι με την MKK δύο θαλάμων επιτυγχάνεται απόλυτη ανάκτηση καθαρού αργύρου. Συγκεκριμένα η ανάκτηση του αργύρου είναι της τάξεως του 99,9% στον καθοδικό θάλαμο. Από τις αναλύσεις AAS είδαμε ότι η ανάκτηση του αργύρου γίνεται τις πρώτες 6 με 8 ώρες λειτουργίας του κύκλου, όπου στο σύστημα επιτυγχάνεται η μέγιστη παραγόμενη ισχύς. Έπειτα από την κατανάλωση του αργύρου το σύστημα διατηρεί ένα σταθερό δυναμικό, το οποίο οφείλεται στην αναγωγή κάποιου άλλου δέκτη ηλεκτρονίων, πιθανώς του οξυγόνου το οποίο υπάρχει στο θάλαμο της καθόδου.

Επιτυχή ήταν τα αποτελέσματα ανάκτησης και κατά την διάρκεια λειτουργίας με αρχικό pH καθόδου ίσο με 2 καθώς παρατηρήθηκε από τις αναλύσεις AAS πλήρης κατανάλωση

του αργύρου στον καθοδικό θάλαμο. Στη περίπτωση λειτουργίας με προσθήκη KCl για την αύξηση της αγωγιμότητας σε επιθυμητά επίπεδα, από την ανάλυση SEM στο ηλεκτρόδιο της καθόδου παρατηρήθηκε ότι παράγεται χλωριούχος άργυρος και επικάθεται επάνω στο ηλεκτρόδιο. Συνεπώς η ανάκτηση του καθαρού αργύρου με χρήση χλωριόντων δεν επετεύχθη.

Από τα παραπάνω συμπεράσματα γίνεται αντιληπτό ότι οι MKK δύο θαλάμων αποτελούν μέσω της βελτιστοποίησης των διαφόρων παραγόντων λειτουργίας (pH, αγωγιμότητα, COD, ανοδικά και καθοδικά διαλύματα υλικά κατασκευής κλπ) ένα αξιόπιστο μέσο ανάκτησης αργύρου αλλά και πιθανώς άλλων βαρέων μετάλλων.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

Από την επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων και την σύνοψη των αποτελεσμάτων και των συμπερασμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας μπορούν να προταθούν κάποιες προτάσεις για μελλοντικές εργασίες επάνω στις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου.

- ✓ Μελέτη άλλων βαρέων μετάλλων ως δέκτες ηλεκτρονίων στον καθοδικό θάλαμο όπως ο χαλκός, ο μόλυβδος, το ίνδιο κλπ.
- ✓ Η περαιτέρω μελέτη του αργύρου που επικάθεται επάνω στο ηλεκτρόδιο και ο λόγος για τον οποίο αφού έχει επιτευχθεί η ολική ανάκτησή του συνεχίζεται να διατηρείται το δυναμικό σε σταθερά επίπεδα
- ✓ Διαφορετικά υλικά ηλεκτροδίων όπως ύφασμα άνθρακα ή τσόχα από άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την λειτουργία της MKK.
- ✓ Μελέτη της επίδρασης διαφορετικών επιπέδων των παραγόντων λειτουργίας όπως pH αγωγιμότητα και θερμοκρασία.
- ✓ Μελέτη λειτουργίας της MKK με πραγματικά απόβλητα βιομηχανιών τα οποία περιέχουν βαρέα μέταλλα , με σκοπό την ανάκτηση τους.

Με τις παραπάνω προτάσεις μπορεί να επιτευχθεί μια πιο ολοκληρωμένη κατανόηση του συστήματος και των δυνατοτήτων των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου για την ένταξη τους στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα αστικά και βιομηχανικά λύματα.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anthony J. Slatea, Kathryn A. Whitehead, Dale A.C. Brownson, Craig E. Banks. «Microbial fuel cells: An overview of current technology.» 2019.
- Chang S., D. Xing, B.E. Logan. *Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures. Biosensors and Bioelectronics.*, 2011.
- EEA, European Environment Agency. «Renewable energy production must grow fast to reach the 2020 target.» *European Environment Agency*, 2016.
- Fan, Y., Hu, H., Liu, H., «Enhanced coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration.» 348–354. *Journal of Power Sources*, 2007.
- Hall. «Global primary energy mix from 1800.» 2010 .
- Huang L, Li T, Liu C, Quan X, Chen L, Wang A, Chen G. *Synergetic interactions improve cobalt leaching from lithium.* *Bioresour Technol*, 2013.
- Ieropoulos I. et al. «Energy accumulation and improved performance in microbial fuel cells.» 145(2) 253-256. *Journal of power sources*, 2005.
- Ieropoulos, I., J. Greenman, and C. Melhuish,. *Improved energy output levels from small-scale microbial fuel cells.* *Bioelectrochemistry* , 2010.
- Jong, B.C., et al. *Enrichment, performance, and microbial diversity of a thermophilic mediatorless microbial fuel cell.* *Environmental science amd technology.* 2006.
- Liu H., Ramnarayanan R., Logan B.E. *Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell.* 2004: *Environmental Science and Technology*, n.d.
- Logan, Bruce E. *Microbial Fuel Cells.* 2008.
- Nael Yasri, Edward P.L. Roberts, Sundaram Gunasekaran. *The electrochemical perspective of bioelectrocatalytic activities in microbial electrolysis and microbial fuel cells.* *Energy Reports*, Elsevier Ltd, 2019.

- Nam, J.-Y et al. *Variation of power generation at different typers and conductivities in sigle chamber microbial fuel cell*. Biosensors and Bioelectronics, 2010.
- NOAA. «Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide.» 2020 .
- Oliveira V.B., Simões M., Melo L.F., Pinto A.M.F.R. *Overview on the developments of microbial fuel cells*. Biochemical Engineering Journal, 2013.
- Pandit, S.,et al.,. *Performance of electron acceptors in catholyte of a two chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane*. Bioresource technology, 2011.
- Pant D., Bogaert G., Diels L., Vanbroekhoven K. *A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production*. Bioresource Technology 101, 2010.
- . *A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production*. Bioresource Technology, 2010.
- Pier Luc Tremblay, Tian Zhang. *Electrifying microbes for the production of chemicals*. Technical University of Denmark, Hørsholm, Denmark2: Novo Nordisk Foundation Center for Biosustainability, 2015.
- Ping Zhanga, Cuicui Yanga, Yu Xua, Hai Lia, Wei Shia, Xiaoji Xiea, Min Lua, Ling Huangaa,. «Accelerating the startup of microbial fuel cells by facile microbial.» *Science direct*, 2019.
- Pommer, Habberman. *Biological fuel cells with sulphide storage capacity*. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1991.
- «Constructed Wetland Coupled Microbial Fuel Cell Technology: Development and Potential Applications.» Στο *Microbial Electrochemical Technology: Sustainable Platform for Fuels, Chemicals and Remediation*, του/της Asheesh Kumar Yadav, Vikram Garaniya, Rouzbeh Abbassi Pratiksha Srivastava, 6.3 1021-1036. 2019.
- Rabaey, K., Lissens, G., Verstraete, W.,. *Microbial fuel cells: performances and perspectives*. *Biofuels for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells*. London: IWA Publishing, 2005.
- Sammes, N. *Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization*. London: Springer , 2006.

- Science for Environment Policy, Future Brief : Bioelectrochemical systems Wastewater treatment, bioenergy and valuable chemical delivered by bacteria.* European Commission, 2013.
- Tang, X., Du, Z., Li, H. «Anodic electron shuttle mechanism based on 1-hydroxy-4-aminoanthraquinone in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications.*» *Electrochemistry Communications*, 2010.
- Καραντώνης, Αντώνης. *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας : Ιοντικά Διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική.* Αθήνα: ΣΕΑΒ, ΚΑΛΛΙΠΟΣ, 2015.
- . *Χημική Κινητική - Ηλεκτροχημείας : Εργαστηριακός Οδηγός.* Αθήνα, 2019.
- Κουλουμπή, Νίκη. *ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ.* ΑΘΗΝΑ: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΥΜΕΩΝ, 2005.
- Λυμπεράτος Γ., Βαγενάς Δ. *Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων.* Εκδόσεις Τζιόλα, 2016.
- Οξενκιουν Μ. , Παππα Α. *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης Εργαστηριακές Ασκήσεις.* Αθήνα: Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας , 2009.
- Τρεμούλη, Α. *ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΥ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.* ΠΑΤΡΑ, 2013.
- Τσικούδη, Α. «Ερευνητική εργασία: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.» Θεσσαλονίκη, 2014.
- Φραγκουλης, Παύλος. *Καθαρισμός υγρών αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα με χρήση ενεργών υλικών.* Χανιά: ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ, 2015.