



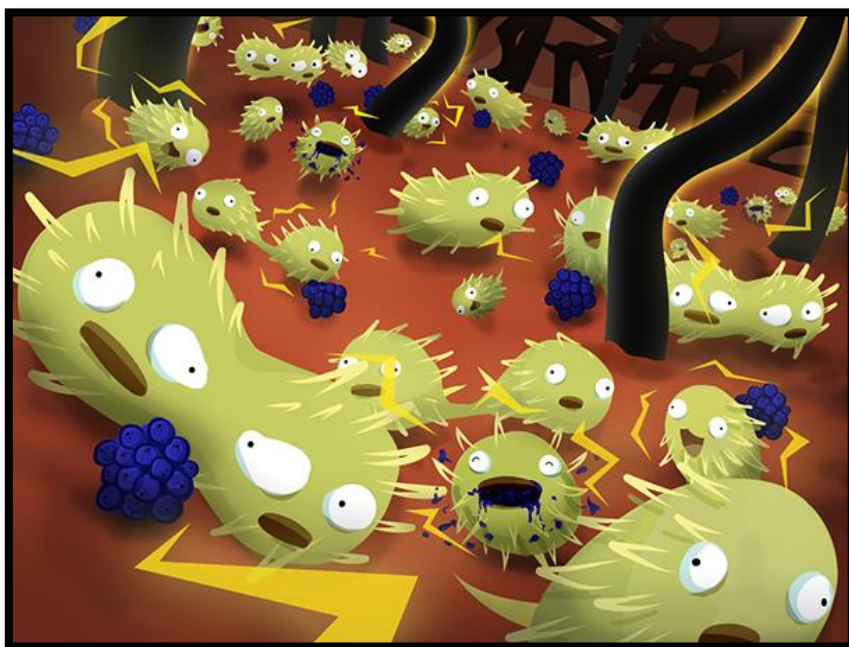
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

**ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (ΒΙΟΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ)
ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**



Διπλωματική Εργασία

ΚΥΡΙΑΚΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ

Αθήνα, Ιούλιος 2021

Ευχαριστίες

Η παρουσίαση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, σημαίνει την ολοκλήρωση των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Τα φοιτητικά χρόνια που, πλέον, ολοκληρώνονται με αφήνουν με νέες γνώσεις κι εμπειρίες. Φυσικά όλα αυτά τα χρόνια υπήρξαν δίπλα μου άνθρωποι που με στήριξαν και συνέλαβαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή τους. Ειδικά για τον τελευταίο χρόνο θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον καθένα από αυτούς ξεχωριστά.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Γεράσιμο Λυμπεράτο, που με φιλοξένησε στο εργαστήριο του και μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον θέμα. Ακόμα, την Δρ. Ασημίνα Τρεμούλη που καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας με καθοδήγησε με πολύ χρήσιμες συμβουλές και οδηγίες. Περισσότερο, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Γεράσιμο Κανέλλο, για το χρόνο που μου αφιέρωσε τους τελευταίους μήνες, που χωρίς την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του θα ήταν αδύνατη η πραγματοποίηση της εργασίας αυτής.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους νέους μου φίλους που γνώρισα εντός του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, με τους οποίους βρισκόμασταν σε καθημερινή τριβή και εκπληρώναμε μαζί τους στόχους μας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, που πάντοτε με στηρίζει και πιστεύει σε μένα, και με το κάθε κόστος με βοηθά για την υλοποίηση των στόχων μου.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ix
ABSTRACT	x
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Το ενεργειακό ζήτημα.....	1
1.2. Τα ορυκτά καύσιμα.....	1
1.3 Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	4
1.4 Διαχείριση Αποβλήτων και Βιομάζας.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	7
2.1. Αρχή λειτουργίας των ΜΚΚ	7
2.1.1 Μικροοργανισμοί και Ηλεκτρισμός	8
2.1.2 Έμμεση Μεταφορά Ηλεκτρονίων.....	8
2.1.3 Άμεση Μεταφορά Ηλεκτρονίων	9
2.2 Εφαρμογές των ΜΚΚ	11
2.3 Χαρακτηριστικά Βιοηλεκτροχημικών Συστημάτων.	15
2.3.1 Θερμοδυναμική Μικροβιακών Κελιών	15
2.3.2. Ηλεκτροχημικές Απώλειες	17
2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των Βιοηλεκτροχημικών Συστημάτων	19
2.3.3.1 Υπόστρωμα	19
2.3.3.2 Θερμοκρασία	20
2.3.3.3 pH.....	20
2.3.3.4 Ειδική επιφάνεια ηλεκτροδίων	20
2.3.3.5 Σύσταση των μικροοργανισμών.....	20
2.3.3.6 Αγωγιμότητα και ιοντική ισχύς	21
2.3.3.7 Αποδέκτες ηλεκτρονίων.....	21
2.3.3.8 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	22
3.1 Αρχή Λειτουργίας.....	22
3.2 Παραγωγή υδρογόνου	23
3.3 Παραγωγή Μεθανίου	24
3.4 Ανάπτυξη Βιοκαθόδου	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	27
4.1 Χαρακτηριστικά	27
4.1 Ορισμός	27
4.2 Βασικά Μέταλλα	28

4.3	Επικίνδυνα Μέταλλα και Μεταλλοειδή	28
4.4	Αφαίρεση Βαρέων Μετάλλων από λύματα με χρήση ΜΚΚ	28
4.5	Αρχές Λειτουργίας Ανάκτησης με χρήση ΜΚΚ	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΜΚΚ ΚΑΙ ΜΚΗ		31
5.1.	Εύρεση Υλικών Χαμηλού Κόστους και Υψηλής Απόδοσης.....	31
5.2	Υλικά της ανόδου	31
5.3	Υλικά της Καθόδου.....	32
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....		33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....		33
6.1	Περιγραφή Διάταξης ΜΚΚ	33
6.2	Περιγραφή Διάταξης ΜΚΗ	35
6.3	Καταγραφή Δυναμικού	36
6.4	Μέτρηση pH και Αγωγιμότητας	36
6.5	Προσδιορισμός Στερεών	36
6.6	Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου – ΧΑΟ, Chemical Oxygen Demand – COD39	
6.7	Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου	41
6.8	Πειράματα Πόλωσης.....	41
6.8	Υπολογισμός Απομάκρυνσης του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (%COD Reduction).....	41
6.9	Πειράματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σάρωσης.....	42
6.10	Αέρια Χρωματογραφία (GC)	42
6.11	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΚΚ.....		45
7.1	Εγκλιματισμός	45
7.2	Λειτουργία με O ₂	47
7.3	Ανάκτηση Μετάλλων από Απόβλητο Φωτοβολταϊκού	49
7.3.1	Ανάκτηση Αργύρου	52
7.3.2	Ανάκτηση Χαλκού	57
7.3.3	Ανάκτηση Αλουμινίου	61
7.3.4	Ανάκτηση Συνθετικού Αποβλήτου	65
7.3.5	Ανάκτηση Πραγματικού Αποβλήτου	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΚΗ		72
8.1	Εγκλιματισμός	72
8.2	Παραγωγή CH ₄	72
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		83
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ		84
Βιβλιογραφία		86

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1: Συσσωρευση καύσης ορυκτών καυσίμων στην επιφάνεια PM _{2.5} , όπως υπολογίζεται από το μοντέλο μεταφοράς χημικών GEOS-Chem. Το διάγραμμα δείχνει τη διαφορά στις συγκεντρώσεις επιφανειακού PM _{2.5} από το GEOS-Chem με και χωρίς εκπομπές ορυκτών καυσίμων.....	2
Εικόνα 2: Εκτιμώμενοι ετήσιοι θάνατοι λόγω έκθεσης σε ατμοσφαιρικά PM _{2.5} που δημιουργούνται από την καύση ορυκτών καυσίμων.....	2
Εικόνα 3: κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων.....	3
Εικόνα 4: αντιδράσεις οξειδωσης συνήθων υποστρωμάτων.....	7
Εικόνα 5: MKK δύο θαλάμων με οξυγόνο ως αποδέκτη ηλεκτρονίων.....	8
Εικόνα 6: Έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων σε ανοδικό θάλαμο ενός βιοηλεκτροχημικού συστήματος με διαμεσολαβητή. Αριστερά φαίνεται ένα συμβατικό κελί καυσίμου και δεξιά ένα BES αποτελούμενο από ξεχωριστές κυψέλες για τη ζύμωση και την ηλεκτρόλυση.....	9
Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση της έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων (MET) μέσω είτε εξωτερικών είτε ενδογενών διαμεσολαβητών. Οι διαλυτοί διαμεσολαβητές μεταφέρονται μέσω των βακτηρίων προς αναγωγή ή η αναγωγή διεξάγεται στην επιφάνεια των βακτηρίων με τη βοήθεια συμπλόκων στην επιφάνεια της μεμβράνης.....	9
Εικόνα 8: Προτεινόμενοι μηχανισμοί για τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς την άνοδο των MKK.....	10
Εικόνα 9: Απεικόνιση λειτουργίας Μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου ιζήματος.....	12
Εικόνα 10: Μικροβιακή κυψέλη καυσίμου ιζήματος.....	12
Εικόνα 11: σχηματική απεικόνιση (A)MKH και (B)MKK.....	22
Εικόνα 12: Αύξηση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα ανά χρονολογία.....	24
Εικόνα 13: Σχηματικός σχεδιασμός MKH δύο θαλάμων που παράγει μεθάνιο και καθοδικών διαδρομών ηλεκτρομεθανογένεσης από CO ₂ έως CH ₄ ((i) άμεση ηλεκτρομεθανογένεση, (ii) αβιοτικό H ₂ , (iii) βιοτικό H ₂ και (iv) υδρογονοτροφική μεθανογένεση).....	25
Εικόνα 14: Η διάταξη Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου.....	33
Εικόνα 15: αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2014.....	43
Εικόνα 16: Φωτογραφία από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης του αργύρου.....	54
Εικόνα 17: Οπτική σύγκριση των ηλεκτροδίων της καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης αργύρου και ενός χαρτιού άνθρακα που δεν έχει υποβληθεί σε διαδικασία ανάκτησης.....	55
Εικόνα 18: φίλτρο διήθησης διαλύματος καθόδου μετά τον κύκλο ανάκτησης αργύρου.....	56
Εικόνα 19: Φωτογραφία από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης του χαλκού.....	60
Εικόνα 20: Φωτογραφία του καθοδικού ηλεκτροδίου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης χαλκού.....	60
Εικόνα 21: Φωτογραφία από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης του αλουμινίου.....	63

Εικόνα 22: Φωτογραφία του ηλεκτροδίου της καθόδου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης του αλουμινίου.....63

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1: Επισκόπηση των βακτηρίων που μεταφέρουν ηλεκτρόνια με άμεσο τρόπο στις ΜΚΚ.....	10
Πίνακας 2: Πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα.....	16
Πίνακας 3: Πρότυπα δυναμικά αναγωγής μετάλλων.....	30
Πίνακας 4: Διαλύματα ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν ως θρεπτικά συστατικά για τους μικροοργανισμούς στα βιοφιλμ της ανόδου και τις καθόδου.....	34
Πίνακας 5: Χαρακτηρισμός Αναερόβιας Ιλύς.....	45
Πίνακας 6: Συστάσεις συστατικών στο απόβλητο από φωτοβολταϊκά κύτταρα <i>m-Si (PVO)</i> της εταιρείας <i>Hyundai</i>	49
Πίνακας 7: Τελικές συστάσεις των ενδιαφερόμενων μετάλλων μετά τη διαδικασία της απαιτούμενης αραίωσης και πριν την επεξεργασία τους με ΜΚΚ.....	50
Πίνακας 8: Συγκεντρικός πίνακας αποτελεσμάτων μεμονωμένων ανακτήσεων των εξεταζόμενων μετάλλων.....	64
Πίνακας 9: Αποτελέσματα μετρήσεων pH και αγωγιμότητας στην αρχή και στο τέλος της ανάκτησης για την άνοδο και τη κάθοδο της ΜΚΚ.	

Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Διαγραμματική απεικόνιση της αύξησης της κατανάλωσης των ορυκτών πόρων.....	3
Διάγραμμα 2: Ποσοστιαία κατανομή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ανάλογα με το μέγεθος αξιοποίησης τους.....	4
Διάγραμμα 3: Απεικόνιση της παγκόσμιας δυναμικότητας των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ανά έτος και των επιμέρους μεριδίων που αντιστοιχούν σε κάθε περιοχή.....	5
Διάγραμμα 4: Χαρακτηριστική Καμπύλη Πόλωσης.....	18
Διάγραμμα 5: ενδεικτική καμπύλη πόλωσης και καμπύλη πυκνότητας ισχύος.....	19
Διάγραμμα 6: Καμπύλη Βαθμονόμησης για τον υπολογισμό του COD.....	40
Διάγραμμα 7: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά τον εγκλιματισμό του ανοδικού ηλεκτροδίου και το COD εισόδου και εξόδου των κύκλων διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας).....	45
Διάγραμμα 8: Ηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS). Σύγκριση αποτελεσμάτων κατά τους κύκλους εγκλιματισμού.....	46
Διάγραμμα 9: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά τους κύκλους λειτουργίας της με τροφοδοσία 0.5g/L COD. Το COD εισόδου και εξόδου των κύκλων διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας). Κατά τη λειτουργία της η MKK σε αυτές τις συνθήκες ανέπτυξε Coulombic Efficiency της τάξης του 39%.....	47
Διάγραμμα 10: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά τους κύκλους λειτουργίας της με τροφοδοσία 1.5g/L COD. Το COD εισόδου και εξόδου των κύκλων διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας). Κατά τη λειτουργία της η MKK σε αυτές τις συνθήκες ανέπτυξε Coulombic Efficiency της τάξης του 55%.....	48
Διάγραμμα 11: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή αργύρου στην κάθοδο και το COD εισόδου και εξόδου του κύκλου διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας)..	52
Διάγραμμα 12: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή αργύρου στην κάθοδο και η συγκέντρωση διαλυτού αργύρου στο καθοδικό διάλυμα (δεξιός γ-άξονας).....	52
Διάγραμμα 13: Η Κυκλική Βολταμετρία Σάρωσης (CV) της MKK με αναγωγή αργύρου στην κάθοδο στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου.....	53
Διάγραμμα 14: Οι καμπύλες ισχύος που προκύπτουν (δεξιός γ-άξονας) στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου.....	53
Διάγραμμα 15: Ποιοτική και ημιποσοτική ανάλυση συστατικών στο ηλεκτρόδιο της καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.....	54
Διάγραμμα 16: : Ποιοτική και ημιποσοτική ανάλυση συστατικών στο φίτρω της κπου χρησιμοποιήθηκε για διήθηση του διαλύματος καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.....	55
Διάγραμμα 17: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή χαλκού στην κάθοδο και το COD εισόδου, εξόδου και κατά τη διάρκεια του κύκλου διαλλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας).....	57
Διάγραμμα 18: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή χαλκού στην κάθοδο και η συγκέντρωση διαλυτού χαλκού στο καθοδικό διάλυμα (δεξιός γ-άξονας).....	57
Διάγραμμα 19: Η Κυκλική Βολταμετρία Σάρωσης (CV) της MKK με αναγωγή χαλκού στην κάθοδο στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου.....	58

Διάγραμμα 20: Οι καμπύλες ισχύος που προκύπτουν (δεξιός γ-άξονας) στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου.....	59
Διάγραμμα 21: Ποιοτική και ημιποσοτική ανάλυση συστατικών στο ηλεκτρόδιο της καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.....	59
Διάγραμμα 22: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή αλουμινίου στην κάθοδο και το COD εισόδου και εξόδου του κύκλου διαλλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας).....	61
Διάγραμμα 23: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή αλουμινίου στην κάθοδο και η συγκέντρωση διαλυτού αλουμινίου στο καθοδικό διάλυμα (δεξιός γ-άξονας).....	61
Διάγραμμα 24: Η Κυκλική Βολταμετρία Σάρωσης (CV) της MKK με αναγωγή αλουμινίου στην κάθοδο στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου.....	62
Διάγραμμα 25: Οι καμπύλες ισχύος που προκύπτουν (δεξιός γ-άξονας) στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου.....	63
Διάγραμμα 26: : Ποιοτική και ημιποσοτική ανάλυση συστατικών στο ηλεκτρόδιο της καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.....	63
Διάγραμμα 27: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την συνανάκτηση των μετάλλων από το συνθετικό απόβλητο και το COD εισόδου και εξόδου του κύκλου διαλλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας).....	65
Διάγραμμα 28: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την συνανάκτηση των μετάλλων από το συνθετικό απόβλητο και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που είναι διαλυμένα στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).....	66
Διάγραμμα 29: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με το πραγματικό απόβλητο στη κάθοδο και το COD εισόδου και στις 6.5 ώρες λειτουργίας (δεξιός γ-άξονας).....	67
Διάγραμμα 30: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την επεξεργασία του αποβλήτου και οι συγκεντρώσεις του αργύρου που είναι διαλυμένος στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).....	68
Διάγραμμα 31: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την επεξεργασία του αποβλήτου και οι συγκεντρώσεις του χαλκού που είναι διαλυμένος στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).....	68
Διάγραμμα 32: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την επεξεργασία του αποβλήτου και οι συγκεντρώσεις του αλουμινίου που είναι διαλυμένο στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).....	69
Διάγραμμα 33: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την επεξεργασία του αποβλήτου και οι συγκεντρώσεις και των τριών μετάλλων που είναι διαλυμένα στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).....	69
Διάγραμμα 34: Συγκριτικό διάγραμμα δυναμικών που αναπτύχθηκαν στους κύκλους με αναγωγή οξυγόνου στη κάθοδο, στις μεμονωμένες ανακτήσεις των μετάλλων, στη συνανάκτηση των μετάλλων από συνθετικό απόβλητο και στην ανάκτηση μετάλλων από το πραγματικό απόβλητο φωτοβολταϊκών.....	71
Διάγραμμα 35: Αποτελέσματα αερίου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη πρώτη μέρα λειτουργίας.....	73
Διάγραμμα 36: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-άξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη πρώτη μέρα λειτουργίας.....	73

Διάγραμμα 37: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη δεύτερη μέρα λειτουργίας.....	74
Διάγραμμα 38: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη δεύτερη μέρα λειτουργίας.....	74.
Διάγραμμα 39: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη τρίτη μέρα λειτουργίας.....	75
Διάγραμμα 40: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τρίτη μέρα λειτουργίας.....	75
Διάγραμμα 41: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη τέταρτη μέρα λειτουργίας.....	76
Διάγραμμα 42 : Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τέταρτη μέρα λειτουργίας.....	76
Διάγραμμα 43: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη πέμπτη μέρα λειτουργίας.....	77
Διάγραμμα 44: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τέταρτη μέρα λειτουργίας.....	77
Διάγραμμα 45: Ταυτόχρονη παρακολούθηση της ποσοστιαίας μεταβολής των αερίων κατά τη διάρκεια του κύκλου παραγωγής μεθανίου.....	78
Διάγραμμα 46: Πορεία δυναμικού ΜΚΗ στο χρόνο.....	78
Διάγραμμα 47: Πορεία έντασης ρεύματος ΜΚΗ στο χρόνο.....	78
Διάγραμμα 48: πορεία πραγματικής αντίστασης ΜΚΗ στο χρόνο.....	78
Διάγραμμα 49: Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Εμπέδησης συγκριτικό διάγραμμα για κάθε μέρα του κύκλου.....	79
Διάγραμμα 50: Γραμμική βολταμετρία σάρωσης συγκριτικό διάγραμμα για κάθε μέρα του κύκλου.....	80
Διάγραμμα 51: Καμπύλες ισχύος συγκριτικό διάγραμμα για κάθε μέρα του κύκλου.....	80
Διάγραμμα 52: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τέταρτη μέρα λειτουργίας.....	81
Διάγραμμα 53: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη πρώτη μέρα λειτουργίας.....	81
Διάγραμμα 54: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τέταρτη μέρα λειτουργίας.....	82
Διάγραμμα 55: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη τέταρτη μέρα λειτουργίας.....	82

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βιοηλεκτρικά συστήματα (BES) αποτελούνται από τις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμων (ΜΚΚ) και τις Μικροβιακές Κυψελίδες Ηλεκτρόλυσης (ΜΚΗ). Τα δύο αυτά συστήματα είναι βιοαντιδραστήρες που μελετώνται και αναπτύσσονται με στόχο να προσφέρουν νέες προοπτικές στην επεξεργασία αποβλήτων και τη παραγωγή ενέργειας.

Στη παρούσα μελέτη η ΜΚΚ λειτούργησε με αρχικό στόχο τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Χρησιμοποιήθηκε συνθετικό απόβλητο με πηγή οργανικού φορτίου τη γλυκόζη και με οξειδωτικό μέσο το οξυγόνο. Μελετήθηκε η απόδοση παραγωγής ενέργειας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της γλυκόζης στο συνθετικό απόβλητο, όπου παρατηρήθηκε η καλύτερη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου με 1.5 g COD/L (CE=55%) από την αντίστοιχη με 0.5 g COD/L (39%). Εν συνεχεία χρησιμοποιήθηκε η πιο αποδοτική σύσταση για τη μελέτη της ανάκτησης πολύτιμων παραπροϊόντων.

Έπειτα, μελετήθηκε η ανάκτηση Ag, Cu και Al από απόβλητο Φωτοβολταϊκών κυττάρων m-Si (PVO), της εταιρείας Hyundai. Σε πρώτο στάδιο τοποθετήθηκαν διαλύματα που περιείχαν το κάθε μέταλλο μεμονωμένα στον καθοδικό διάλυμα. Οι ανακτήσεις που σημειώθηκαν στις 3 πρώτες ώρες λειτουργίας ήταν για τον Ag 100%, για τον Cu 36.6% και για το Al 11.3% , ενώ οι αντίστοιχη απομάκρυνση COD για τον Ag 55.96%, για τον Cu 56.1% και για το Al 42%. Σε δεύτερο σταδιο πραγματοποιήθηκε η επεξεργασία του πραγματικού αποβλήτου ύστερα από απαιτούμενη προεπεξεργασία. Οι ανακτήσεις που σημειώθηκαν στις 6.5 πρώτες ώρες λειτουργίας ήταν για τον Ag 100%, για τον Cu 30% και για το Al 6.9% , ενώ οι αντίστοιχη απομάκρυνση COD ήταν 64.6%.

Επιπλέον μελετήθηκε η ικανότητα παραγωγής μεθανίου από παροχή διοξειδίου του άνθρακα σε ΜΚΗ. Για την παραγωγή μεθανίου εφαρμόστηκε δυναμικό 0.5V. Πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη βιοκαθόδου κατά τον εγκλιματισμό με παροχή CO₂ ως μόνη πηγή άνθρακα. Μελετήθηκαν δύο κύκλοι μετατροπής του CO₂ σε CH₄. Κατά τον πρώτο κύκλο υπήρχε ανακυκλοφορία CO₂ στο διάλυμα καθόδου ενώ στον δεύτερο αυτή σταμάτησε. Και στις δύο περιπτώσεις ο αέριος χρωματογράφος επιβεβαίωσε τη δημιουργία μεθανίου από τη πρώτη μέρα λειτουργίας των κύκλων. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν παρατηρώντας τα ηλεκτροχημικά πειράματα της γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης και της ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας εμπέδησης.

Η χρήση των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου για παραγωγή βιοηλεκτρισμού με ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικού φορτίου από συνθετικό απόβλητο έδειξε ικανοποιητικές προοπτικές και αποτελεσματικότητα. Επιπλέον, η ΜΚΚ κατάφερε να ανακτήσει πλήρως τον άργυρο, ο οποίος ανήκει στα πολύτιμα μέταλλα, από το συνθετικό απόβλητο αλλά και το απόβλητο φωτοβολταϊκών. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε μερική απομάκρυνση τοξικών, μεταλλικών προσμίξεων από το απόβλητο, σε μορφή οξειδίων που επικολλήθηκαν στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Αντίστοιχα, η Μικροβιακή Κυψελίδα Ηλεκτρόλυσης κατάφερε επιτυχώς να παράξει μεθάνιο, ανάγοντας διοξείδιο του άνθρακα. Η παραπάνω ποσοτική μελέτη της μετατροπής δεν ήταν δυνατόν να μελετηθεί λόγω ανεπιθύμητων διαρροών του συστήματος. Συμπερασματικά επιβεβαιώνεται η πολυδιάστατη λειτουργία και τα πολλαπλά οφέλη της τεχνολογίας των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων, όπως και η μηδαμινές ενεργειακές τους απαιτήσεις για την επίτευξή τους.

ABSTRACT

Bioelectric systems (BES) consist of Microbial Fuel Cells (MFC) and Microbial Electrolysis Cells (MEC). These two systems are bioreactors that are being studied and developed with the aim of offering new perspectives on waste treatment and energy production.

In the present study, the MFC operated with the initial goal of generating electricity. Synthetic waste was used with organic charge source glucose and oxidizing agent oxygen. The efficiency of energy production at different concentrations of glucose in the synthetic waste was studied, where the best coulombic efficiency at 1.5 g COD / L (CE = 55%) was observed from the corresponding one at 0.5 g COD / L (39%). The most efficient recommendation was then used to study the recovery of valuable by-products.

At the next stage, the recovery of Ag, Cu and Al from m-Si (PV0) Photovoltaic cell waste by Hyundai was studied. In the first step, solutions containing each metal were placed individually in the cathodic solution. The recoveries recorded in the first 3 hours of operation were for Ag 100%, for Cu 36.6% and for Al 11.3%, while the respective COD removals for Ag 55.96%, for Cu 56.1% and for Al 42% . In the second stage, the actual waste was treated after the required pretreatment. The recoveries recorded in the first 6.5 hours of operation were for Ag 100%, for Cu 30% and for Al 6.9%, while the corresponding COD removals were 64.6%.

In addition, MEC's ability to produce methane from the supply of carbon dioxide was studied. A potential of 0.5V was applied for methane production. Biocathode development was carried out during acclimatization with CO₂ supply as the only carbon source. Two cycles of conversion of CO₂ to CH₄ were studied. During the first cycle there was CO₂ recirculation in the cathode solution while in the second it stopped. In both cases the gas chromatograph confirmed the formation of methane from the first day of operation of the cycles. The results were confirmed by observing the electrochemical experiments of linear scan voltammetry and electronic impedance spectroscopy.

The use of Microbial Fuel Cells for bioelectricity production with simultaneous removal of organic charge from synthetic waste has shown satisfactory prospects and efficiency. In addition, MFC managed to fully recover the silver, which belongs to the precious metals, from the synthetic waste but also the photovoltaic waste. At the same time, toxic, metallic impurities were partially removed from the waste in the form of oxides that adhered to the electrode surface. Correspondingly, the Microbial Electrolysis Cell successfully produced methane, reducing carbon dioxide. The above quantitative conversion study could not be studied due to unwanted system leaks. In conclusion, the multidimensional operation and the multiple benefits of the technology of bioelectrochemical systems are confirmed, as well as their zero energy requirements for their achievement.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το ενεργειακό ζήτημα

Η διαχείριση της ενέργειας είναι άμεσα συνδεδεμένη με τον άνθρωπο από την πρώτη στιγμή που αυτός εμφανίστηκε στη Γη. Αρχικά και με οδηγό το ένστικτό του ο άνθρωπος συσσωρεύει ενέργεια στις αποθήκες του σώματος του μέσω της τροφής. Αργότερα στράφηκε προς την αξιοποίηση της ενέργειας από άλλους ζωντανούς οργανισμούς, αυξάνοντας έτσι τις δυνατότητες του. Στη συνέχεια ο άνθρωπος κάλυψε τις ενεργειακές του ανάγκες με την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η αιολική, η υδραυλική και η γεωθερμική ενέργεια. (The energy Revolution , 2010)

Από τον 19^ο αιώνα και έπειτα δημιουργήθηκε η ανάγκη για χρήση των ορυκτών καυσίμων ως νέα πηγή ενέργειας. Η ανάγκη αυτή συνδέεται άμεσα με τη βιομηχανική επανάσταση και τη τεχνολογική πρόοδο. Συγκεκριμένα, στα μέσα του 18^{ου} αιώνα κατασκευάζεται η πρώτη ατμομηχανή που αποτελεί και την αφετηρία της βιομηχανικής επανάστασης αλλά και μιας σειράς τεχνολογικών εξελίξεων (εξηλεκτρισμός, ανάπτυξη συγκοινωνιών, χρήση πυρηνικής ενέργειας) που μας οδηγεί στη σημερινή εποχή της πληροφορικής και της ψηφιακής τεχνολογίας. Τα ορυκτά καύσιμα ανήκουν στη κατηγορία των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, δηλαδή που δεν έχουν αρκετά γρήγορο ρυθμό αναπλήρωσης και χρειάζονται μεγάλες φυσικές διαδικασίες εκατοντάδων χρόνων προκειμένου να επανέλθουν.

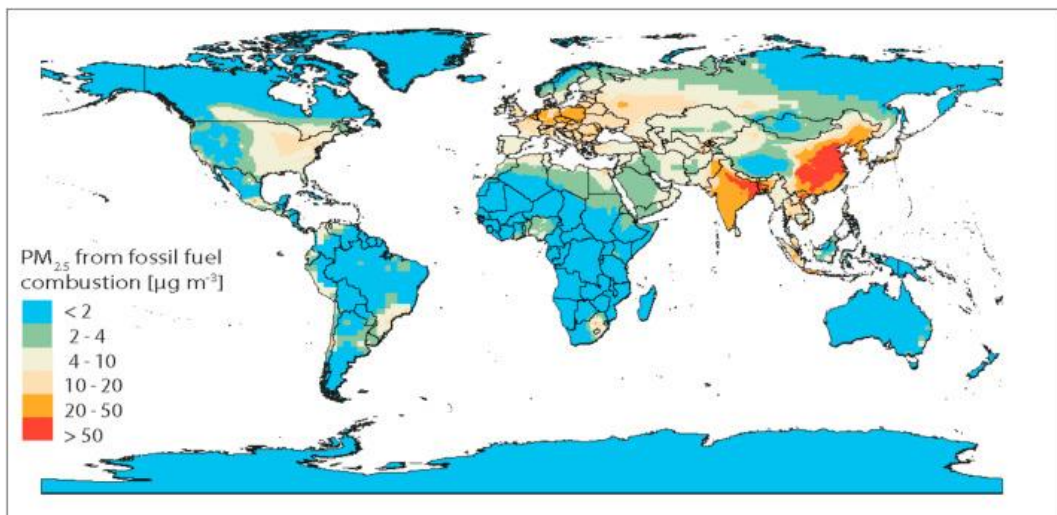
Η ιδιαίτερη ψυχρύνθεση του ανθρώπου σε συνδυασμό με την αξιοποίηση των πηγών ενέργειας που παρείχε η φύση, τον οδήγησαν σε αυτή την εντυπωσιακή εξελικτική πορεία αλλά και στο ενεργειακό πρόβλημα. Αυτό αφορά στην διαρκώς αυξανόμενη απαίτηση του ανθρώπου για κατανάλωση ενέργειας, σε συνδυασμό με τη μείωση των ενεργειακών αποθεμάτων. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να γίνει πολύ εύκολα κατανοητό αν συγκρίνουμε για παράδειγμα το πλήθος των ηλεκτρικών συσκευών που είχαμε στα σπίτια μας πριν 50 χρόνια σε σχέση με σήμερα ή το πλήθος των αυτοκινήτων που κυκλοφορούν τώρα στους δρόμους σε σχέση με τότε. Υπολογίζεται ότι ο πρωτόγονος άνθρωπος χρησιμοποιούσε ενέργεια ίση με 6.3 MJ ημερησίως την οποία εξασφάλιζε μέσω της τροφής του. Σήμερα ο άνθρωπος χρησιμοποιεί ενέργεια περίπου 1000 MJ ημερησίως. Η ανάγκη του ανθρώπου για εξέλιξη και επιβίωση οδήγησαν σε αυτή τη μεγαλειώδη ανάπτυξη. Ωστόσο τα ίδια στοιχεία θα πρέπει αν επιστρατευτούν για να καθορίσει μια νέα πορεία για το μέλλον. (All about energy , n.d.)

1.2. Τα ορυκτά καύσιμα

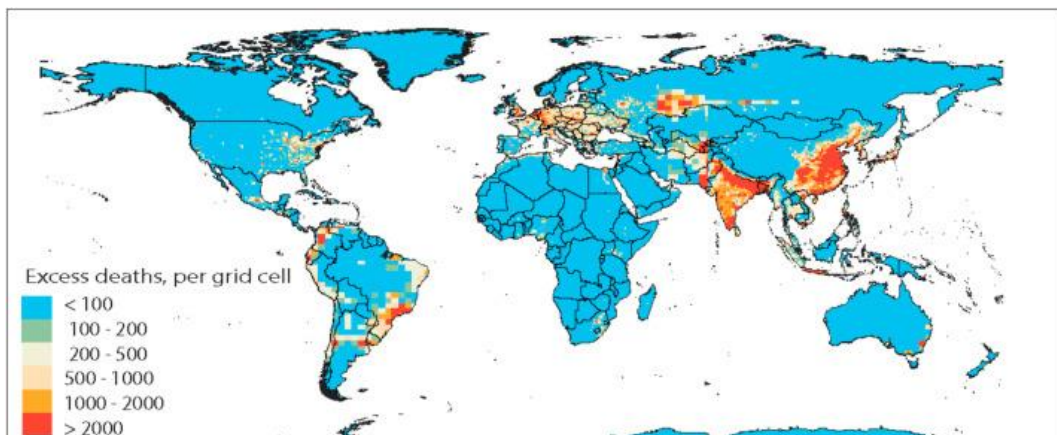
Τα ορυκτά καύσιμα σχηματίζονται σε βάθος χιλιάδων χρόνων από φυτά και οργανισμούς που βρίσκονται σε αποσύθεση και είναι θαμμένα σε κατώτερα στρώματα ιζημάτων και πέτρας. Έτσι δημιουργείται το πλούσιο σε άνθρακα απόθεμα το οποίο αποκαλούμε ορυκτό καύσιμο. Αυτά τα μη ανανεώσιμα καύσιμα τα οποία συμπεριλαμβάνουν το κάρβουνο, πετρέλαιο και φυσικό αέριο προμηθεύουν το 80% της παγκόσμιας ενέργειας (Denchak, 2018). Χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση, τη μεταφορά και τη παραγωγή ηλεκτρισμού αλλά και για τη κατασκευή μεγάλης ποικιλίας προϊόντων από ατσάλι μέχρι και πλαστικό.

Όταν τα ορυκτά καύσιμα καίγονται, απελευθερώνουν διοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια του θερμοκηπίου, τα οποία παγιδεύουν τη θερμότητα μέσα στην ατμόσφαιρα. Γι' αυτό το λόγο η χρήση των ορυκτών καυσίμων θεωρείται η βασική αιτία που οδηγεί στην υπερθέρμανση του πλανήτη και τη κλιματική αλλαγή. Οι συνέπειες οι οποίες ήδη είναι αισθητές μπορεί να είναι άμεσες, όπως εμφάνιση ακραίων θερμοκρασιών και ερημοποίηση "πράσινων" περιοχών, ή μελλοντικές όπως συνολική αλλαγή του κλίματος και καταποντισμός παράκτιων περιοχών. (Denchak, 2018)

Πέρα από την άμεση συσχέτιση των ορυκτών καυσίμων με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, εξίσου σημαντική είναι η συσχέτιση τους με την ρύπανση του ατμοσφαιρικού αέρα και την επιβάρυνση που αυτή προκαλεί στην υγεία. Η άμεση αυτή σύνδεση οφείλεται στο γεγονός ότι η καύση ορυκτών καυσίμων είναι από τις βασικές πηγές αιωρούμενων μικροσωματιδίων με διάμετρο κάτω από 2,5 μm (PM_{2.5}). Συγκεκριμένα, το σύνολο των πρόωρων θανάτων παγκοσμίως από τα αιωρούμενα σωματίδια που οφείλονται στη χρήση ορυκτών καυσίμων ήταν 10,2 εκατομμύρια. Από αυτά τα 3,9 εκατομμύρια ήταν στην Κίνα και τα 2,5 εκατομμύρια στην Ινδία, που είναι κατεξοχήν περιοχές με μεγάλη επίπτωση από τη χρήση ορυκτών καυσίμων. (GEOS-Chem, 2021)



Εικόνα 2: Συσώρευση καύσης ορυκτών καυσίμων στην επιφάνεια PM_{2.5}, όπως υπολογίζεται από το μοντέλο μεταφοράς χημικών GEOS-Chem. Το διάγραμμα δείχνει τη διαφορά στις συγκεντρώσεις επιφανειακού PM_{2.5} από το GEOS-Chem με και χωρίς εκπομπές ορυκτών καυσίμων. (GEOS-Chem, 2021)

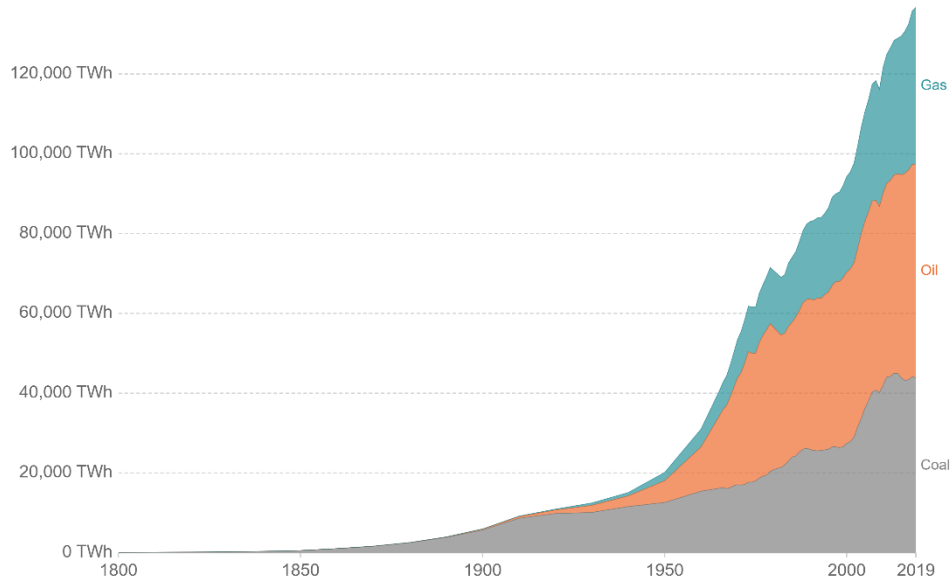


Εικόνα 2: Εκτιμώμενοι ετήσιοι θάνατοι λόγω έκθεσης σε ατμοσφαιρικά PM_{2.5} που δημιουργούνται από την καύση ορυκτών καυσίμων (GEOS-Chem, 2021)

Τα ορυκτά καύσιμα, πέρα από το γεγονός ότι αποδείχθηκαν ιδιαίτερα επιβλαβή τόσο για το περιβάλλον όσο και για την υγεία του ανθρώπου, φαίνεται ότι δεν είναι δυνατό να παραμείνουν η βασική πηγή ενέργειας για την ανθρώπινη δραστηριότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα, καθώς τα αποθέματα τους δείχνουν να εξαντλούνται. Είναι πολύ δύσκολο να βρεθούν νέα αποθέματα και τα πιο καινούργια ευρήματα ορυκτών πόρων είναι σημαντικά μικρότερου όγκου.

Global fossil fuel consumption

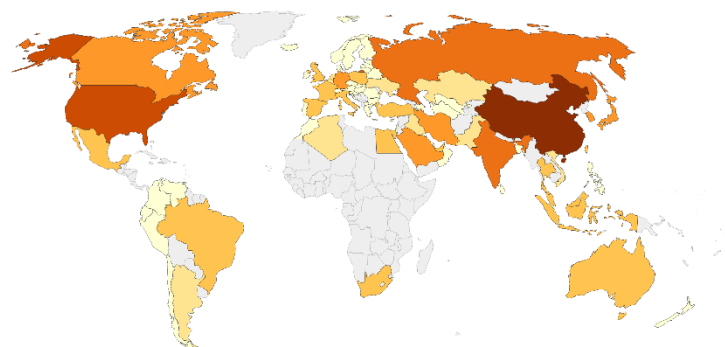
Global primary energy consumption by fossil fuel source, measured in terawatt-hours (TWh).



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

Διάγραμμα 8: Διαγραμματική απεικόνιση της αύξησης της κατανάλωσης των ορυκτών πόρων. (Energy. E.) (Smil, 2017)

Fossil fuel consumption, 2019



Source: Our World in Data based on BP Statistical Review of World Energy

OurWorldInData.org/energy • CC BY

Εικόνα 3: κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων. (Energy)

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ανάγκη εύρεσης εναλλακτικής πηγής ενέργειας για τη κάλυψη του μεγαλύτερου πλήθους των αναγκών μας είναι πιο επιτακτική από ποτέ. (Energy. V. S., n.d.)

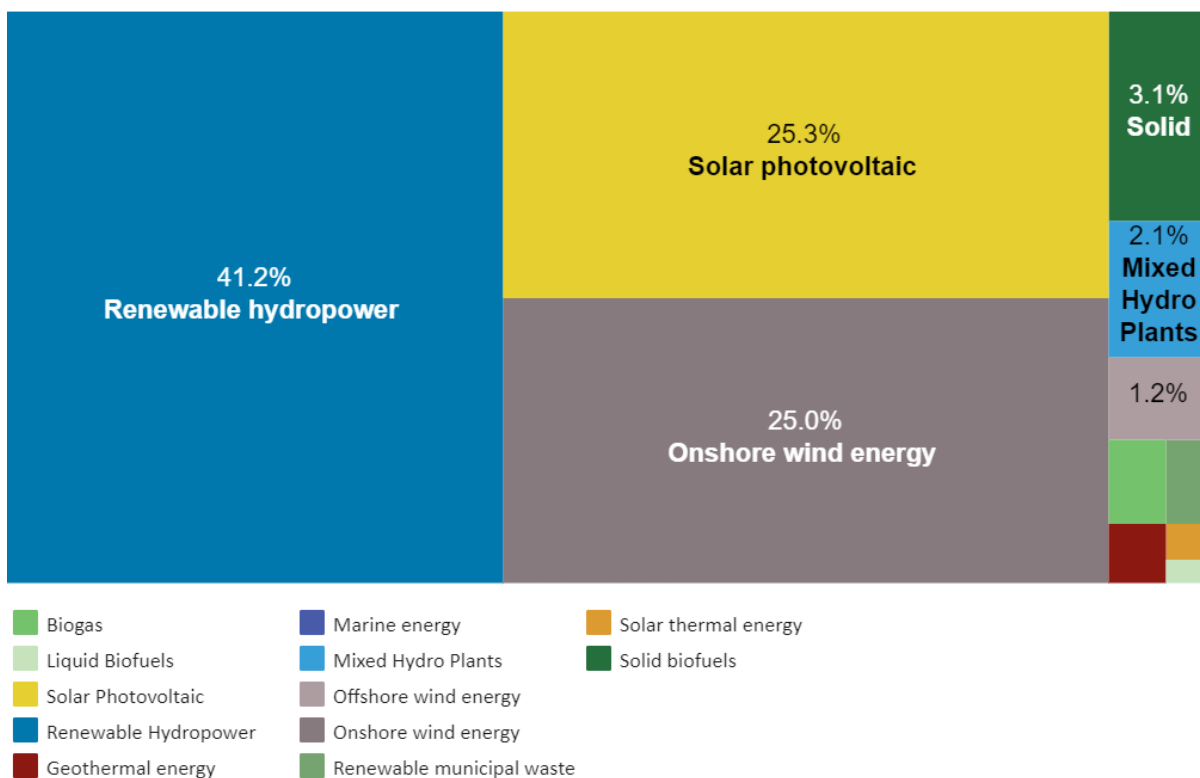
1.3 Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ή αλλιώς οι πηγές πράσινης ενέργειας είναι αυτές των οποίων τα φυσικά αποθέματα ανανεώνονται συνεχώς. Το φως του ήλιου και ο άνεμος είναι παραδείγματα τέτοιων πηγών ενέργειας που θεωρούνται ανεξάντλητες ακόμα κι αν έχουν εξάρτηση από τις καιρικές συνθήκες και τον χρόνο.

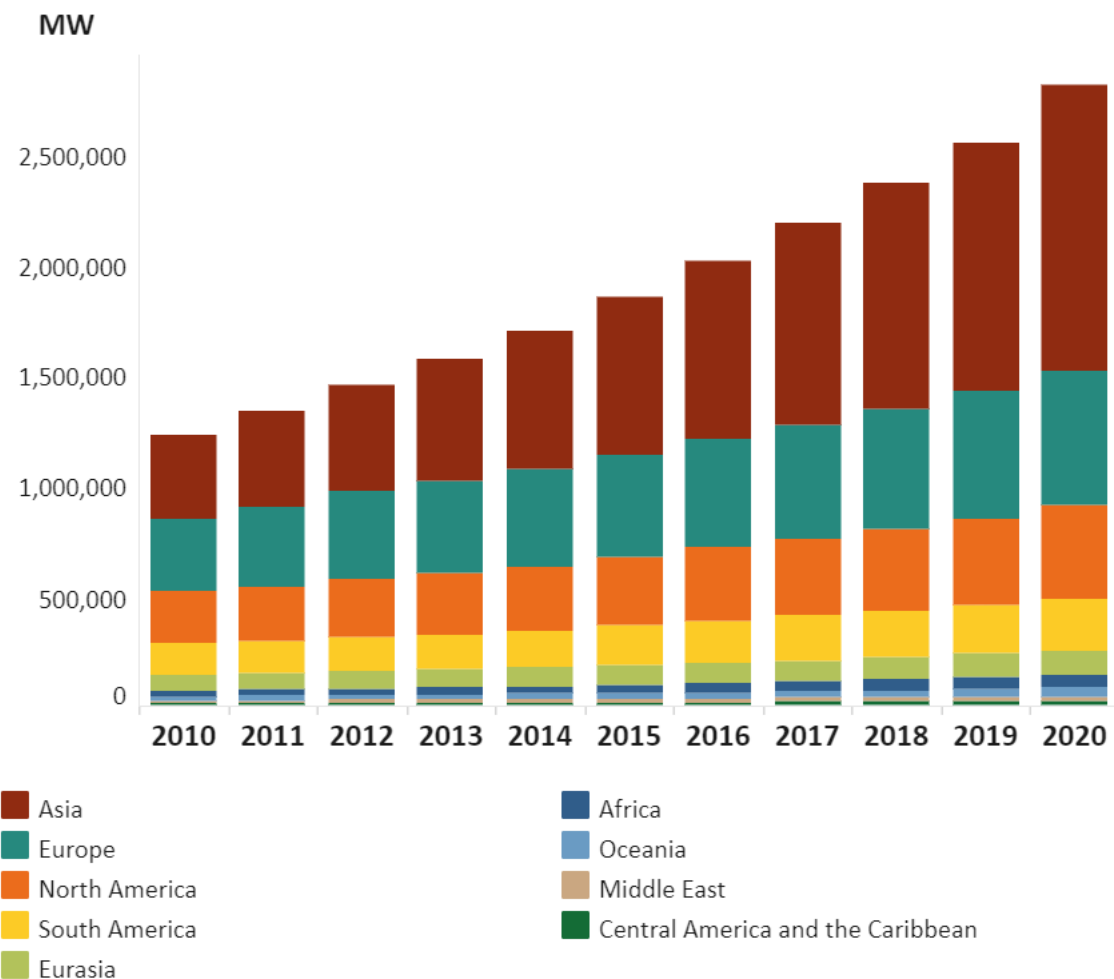
Παρόλο που οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θεωρούνται από το ευρύ κοινό σαν μια καινούργια τεχνολογία που αναμένει την εφαρμογή της, στη πραγματικότητα ο άνθρωπος τις χρησιμοποιούσε για μεταφορά, θέρμανση, γεωργία και άλλες δραστηριότητες για χιλιάδες χρόνια. Η πράσινη ενέργεια προηγήθηκε των πιο βρόμικων και βλαβερών πηγών όπως τα ορυκτά καύσιμα τα οποία όμως εμφάνιζαν σημαντικά οικονομικά πλεονεκτήματα. Ο άνθρωπος πλέον έχει στραφεί προς την εύρεση καινοτομιών και τεχνολογιών που θα μπορούν να φέρουν ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές στη καθημερινότητα του.

Τα φωτοβολταϊκά κελιά τα οποία κατασκευάζονται από σιλικόνη αλλά και άλλα υλικά, σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό. Αυτή είναι μια τεχνολογία η οποία χρησιμοποιείται τόσο συστηματικά σε επίπεδο κοινωνίας με πάρα ειδικά κατασκευασμένα για τη τοποθέτηση τους, όσο και σε οικιακό επίπεδο από τους πολίτες για την εξασφάλιση των δικών τους αναγκών. (Energy. V. S., n.d.)

Οι ανεμογεννήτριες, μπορούν να θεωρηθούν απόγονοι των παραδοσιακών ανεμόμυλων, είναι μια τεχνολογία με μεγάλη εξέλιξη και ευρεία εφαρμογή σε όλο τον κόσμο. Οι ανεμογεννήτριες έχουν μέγεθος που μπορεί να συγκριθεί με αυτό ενός ουρανοξύστη. Η αιολική ενέργεια στέφει τα πτερύγια της τουρμπίνας και έτσι τροφοδοτείται η ηλεκτρική γεννήτρια η οποία παράγει ηλεκτρισμό.



Διάγραμμα 9: Ποσοστιαία κατανομή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ανάλογα με το μέγεθος αξιοποίησης τους. (OurWorldInData.org)



Διάγραμμα 10: Απεικόνιση της παγκόσμιας δυναμικότητας των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ανά έτος και των επιμέρους μεριδίων που αντιστοιχούν σε κάθε περιοχή. (OurWorldInData.org)

1.4 Διαχείριση Αποβλήτων και Βιομάζας

Ταυτόχρονα με το ενεργειακό ζήτημα ο άνθρωπος καλείται να βρει απαντήσεις σε ότι αφορά στο ζήτημα της διαχείρισης των αποβλήτων του. Τα υλικά αντικείμενα αυτά τα οποία έχουν σταματήσει να είναι ικανά για χρήση και εξυπηρέτηση του σκοπού δημιουργίας τους καλούνται απορρίμματα ή απόβλητα. Υπάρχουν διαφορετικές κατηγορίες αποβλήτων όπως τα στερεά και τα υγρά απόβλητα, αλλά επίσης διακρίνονται και σε τοξικά και πυρηνικά απόβλητα τα οποία είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για τους βιολογικούς οργανισμούς. Το 2016 υπολογίζεται ότι τα παγκόσμια απόβλητα έφτασαν τα 2 δισεκατομμύρια τόνους. Παρόλα αυτά, οι ετήσιες μελέτες προβλέπουν ότι το ίδιο νούμερο αναμένεται να φτάσει τα 3,4 δισεκατομμύρια τόνους έως το 2050. (wikipedia, 2020)

Η λανθασμένη διαχείριση, επεξεργασία και συλλογή των αποβλήτων οδηγεί σε μια σειρά φαινομένων όπως πλημμύρες, ατμοσφαιρική ρύπανση και ζητήματα δημόσιας υγείας. Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το 1/3 των παγκόσμιων αποβλήτων δημιουργείται από τις χώρες υψηλού εισοδήματος ενώ κατέχουν εντός των συνόρων τους μόνο το 16%. Επιπλέον υπολογίζεται ότι πάνω από το 90% των αποβλήτων σε χώρες χαμηλού εισοδήματος απορρίπτονται ανοιχτά και χωρίς τη κατάλληλη επεξεργασία τους. Επομένως το θέμα της διαχείρισης τους είναι σημαντικό ζήτημα που αξίζει να το λάβουν σοβαρά υπόψη τους και οι χώρες με υψηλό εισόδημα. (Valery B. Agbor, 2011)

Το ζήτημα της διαχείρισης των αποβλήτων έρχεται να συνδυαστεί με το ενεργειακό ζήτημα για να δημιουργήσει ένα νέο ρεύμα μελέτης που αποσκοπεί στην αξιοποίηση των αποβλήτων για παραγωγή ενέργειας. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η βιομάζα η οποία είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων και καταλοίπων το οποίο παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς. Η διαδικασία παραγωγής ενέργειας μέσα από τη βιομάζα ξεκινάει από πολύ νωρίτερα, δηλαδή από τη φωτοσύνθεση κατά την οποία τα φυτά μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Τα ζώα μέσω της τροφής τους παίρνουν αυτή την ενέργεια και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Στην πραγματικότητα δηλαδή η βιομάζα είναι ενέργεια που έχει προέλθει από την ηλιακή και δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση. Μερικά από τα βασικά πλεονεκτήματα από τη χρήση της βιομάζας είναι ότι οι ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνονται κατά την καύση της είναι μηδαμινές. Επιπλέον δεν υπάρχει καθόλου θείο στη βιομάζα με αποτέλεσμα η χρήση της να συμβάλλει σημαντικά στη μείωση εκπομπών διοξειδίου του θείου και στο φαινόμενο της όξινης βροχής. (GEOS-Chem, 2021)

Διάφορες τεχνολογίες που αποσκοπούν στη δημιουργία αξιοποιήσιμης ενέργειας από τη βιομάζα έχουν ήδη αναπτυχθεί και συνεχίζουν να σχεδιάζονται νέες. Υπάρχουν θερμοχημικές διαδικασίες όπως η πυρόλυση, καύση και αεριοποίηση της βιομάζας, χημικές και βιολογικές όπως αερόβια και αναερόβια επεξεργασία και αλκοολική ζύμωση. (Valery B. Agbor, 2011)

Μία από τις πιο σύγχρονες τεχνολογίες που αναπτύσσονται και αξιοποιούν την ενέργεια που συλλέγεται από τη βιομάζα είναι τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα. Δυο κατηγορίες βιοηλεκτροχημικών συστημάτων είναι οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ) και οι Μικροβιακές Κυψελίδες Ηλεκτρόλυσης (ΜΚΗ). (Ademola Adekunle, 2019)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

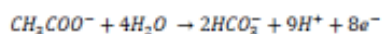
2.1. Αρχή λειτουργίας των MKK

Η λειτουργία των MKK περιστρέφεται γύρω από τα βακτήρια τα οποία λειτουργούν ως καταλύτες στη διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα. Στα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί και υποστρώματα τα οποία παρέχονται από τα απόβλητα και μέσω των κατάλληλων μεταβολικών μονοπατιών μετατρέπονται σε ηλεκτρισμό. Η MKK στηρίζει τη λειτουργία της στους ηλεκτροχημικά ενεργοποιημένους μικροοργανισμούς, οι οποίοι καταναλώνουν το υγρό απόβλητο για να τροφοδοτήσουν τη λειτουργία τους. (Du, 2007)

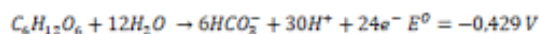
Η δράση των βακτηρίων σχετίζεται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων που κερδίζουν από έναν δότη, όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ, προς έναν δέκτη όπως είναι το οξυγόνο. Το ενεργειακό κέρδος για τα βακτήρια είναι μεγαλύτερο όταν η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη είναι μεγαλύτερη. Η διαδικασία αυτή στο εσωτερικό της MKK συμβαίνει από αναερόβιους μικροοργανισμούς οι οποίοι προσκολλάνε στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, σχηματίζοντας βιοφίλμ, και οξειδώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα για να παράγουν ηλεκτρόνια και πρωτόνια. (Rabaey

K. L., 2005c)

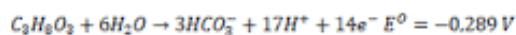
Οξικό οξύ:



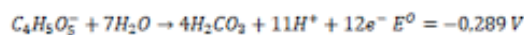
Γλυκόζη:



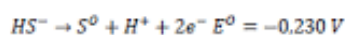
Γλυκερόλη:



Μηλικό οξύ:

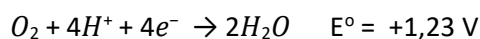


Θείο:

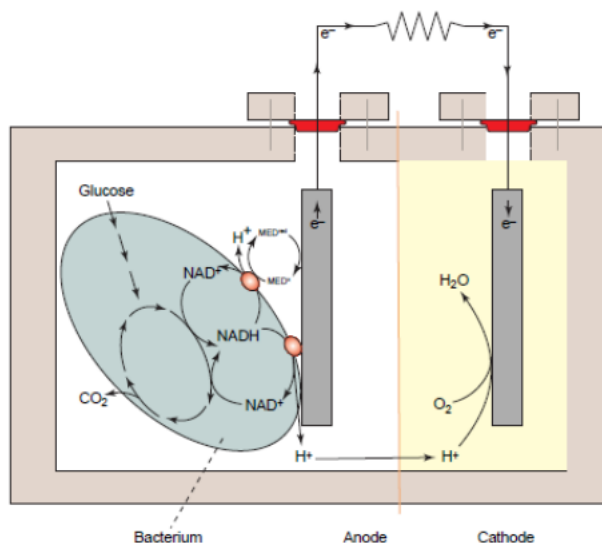


Εικόνα 4 αντιδράσεις οξείδωσης συνήθων υποστρωμάτων (Keller, 2007)

Αφού τα βακτήρια δημιουργήσουν τα ηλεκτρόνια, προκειμένου να τα μεταφέρουν στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων για να γίνει η αναγωγή του, τα οδηγούν στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Έπειτα, το στερεό πλέγμα του ηλεκτροδίου της ανόδου και ο εξωτερικός αγωγός μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο για να γίνει η αναγωγή. Κατά αυτόν τον τρόπο δημιουργείται προσανατολισμένη ροή ηλεκτρονίων και επιτυγχάνεται η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Όσον αφορά στη διαδρομή που ακολουθούν τα πρωτόνια που παράγονται κατά την οξείδωση, αυτά διαχέονται μέσα από το διάλυμα της ανόδου και διαπερνούν τη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων και εν τέλει καταλήγουν στη κάθοδο όπου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και τον δέκτη ηλεκτρονίων της καθόδου. (Pandit, In Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. Applied Energy, (2016) Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων η αντίδραση που περιγράφει την αναγωγή στο καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι η παρακάτω.



Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής MKK δύο θαλάμων στην οποία χρησιμοποιείται το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων.



Εικόνα 5: MKK δύο θαλάμων με οξυγόνο ως αποδέκτη ηλεκτρονίων (Lyon, 2010)

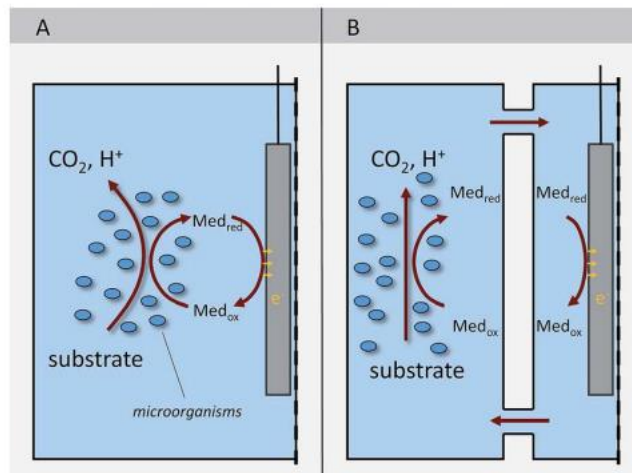
2.1.1 Μικροοργανισμοί και Ηλεκτρισμός

Η ροή ηλεκτρονίων είναι το βασικό στοιχείο του μικροβιακού μεταβολισμού. Τα βακτήρια αντλούν τα ηλεκτρόνια από έναν δότη ηλεκτρονίων που εμφανίζει το χαμηλό δυναμικό και τα μεταφέρουν σε έναν αποδέκτη με υψηλότερο δυναμικό. Ανάλογα με το είδος του αποδέκτη έχουμε δύο μεταβολικές οδούς, την αναπνοή και τη ζύμωση. Η βασική διαφορά είναι ότι κατά την αναπνοή οι αποδέκτες ηλεκτρονίων είναι εξωτερικοί, δηλαδή δεν προέρχονται από το υπόστρωμα, ενώ κατά τη ζύμωση χρησιμοποιούνται αποδέκτες ηλεκτρονίων που προέρχονται από το οργανικό υπόστρωμα. Τα βακτήρια που ακολουθούν ζυμωτικό μεταβολισμό δε χρησιμοποιούν οξυγόνο στις αντιδράσεις μεταβολισμού και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως αναερόβια. Τα βακτήρια προκειμένου να εξασφαλίσουν το μέγιστο δυνατό για αυτά κέρδος αναζητούν τον αποδέκτη με το μέγιστο δυναμικό. (Αγγελής, 2007) Στη περίπτωση που οι διαλυτοί αποδέκτες ηλεκτρονίων εξαντληθούν τότε τα βακτήρια θα ακολουθήσουν τη διαδικασία της ζύμωσης, είτε χρησιμοποιούν μη διαλυτούς αποδέκτες ηλεκτρονίων όπου θα μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια έξω από το κύτταρο για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (extracellular electron transfer, EET). Η άνοδος στις MKK αποτελεί έναν αδιάλυτο αποδέκτη ηλεκτρονίων. Οι μηχανισμοί με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί η EET μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες: την έμμεση και την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων. (Τρεμούλη, 2013)

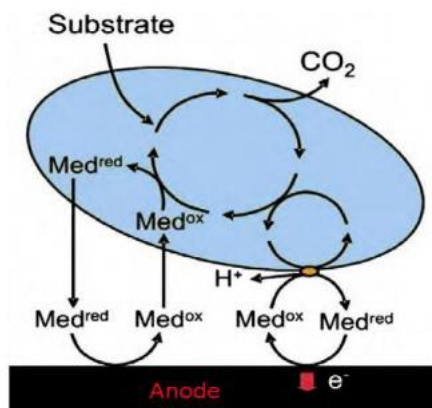
2.1.2 Έμμεση Μεταφορά Ηλεκτρονίων

Η διαδικασία της έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων εκτελείται από τον διαμεσολαβητή, ο οποίος είναι ένα οργανικό ή ανόργανο διαλυτό μόριο, το οποίο είτε ανάγεται είτε οξειδώνεται στο κύτταρο και στη συνέχεια διαχέεται προς τον αδιάλυτο αποδέκτη ή δότη ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Οι διαλυτοί διαμεσολαβητές μπορούν να μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια με τα μόρια τους από το ένζυμο οξειδοαναγωγής στο ηλεκτρόδιο. Ωστόσο, η έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να

πραγματοποιηθεί με την απευθείας επαφή του βακτηρίου με το ηλεκτρόδιο χρησιμοποιώντας ακινητοποιημένο ένζυμο οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του κυτταρικού τοιχώματος. (Habermann, 1991) (Rabaey K., 2005c)



Εικόνα 6: Έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων σε ανοδικό θάλαμο ενός βιοηλεκτροχημικού συστήματος με διαμεσολαβητή. Αριστερά φαίνεται ένα συμβατικό κελί καυσίμου και δεξιά ένα BES αποτελούμενο από ξεχωριστές κυψέλες για τη ζύμωση και την ηλεκτρόλυση. (Schroder U., 2015)



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση της έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων (MET) μέσω είτε εξωτερικών είτε ενδογενών διαμεσολαβητών. Οι διαλυτοί διαμεσολαβητές μεταφέρονται μέσω των βακτηρίων προς αναγωγή ή η αναγωγή διεξάγεται στην επιφάνεια των βακτηρίων με τη βοήθεια συμπλόκων στην επιφάνεια της μεμβράνης. (Tang, 2010)

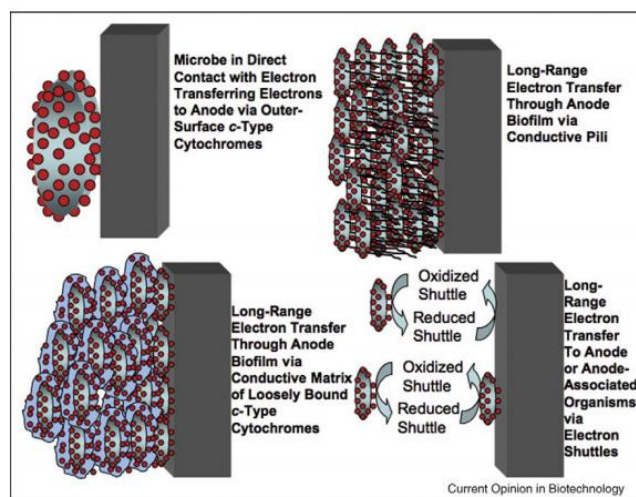
2.1.3 Άμεση Μεταφορά Ηλεκτρονίων

Στην άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς προς το ηλεκτρόδιο συμμετέχουν ένζυμα τα οποία είναι δεσμευμένα στην κυτταρική μεμβράνη. Διαφορετικά, μπορεί να επιτευχθεί μέσω αγώγιμων τριχοειδών διόδων (nanowires) τα οποία δημιουργούνται από κάποια ανοδόφιλα είδη. (Rabaey K., 2010)

Year	Microorganism	Comment
1999	<i>Shewanella putrefaciens</i> IR-1 (REF. 50)	Direct proof of electrical current generation in an MFC by a dissimilatory metal-reducing bacterium (Gammaproteobacteria)
2001	<i>Clostridium butyricum</i> EG3	First Gram-positive bacterium shown to produce electrical current in an MFC (phylum Firmicutes)
2002	<i>Desulfuromonas acetoxidans</i> ⁵¹	Identified in a sediment MFC community and shown to produce power (Deltaproteobacteria)
	<i>Geobacter metallireducens</i> ⁵¹	Shown to generate electricity in a poised potential system (Deltaproteobacteria)
2003	<i>Geobacter sulfurreducens</i> ⁴⁰	Generated current without poised electrode (Deltaproteobacteria)
	<i>Rhodospirillum rubrum</i> ²⁴	Used glucose (Betaproteobacteria)
	A3 (<i>Aeromonas hydrophila</i>) ⁵²	Deltaproteobacteria
2004	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ¹⁰	Produced low amounts of power through mediators such as pyocyanin (Gammaproteobacteria)
	<i>Desulfobulbus propionicus</i> ⁵³	Deltaproteobacteria
2005	<i>Geopsychrobacter electrodiphilus</i> ⁵⁴	Psychrotolerant (Deltaproteobacteria)
	<i>Geothrix fermentans</i>	Produced an unidentified mediator (phylum Acidobacteria)
2006	<i>Shewanella oneidensis</i> DSP10 (REF. 53)	Achieved a high power density (2 W per m ² or 500 W per m ³) by pumping cells grown in a flask into a small (1.2 mL) MFC (Gammaproteobacteria)
	<i>S. oneidensis</i> MR-1 (REF. 54)	Various mutants identified that increase current or lose the ability for current generation (Gammaproteobacteria)
	<i>Escherichia coli</i> ⁵⁵	Found to produce current after long acclimation times (Gammaproteobacteria)
2008	<i>Rhodospseudomonas palustris</i> DX-1 (REF. 57)	Produced high power densities of 2.72 W per m ² compared with an acclimated waste-water inoculum (1.74 W per m ²) (Alphaproteobacteria)
	<i>Ochrobactrum anthropi</i> YZ-1 (REF. 11)	An opportunistic pathogen, such as <i>P. aeruginosa</i> (Alphaproteobacteria)
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ⁵⁶	Reduced sulphate when growing on lactate; resazurin in the medium was not thought to be a factor in power production (Deltaproteobacteria)
	<i>Acidiphilium</i> sp. 3.2Sup5 (REF. 57)	Current at low pH and in the presence of oxygen in a poised potential system (Alphaproteobacteria)
	<i>Klebsiella pneumoniae</i> L17 ⁵ (REF. 58)	The first time this species produced current without a mediator (Gammaproteobacteria)
	<i>Thermicola</i> sp. strain JR ⁵⁶	Phylum Firmicutes
	<i>Pichia anomala</i> ⁴ (REF. 5)	Current generation by a yeast (kingdom Fungi).

*Air cathode microbial fuel cells (MFCs), except where noted. ⁵Ferricyanide cathode.

Πίνακας 3: Επισκόπηση των βακτηρίων που μεταφέρουν ηλεκτρόνια με άμεσο τρόπο στις MKK (Logan, In *Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. Nature Reviews Microbiology, 2009*)



Εικόνα 8: Προτεινόμενοι μηχανισμοί για τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς την άνοδο των MKK (D.R, 2008)

Στην εικόνα 8 φαίνονται οι διάφοροι μηχανισμοί άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να συμβαίνουν και ταυτόχρονα. Οι κόκκινες κουκίδες αντιπροσωπεύουν κυτοχρώματα εξωτερικής επιφάνειας, οι μαύρες γραμμές αντιπροσωπεύουν αγώγιμες τριχοειδείς διόδους (nanowires), και τα μπλε χωρία αντιπροσωπεύουν την εξ' αποστάσεως μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω των εξωκυτταρικών μητρών του σχηματισμένου βιοφίλμ.

2.2 Εφαρμογές των ΜΚΚ

Τα Μικροβιακά Κελιά Κουσίμων, όπως κάθε νέα τεχνολογία που παρουσιάζεται στην αγορά, στηρίζουν την επιτυχία τους στις άμεσα κερδοφόρες εφαρμογές τους. Όσο η συγκεκριμένη τεχνολογία μελετάται και εξελίσσεται τόσο πιο βαθιά γίνεται η κατανόηση της και πιο περίπλοκες οι διαδικασίες στις οποίες εφαρμόζεται. Η εύρεση και παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας είναι μια μακροπρόθεσμη διαδικασία και προοπτική που απαιτεί σημαντικές τεχνικές και κατασκευαστικές μελέτες με βάση τις βραχυπρόθεσμες εφαρμογές.

Επεξεργασία Λυμάτων

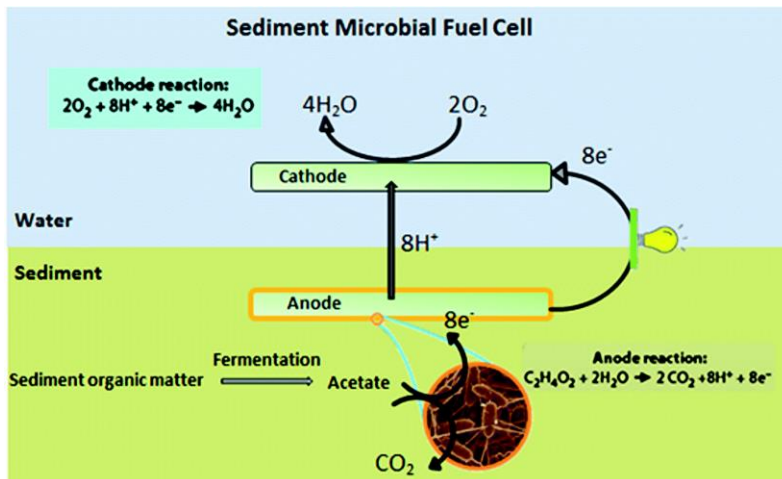
Σε παγκόσμιο επίπεδο πάνω από 2 δισεκατομμύρια άτομα δεν διαθέτουν επαρκή αποχέτευση, γεγονός που οφείλεται κατά κύριο λόγο στην έλλειψη αρχικού κεφαλαίου και στα μεγάλα λειτουργικά έξοδα. Επιπλέον, στις ΗΠΑ, 25 δισεκατομμύρια δολάρια δαπανώνται ετησίως για επεξεργασία νερού και λυμάτων. Υπολογίζεται ότι κατά τα επόμενα 20 χρόνια οι απαιτήσεις των υποδομών επεξεργασίας των λυμάτων σε κατασκευή, συντήρηση και λειτουργία θα κοστίσουν πάνω από 2 τρισεκατομμύρια δολάρια. Εξίσου εντυπωσιακό είναι το γεγονός ότι περίπου το 4% της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας των ΗΠΑ χρησιμοποιείται για τη λειτουργία των συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων και νερού. Ένα σύστημα επεξεργασίας το οποίο στηρίζεται στα ΜΚΚ προσφέρει μια σημαντική ευκαιρία για ανάπτυξη της μεθόδου, καθώς το υπόστρωμα είναι 'ελεύθερο' και τα λύματα πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε ένα σύγχρονο εργοστάσιο επεξεργασίας λυμάτων, τα ίδια τα λύματα μπορεί να περιέχουν 9.3 φορές περισσότερη ενέργεια από αυτή που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία τους. (A. Kaushik, 2020)

Η ανάκτηση ενέργειας σε μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων θα μπορούσε να οδηγήσει όχι μόνο σε ένα βιώσιμο σύστημα που βασίζεται στις ενεργειακές απαιτήσεις αλλά και στη παραγωγή περίσσειας καθαρής ενέργειας. Τα ΜΚΚ θα χρησιμοποιούνται σε ένα σύστημα επεξεργασίας ως αντικαταστάτες του υπάρχοντος βιοαντιδραστήρα, ο οποίος έχει απαιτήσεις σε ενέργεια. Ωστόσο, δεν είναι ακόμα γνωστό το πως ένα ΜΚΚ μπορεί να αναβαθμιστεί στα επίπεδα αυτά που απαιτούνται προκειμένου να αντικατασταθεί ένα συμβατικό σύστημα, ούτε ποια θα είναι τα κόστη για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος. Τα βασικά ζητήματα τα οποία απασχολούν τις μελέτες είναι η λειτουργία σε μεγαλύτερη κλίμακα και η εύρεση των κατάλληλων υλικών. Τα ΜΚΚ μπορούν να επεξεργαστούν λύματα που δεν είναι κατάλληλα για αναερόβιες διεργασίες πέψης, π.χ. λύματα χαμηλής περιεκτικότητας σε νερό και απόβλητα που αποτελούνται από πολλά πτητικά λιπαρά οξέα. (REGAN, 2006)

Περιβαλλοντικοί αισθητήρες

Η συλλογή δεδομένων από το φυσικό περιβάλλον μπορεί να είναι χρήσιμη για τη κατανόηση και τη ρύθμιση των απαιτήσεων του οικοσυστήματος. Οι αισθητήρες που τοποθετούνται στα κατάλληλα σημεία στα φυσικά περιβάλλοντα έχουν τις δικές τους απαιτήσεις σε ισχύ προκειμένου να λειτουργήσουν. Τα ΜΚΚ μπορούν πιθανότατα να χρησιμοποιηθούν ώστε να παρέχουν ενέργεια

σε αυτές τις συσκευές, σε περιβάλλοντα όπως ποτάμια και βαθιά ύδατα όπου είναι δύσκολο να υπάρχει συνεχής πρόσβαση για αντικατάσταση μπαταριών. Έχουν αναπτυχθεί Sediment Microbial Fuel Cells με σκοπό τη παρακολούθηση περιβαλλοντικών συστημάτων όπως κολπίσκων, ποταμών και ωκεανών. Η ισχύς για αυτές τις συσκευές μπορεί να παρέχεται από την οργανική ύλη η οποία περιέχεται στα ιζήματα. Η πυκνότητα ισχύος στα συγκεκριμένα κελιά καυσίμων είναι χαμηλή επειδή η περιεκτικότητα σε οργανικό φορτίο είναι χαμηλή αλλά και η εσωτερική αντίσταση του συστήματος είναι μεγάλη. Τα συστήματα που αναπτύχθηκαν μέχρι σήμερα περιορίζονται σε πυκνότητα ισχύος περίπου 30 mW/m². Ωστόσο η χαμηλή πυκνότητα ισχύος μπορεί να αντισταθμιστεί από την χρήση συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας που μπορούν να την απελευθερώνουν σε ορισμένα χρονικά διαστήματα και να τροφοδοτούν τους κεντρικούς αισθητήρες. (REGAN, 2006)



Εικόνα 9: Απεικόνιση λειτουργίας Μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου ιζήματος (Atieh Zabihallahpoor, 2015)



Εικόνα 10: Μικροβιακή κυψέλη καυσίμου ιζήματος

Η Benthic Unattended Generator (BUG) τροφοδότησε έναν σημαντήρα δεδομένων που

παρακολουθείται η θερμοκρασία του αέρα, η πίεση και η υγρασία καθώς και το νερό

θερμοκρασία. Το σύστημα διαβιβάζει δεδομένα κάθε 5 λεπτά σε έναν δέκτη με βάση την ακτή μέσω μιας μετάδοσης rf (REGAN, 2006)

Ανάκτηση χρήσιμων πόρων με χρήση MKK

Μεταλλικά ιόντα και θρεπτικά συστατικά υπάρχουν συχνά σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα, και ως εκ τούτου μπορούν να ανακτηθούν από τη ροή αποβλήτων. Αυτή είναι η πιο βιώσιμη προσέγγιση για τη διαχείριση των αποβλήτων. Οι αντιδράσεις στην κάθοδο των MKK εμπλέκονται στην ανάκτηση μετάλλων και ρεπτικών συστατικών, και έτσι αυξάνεται η αξία παραγωγής MKK καθώς είναι μια διαδικασία που μπορεί να είναι πιο οικονομικά βιώσιμη από την ανάκτηση ενέργειας. Η αναγωγή των μεταλλικών ιόντων οδηγεί στην ηλεκτρο-καθίζηση του καθαρού μετάλλου ή ενός οξειδίου του που μπορεί εύκολα να συλλεχθεί από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή να διαχωριστεί από το διάλυμα της καθόδου καθώς δεν είναι πλέον διαλυτό.

Στη περίπτωση των θρεπτικών συστατικών, ο σχεδιασμός του ίδιου του MKK διευκολύνει την αποκατάστασή τους. Το μεγαλύτερο μέρος του αζώτου που υπάρχει στα απόβλητα έχει τη μορφή ιόντων του αμμωνίου που μεταναστεύει ύπω τη δράση του ηλεκτρικού πεδίου και διαχέεται μέσα από την μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων ακόμα και με αντίθετη κατεύθυνση από αυτή της βαθμίδας συγκέντρωσης. Τα ιόντα αμμωνίου που συσσωρεύονται στον θάλαμο της καθόδου μετατρέπονται σε αμμωνία καθώς συνδυάζονται με το OH που παράγεται κατά τη διάρκεια της αναγωγικής δράσης, έτσι το θρεπτικό συστατικό μετατρέπεται σε μία εύκολα ανακτήσιμη μορφή. Το φωσφορικό άλας, από την άλλη πλευρά, ανακτάται σε ορυκτοποιημένη μορφή (struvite, vivianite, υδροξυαπατίτης, κ.λ.π.), ανάλογα με τον τύπο των μεταλλικών ιόντων που υπάρχουν στο σύστημα. (Stefano Freguia 1, 2019)

Βιοαισθητήρες με βάση τα MKK για ανίχνευση BOD

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) είναι μια πολύ γνωστή βασική παράμετρος για την αξιολόγηση της ποιότητας του νερού. Συγκεκριμένα, μια μέθοδος δοκιμής BOD πέντε ημερών (BOD5) έχει χρησιμοποιηθεί ως τυπική μέθοδος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης βιοαποικοδομήσιμων οργανικών στα λύματα. Η δοκιμή συνίσταται στη μέτρηση της ποσότητας του διαλυμένου οξυγόνου (DO) πριν και μετά την επώαση ενός δείγματος νερού για πέντε ημέρες στους 20 ° C. Αυτή η μέθοδος είναι χρονοβόρα και απαιτεί ισχυρή εμπειρία για την επίτευξη αναπαραγωγίμων αποτελεσμάτων. Υπό αυτήν την έννοια, η αξιολόγηση BOD με βιοαισθητοποίηση που βασίζεται σε MKK εμφανίζεται ως μια απλούστερη εναλλακτική μέθοδος, λιγότερο χρονοβόρα και με υψηλότερη αναπαραγωγιμότητα και ακρίβεια από μια δοκιμή BOD πέντε ημερών. Ως εκ τούτου, η χρήση των MKK για τη μέτρηση του BOD εισάγεται σταδιακά τα τελευταία χρόνια. Η μέτρηση BOD σε ένα MKK βασίζεται στην αναλογική σχέση που υπάρχει μεταξύ της τρέχουσας απόδοσης της κυψέλης (επίσης γνωστή ως απόδοση Coulomb- ή Faraday) και της ποσότητας οξειδώσιμης οργανικής ύλης που περιέχεται στην πρώτη ύλη / καύσιμο που χρησιμοποιείται για τη λειτουργία του συστήματος MKK. (Tardy, 2020)

Η ακρίβεια και η αναπαραγωγιμότητα, η γρήγορη απόκριση (ταχεία παρακολούθηση), η μακροπρόθεσμη λειτουργική σταθερότητα και η ελάχιστη υπηρεσία συντήρησης είναι τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα ενός βιοαισθητήρα BOD που βασίζεται σε MKK σε σύγκριση με τους συμβατικούς [141]. Για παράδειγμα, έχει αναπτυχθεί μια συσκευή βασισμένη σε MKK για ανίχνευση BOD που εμφανίζει πάνω από 5 χρόνια σταθερής τρέχουσας λειτουργίας. Η θερμοκρασία, το pH, η αγωγιμότητα και το ανόργανο στερεό περιεχόμενο έχουν αναφερθεί ότι επηρεάζουν σημαντικά την ευαισθησία του αισθητήρα. Ωστόσο, υπάρχουν πολλοί άλλοι κρίσιμοι παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα και την ευαισθησία των βιοαισθητήρων που βασίζονται σε MKK για παρακολούθηση BOD, όπως η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στον θάλαμο καθόδου, η εξωτερική αντίσταση,

ο ρυθμός ροής των εκρών και οποιοσδήποτε άλλος παράγοντας, που μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας του MKK.

Η περιορισμένη ποικιλομορφία των βακτηρίων και των οργανικών ουσιών που υπάρχουν, καθώς και οι χαμηλοί ρυθμοί μεταβολισμού, είναι τα κύρια μειονεκτήματα των βιοαισθητήρων BOD που βασίζονται σε MKK. Οι έρευνες που απευθύνονται για τον εντοπισμό ευπροσάρμοστων και πολύ ενεργών ηλεκτρογονικών μικροοργανισμών, ικανών να οξειδώσουν αποτελεσματικά διάφορους τύπους οργανικών ουσιών, θεωρούνται επί του παρόντος ως η πιο βιώσιμη προσέγγιση για την ενίσχυση της απόδοσης και του εύρους των αισθητήρων που βασίζονται σε MKK για ανίχνευση BOD. (Minh Hang Do, 2020)

2.3 Χαρακτηριστικά Βιοηλεκτροχημικών Συστημάτων.

2.3.1 Θερμοδυναμική Μικροβιακών Κελιών

Απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου να παραχθεί ενέργεια από τα Μικροβιακά Κελιά είναι η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στη κυψελίδα να ευνοείται θερμοδυναμικά. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποτελεί ένα μέτρο για το μέγιστο έργο που μπορεί να ληφθεί από την αντίδραση και μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης: (Μασαβέτας, 2005)

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

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

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

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

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

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

$$Q = n F$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση και F η σταθερά Faraday ($96485,3365 \text{ Coulombs} \cdot \text{mol}^{-1}$). Έτσι, συνδυάζοντας τις δύο προηγούμενες εξισώσεις προκύπτει η ακόλουθη:

$$E_{HE\Delta} = -\Delta G_r / nF$$

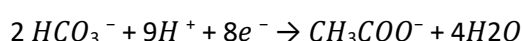
Με βάση τους παραπάνω ορισμούς και τις παραπάνω εξισώσεις μπορεί πλέον να εκφραστεί η συνολική αντίδραση με όρους δυναμικού, γνωστή και ως εξίσωση Nernst:

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

Η εξίσωση Nernst παρέχει ένα ανώτερο όριο στο δυναμικό της κυψελίδας, το οποίο πρακτικά είναι αρκετά μικρότερο του θεωρητικά προβλεπόμενου, εξαιτίας των ηλεκτροχημικών απωλειών. (Τρεμούλη, 2013)

Κανονικά ή πρότυπα δυναμικά

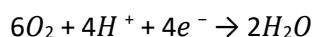
Σύμφωνα με την International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είτε στο ανοδικό είτε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εκφράζονται ως αντιδράσεις αναγωγής ιόντων, ενώ ορίζονται ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) ή το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), είναι εκείνο για το οποίο, σε πρότυπες συνθήκες (298.15 K, $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$, $[H^+] = 1 \text{ M}$) τιμή του δυναμικού του είναι ίση με το μηδέν. Για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής του δυναμικού της ανόδου, εφαρμόζεται η εξίσωση Nernst, στις συνθήκες που διεξάγεται η αντίδραση και με τις ενεργότητες των ειδών ίσες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα υπολογισμού του θεωρητικού δυναμικού της κυψελίδας όταν χρησιμοποιείται το οξικό οξύ ως υπόστρωμα και το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, η εξίσωση Nernst υπολογίζεται για την ημιαντίδραση του οξικού οξέος το οποίο οξειδώνεται από τα βακτήρια στην άνοδο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Έτσι λοιπόν, η εξίσωση Nernst έχει ως εξής:

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

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



και εκφράζεται ως:

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

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

$$E_{HE\Delta} = E_{καθ} - E_{αν}$$

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

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

Πίνακας 4: Πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα

2.3.2. Ηλεκτροχημικές Απώλειες

Όπως προαναφέρθηκε, το ηλεκτροχημικό δυναμικό της κυψελίδας, ΕΗΕΔ, είναι μία θεωρητική τιμή η οποία δε λαμβάνει υπόψη τις εσωτερικές απώλειες. Αν αυτές οι εσωτερικές απώλειες ήταν αμελητέες το δυναμικό της κυψελίδας θα ισούταν με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, OCP (Open Circuit Potential), δηλαδή το δυναμικό που παρατηρείται όταν το κύκλωμα δε διαρρέεται από ρεύμα. Άρα, θεωρητικά θα ήταν ΕΗΕΔ = OCP. Στην πράξη, όμως, η τιμή της OCP είναι αρκετά μικρότερη της ΕΗΕΔ. Η διαφορά τους οφείλεται στα λεγόμενα «εσωτερικά ρεύματα», τα οποία αποτελούν παρασιτικές διεργασίες στους θαλάμους της κυψελίδας και οφείλονται στη διάχυση, είτε του αποδέκτη ηλεκτρονίων στην άνοδο είτε του υποστρώματος στην κάθοδο, μειώνοντας σημαντικά την απόδοση της κυψελίδας (Gil, 2003). Επιπρόσθετα, καθώς μια ΜΚΚ διαρρέεται από ρεύμα, η συμμετοχή και άλλων ταυτόχρονων διεργασιών συμβάλλει στη διαφορά μεταξύ της ΕΗΕΔ και της διαφοράς δυναμικού U_{cell} μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Ειδικότερα, η διαφορά μεταξύ U_{cell} και ΕΗΕΔ οφείλεται στις εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας και αντιστοιχεί στη λεγόμενη υπέρταση της κυψελίδας, η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$\eta = E_{HEΔ} - U_{cell}$$

Η συνολική υπέρταση της κυψελίδας, ορίζεται ως η διαφορά της θεωρητικής ηλεκτρογενετικής δύναμης της κυψελίδας με την πραγματική διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Είναι αποτέλεσμα της αναπτυσσόμενης υπέρτασης στην άνοδο και στην κάθοδο, και της ωμικής υπέρτασης, $\eta_{ohm} = IR_{\Omega}$, η οποία αντιστοιχεί στο άθροισμα των ωμικών απωλειών εξαιτίας της διόδου του ηλεκτρικού ρεύματος (I) δια της ωμικής αντίστασης του συστήματος (R_{Ω}). Ο ορισμός αυτός συνοψίζεται στην παρακάτω εξίσωση: (Μπεμπέλης, 2001)

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

Οι ωμικές υπερτάσεις, που επικρατούν σε μεσαίες εντάσεις ρεύματος, οφείλονται στην αντίσταση μεταφοράς των ιόντων (πρωτονίων) μέσω του ηλεκτρολύτη και μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, καθώς και στην αντίσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα υλικά των ηλεκτροδίων αλλά και στα σημεία σύνδεσης του κυκλώματος. Για τη μείωση των ωμικών απωλειών στις ΜΚΚ μερικοί από τους προτεινόμενους τρόπους είναι οι εξής: (Τρεμούλη, 2013)

- χρήση ηλεκτρολυτών μεγαλύτερης αγωγιμότητας και ιοντικής ισχύος,
- μείωση της απόστασης των ηλεκτροδίων
- βελτίωση της αναλογίας μεγέθους ηλεκτροδίων και μεμβράνης
- επιλογή συστήματος ανταλλαγής πρωτονίων με χαμηλή αντίσταση μεταφοράς
- βελτίωση της επαφής των διαφορετικών σημείων σύνδεσης

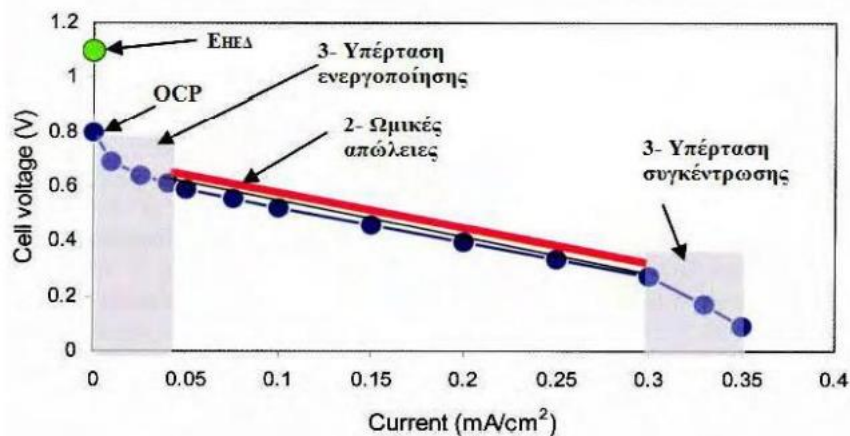
Σε χαμηλές εντάσεις ρεύματος επικρατεί η υπέρταση ενεργοποίησης ή αντίσταση πόλωσης η οποία οφείλεται στην ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται από τα αντιδρώντα συστατικά προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση οξειδοαναγωγής. Φαινόμενα που περιλαμβάνουν τη ρόφηση και εκρόφηση των αντιδρώντων, τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των βακτηρίων στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου καθώς και η φύση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, συνεισφέρουν στην υπέρταση ενεργοποίησης (Du, 2007)

Για τη μείωση της μπορεί να χρησιμοποιηθούν πιο δραστικοί καταλύτες. Ακόμα, η αύξηση της φόρτισης των καταλυτών στα ηλεκτρόδια μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική λύση καθώς με αυτό τον τρόπο περισσότερα ενεργά κέντρα συμμετέχουν στη διεξαγωγή της αντίδρασης. Έναν επιπλέον τρόπο αποτελεί και η αύξηση της πραγματικής ειδικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Η αύξηση της

ειδικής επιφάνειας μπορεί να γίνει είτε με τη βελτίωση της τραχύτητας των ηλεκτροδίων είτε με τη χρήση τρισδιάστατων υλικών (3D) (π.χ. κόκκοι γραφίτη). Τέλος, και η αύξηση της θερμοκρασίας των αντιδράσεων μπορεί να συμβάλει στη μείωση της υπέρτασης ενεργοποίησης. Ωστόσο, αυτός ο τρόπος δε συνιστάται για τις ΜΚΚ, καθώς τα βακτήρια έχουν μικρή ανοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.

Αντίθετα, σε υψηλές εντάσεις ρεύματος παρατηρείται η υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία αποτελεί περιορισμό στη μεταφορά μάζας και οφείλεται στη μειωμένη ροή των αντιδρώντων προς το ανοδικό ηλεκτρόδιο ή των προϊόντων από το ανοδικό ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα να περιορίζεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Στην ελάττωση των υπερτάσεων συγκέντρωσης μπορεί να συμβάλει η ανάδευση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων καθώς και η αύξηση της αγωγιμότητας και της πυκνότητας του βιοφίλμ, δύο παράμετροι οι οποίες μπορεί να συμμετέχουν στη βελτίωση της μεταφοράς μάζας εντός της δομής του. (Rabaey K., 2010) Από την καμπύλη πόλωσης (polarization curve), η οποία αποτελεί τη γραφική παράσταση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει της έντασης ή της πυκνότητας του ρεύματος (ένταση ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου), μπορεί σε ένα βαθμό να προσδιοριστεί η συμμετοχή των τριών διαφορετικών υπερτάσεων στη συνολική λειτουργία μιας ΜΚΚ (Fan, 2007). Από τη γραφική παράσταση αυτή, μπορεί να προσδιοριστεί επιπλέον η καμπύλη ισχύος, βάσει της εξίσωσης:

$$P = U_{\text{cell}} I$$



Διάγραμμα 11: Χαρακτηριστική Καμπύλη Πόλωσης (Τρεμούλη, 2013)

Από την καμπύλη πόλωσης, ακόμα, μπορεί να προσδιοριστεί η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας R_{int} χρησιμοποιώντας την κλίση της γραμμικής περιοχής που απεικονίζεται με κόκκινο χρώμα. Η εξίσωση της περιοχής αυτής είναι η:

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

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

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

$$R_{\text{t}} = R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}$$

Λαμβάνοντας υπόψη το νόμο του Ohm $U_{cell} = R_t I$ η ισχύς υπολογίζεται ως εξής:

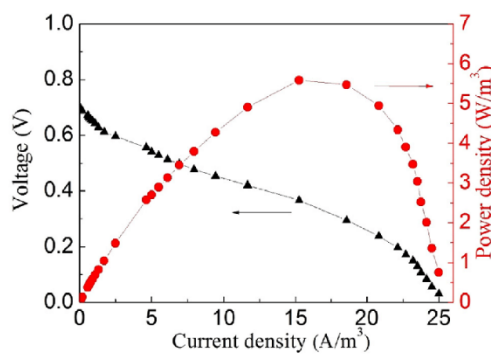
$$P = U_{cell}^2 / R_t$$

Και η μέγιστη δυνατή παραγωγή ισχύος ως:

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

Ωστόσο, η μέγιστη παραγωγή ισχύος της κυψελίδας, δηλαδή η χρήσιμη ισχύς που παράγεται από το σύστημα δίνεται από τη σχέση:

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



Διάγραμμα 12: ενδεικτική καμπύλη πόλωσης και καμπύλη πυκνότητας ισχύος. (Zhang)

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

2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των Βιοηλεκτροχημικών Συστημάτων

Η λειτουργία των MKK και των MKH επηρεάζεται από σημαντικό αριθμό παραγόντων, ως προς την ανάπτυξη και τη σύσταση των μικροοργανισμών αλλά και προς τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων. Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών και του βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο της ανόδου εξαρτάται από το οργανικό υπόστρωμα, τη θερμοκρασία, το pH και την ειδική επιφάνεια των ηλεκτροδίων. (Zuo, 2007) Τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την παραγωγή ηλεκτρισμού στις MKK είναι το υλικό και η απόσταση των ηλεκτροδίων όπως προαναφέρθηκε, ο αποδέκτης ηλεκτρονίων που θα χρησιμοποιηθεί, η αγωγιμότητα των διαλυμάτων ανόδου και καθόδου και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) σε περίπτωση συνεχούς λειτουργίας. (Du, 2007)

2.3.3.1 Υπόστρωμα

Η επιλογή του υποστρώματος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους βιολογικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων. Τα πιθανά υποστρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικίλουν από καθαρά συστατικά έως πολύπλοκα μίγματα οργανικής ύλης όπως τα λύματα. Μερικά από τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται σε MKK είναι η γλυκόζη, το οξικό οξύ, η αιθανόλη, η λιγνινοκυτταρική βιομάζα, τα απόβλητα βιομηχανιών οργανικών προϊόντων (ζύθος, γάλα, δέρμα, ύφασμα κ.α.), τα αστικά λύματα και οι απορροές των ΧΥΤΑ. Οι τιμές COD των προαναφερθέντων υποστρωμάτων κυμαίνονται από 0,0053 έως 5,57 gCOD/L και συνήθως φέρουν χαμηλή αγωγιμότητα (~3 mS/cm). (Pandey)

Από αυτά, η γλυκόζη είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα και χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή συνθετικής τροφοδοσίας, σε μελέτες όπου εξετάζονται πρωτότυπες διατάξεις και νέες συνθήκες λειτουργίας των MKK. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της γλυκόζης είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα από μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών, γεγονός που διευκολύνει τον εμπλουτισμό των MKK με βακτήρια. Ένα μειονέκτημα της γλυκόζης είναι ότι μπορεί να υποστηρίξει την ανάπτυξη μεθανογόνων βακτηρίων που καταναλώνουν υπόστρωμα χωρίς την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, μειώνοντας έτσι την απόδοση των MKK. (Pant D., 2010)

2.3.3.2 Θερμοκρασία

Η συνήθης θερμοκρασία για τη λειτουργία μιας κυψελίδας είναι η θερμοκρασία δωματίου (25 – 35 °C), καθώς σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών ευδοκιμεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών και για αυτό οι περισσότερες έρευνες έχουν διεξαχθεί σε αυτό. Μείωση της θερμοκρασίας από τους 30 στους 4 °C παρουσιάζει σχεδόν γραμμική μείωση της αποδιδόμενης ισχύς της κυψελίδας. Όταν ο μικροβιακός πληθυσμός της κυψελίδας αποτελείται από θερμοφιλά βακτήρια, τότε η MKK παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση σε θερμοκρασία της τάξης των 50 °C και άνω (Jong, 2006)

2.3.3.3 pH

Το pH που επιλέγεται κατά τη λειτουργία των περισσότερων συστημάτων είναι ουδέτερο (περίπου 7), ώστε να ευνοείται η ανάπτυξη των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων. Ωστόσο, κατά τη λειτουργία τους ο μεταβολισμός του υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς οδηγεί σε μεταβολές του pH στην άνοδο και την κάθοδο. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή πρωτονίων στην άνοδο έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του pH, ενώ η κατανάλωσή τους στην κάθοδο οδηγεί σε αύξηση του pH. Για την καταπολέμηση του φαινομένου αυτού και τη διατήρηση του pH σε ουδέτερα επίπεδα προστίθεται συχνά κατάλληλο ρυθμιστικό διάλυμα (Oliveira, 2013)

2.3.3.4 Ειδική επιφάνεια ηλεκτροδίων

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

2.3.3.5 Σύσταση των μικροοργανισμών

Η σύσταση των μικροοργανισμών και η απόδοση μιας MKK είναι αλληλένδετα. Πιο συγκεκριμένα, η σύσταση επηρεάζεται από τη λειτουργία μιας MKK και αντίστροφα η απόδοση αυτής επηρεάζεται από τη σύσταση των μικροοργανισμών (Sun, 2014). Πιο συγκεκριμένα, σε συνθήκες συνεχούς έργου δύναται να απομακρυνθεί μέχρι και το 99% των μικροοργανισμών του αρχικού βιοφίλμ σε σύντομο χρονικό διάστημα (20 ημερών) (Madjaron, 2016). Επίσης, τα γένη των βακτηρίων που επιλέγονται και η αλληλεπίδραση που αναπτύσσουν μεταξύ τους μπορούν να αυξήσουν την απόδοση της κυψελίδας. Τέλος, η ανάπτυξη ανταγωνιστικών μικροοργανισμών μπορεί να οδηγήσει σε κατανάλωση του υποστρώματος από βακτήρια με διαφορετικά μεταβολικά μονοπάτια και έτσι να μειωθεί η παραγωγή ηλεκτρισμού σε μια MKK.

2.3.3.6 Αγωγιμότητα και ιοντική ισχύς

Η απόδοση μιας MKK εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό και από την αγωγιμότητα και την ιοντική ισχύ των διαλυμάτων ανόδου και καθόδου. Μεγάλες τιμές αυτών διευκολύνουν τη μετακίνηση των πρωτονίων προς την άνοδο. Αύξηση της αγωγιμότητας συνεπάγεται πολλαπλασιασμό της παραγόμενης πυκνότητας ρεύματος και της ισχύος της MKK. Η ιοντική ισχύς μπορεί να μεγιστοποιηθεί και να εξισωθεί στους θαλάμους ανόδου και καθόδου με την προσθήκη άλατος. Ωστόσο, υπερβολική αύξηση της αλατότητας μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς. (Nam, 2010) (Olivier, 2012). Η μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl στο ανοδικό διάλυμα των MKK μπορεί να οδηγήσει στην εύρεση μια βέλτιστης συγκέντρωσης για την αύξηση της απόδοσής τους, χωρίς να επηρεάζονται αρνητικά τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια (Lefebvre O., 2006)

2.3.3.7 Αποδέκτες ηλεκτρονίων

Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε μία MKK παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από την αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο. Λόγω του χαμηλού κόστους, της αφθονίας, και του υψηλού δυναμικού αναγωγής που αναπτύσσει, το οξυγόνο αποτελεί τον συνηθέστερο δέκτη ηλεκτρονίων σε μία MKK. Ωστόσο, ο χαμηλός ρυθμός αναγωγής του, ο περιορισμός διαλυτότητάς του και το ενεργειακό του κόστος οδήγησαν στην αναζήτηση εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, διάφορα μέταλλα, που είτε υπάρχουν σε ένα αστικό λύμα και είναι επιθυμητή η απομάκρυνσή τους, είτε άλατα μετάλλων που προστίθενται στο χώρο της καθόδου, όπως το σιδηροκυανιούχο κάλιο και το διχρωμικό κάλιο. Έρευνα γίνεται επίσης και για τη χρήση χλωριούχου χαλκού ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. (Pandit, Performance of electron acceptors in catholyte of a two-chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane. , 2011)

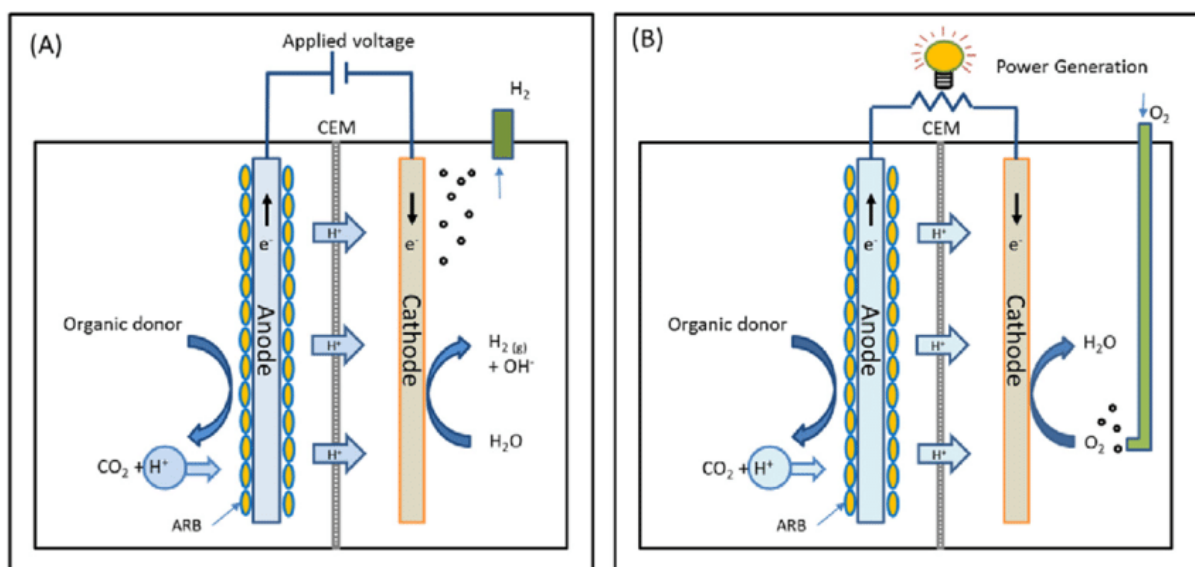
2.3.3.8 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)

Ο ρυθμός ροής της τροφοδοσίας και κατά συνέπεια ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι παράγοντες που επηρεάζουν και αυτοί με τη σειρά τους την απόδοση των MKK. Ως υδραυλικός χρόνος παραμονής ορίζεται το μέσο χρονικό διάστημα κατά το οποίο το υπόστρωμα διατηρείται εντός της κυψελίδας σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας ($HRT = V/F$, όπου V (m^3): ο όγκος της κυψελίδας και F (m^3/h): η παροχή της τροφοδοσίας). Στα πλαίσια ερευνών έχει διαπιστωθεί ότι αύξηση του ρυθμού τροφοδότησης και συνεπώς μείωση του HRT οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ισχύος λόγω της διατήρησης υψηλής συγκέντρωσης οργανικού φορτίου. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται, ωστόσο, μείωση του ποσοστού απομάκρυνσής του (Oliveira, 2013). Επιπλέον, υπερβολική αύξηση του ρυθμού τροφοδότησης μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την αποκόλληση του βιοφίλμ από τα ηλεκτρόδια ανόδου. Αναζητείται, λοιπόν, ο κατάλληλος HRT ούτως ώστε τόσο η πυκνότητα του ρεύματος, όσο και το ποσοστό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου να διατηρούνται σε υψηλές τιμές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

3.1 Αρχή Λειτουργίας

Σκοπός της τεχνολογίας των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων είναι η ανάπτυξη μεθόδων και διαδικασιών επεξεργασίας λυμάτων με μεγάλο οργανικό φορτίο με στόχο τον καθαρισμό και τη θεραπεία τους πριν αυτά επιστρέψουν στο περιβάλλον. Παρόλα αυτά οι διαδικασίες που συμβαίνουν παράλληλα με την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου αφήνουν περιθώρια αναζήτησης, για ανάπτυξη της τεχνολογίας, με τέτοιο τρόπο ώστε τα οφέλη της επεξεργασίας να είναι πολλαπλά. Τα μικροβιακά κελιά καυσίμου όπως έχει ήδη επισημανθεί συνηθίζεται να χρησιμοποιούν ως οξειδωτικό μέσο στον καθοδικό θάλαμο το οξυγόνο. Σε άλλες περιπτώσεις αντί για οξυγόνο επιλέγεται κάποιο διάλυμα το οποίο είναι πλούσιο σε ιόντα μετάλλων. Οι αντιδράσεις αναγωγής οι οποίες επιλέγονται να συμβαίνουν στον καθοδικό θάλαμο των ΜΚΚ έχουν το χαρακτηριστικό ότι ευνοούνται θερμοδυναμικά και πραγματοποιούνται αυθόρμητα. (Hathaichanok Seelajaroen) Πολλές διαδικασίες χρήσιμες και με προοπτικές εξέλιξης στον τομέα διαχείρισης αποβλήτων απαιτούν αναγωγικές αντιδράσεις στον χώρο της καθόδου οι οποίες δεν μπορούν θερμοδυναμικά να πραγματοποιηθούν αυθόρμητα. Τέτοιες διαδικασίες είναι η ανάκτηση μετάλλων από απόβλητα με πρότυπο δυναμικό αναγωγής που δεν οδηγεί σε αυθόρμητη λειτουργία, η παραγωγή υδρογόνου και η παραγωγή μεθανίου. Για τον λόγο αυτό απαιτήθηκε παροχή ενέργειας στο βιοηλεκτροχημικό σύστημα που θα βοηθήσει την πραγματοποίηση αυτών των διαδικασιών. Έτσι, προκύπτει η Μικροβιακή Κυψελίδα Ηλεκτρόλυσης στην οποία κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της εφαρμόζεται στα άκρα της το κατάλληλο δυναμικό ανάλογα με τους σκοπούς που αυτή θέλει να εξυπηρετήσει. Οι ΜΚΗ ανακαλύφθηκαν το 2005 από δύο ανεξάρτητες ερευνητικές ομάδες, μία στο Penn State University και η δεύτερη στο Wageningen University. (Zhongyi Zhang, 2019)



Εικόνα 11: σχηματική απεικόνιση (Α)ΜΚΗ και (Β)ΜΚΚ. (Nael Yasri a, 2019)

Στην παραπάνω εικόνα βλέπουμε μια ΜΚΗ σε λειτουργία παραγωγής υδρογόνου και τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον ανοδικό και καθοδικό θάλαμο. Δίπλα της βλέπουμε μια ΜΚΚ σε λειτουργία με οξυγόνο. Η βασική κατασκευαστική διαφορά των δύο συστημάτων είναι ότι η ΜΚΗ χρειάζεται παροχή ενέργειας και της εφαρμόζεται δυναμικό, ενώ η ΜΚΚ αποδίδει ενέργεια προς μια εξωτερική αντίσταση. Παρατηρώντας, τις δυο εικόνες και θέλοντας να αποφύγουμε το κόστος της ενέργειας στην ανάπτυξη των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων, προκύπτει εύκολα το συμπέρασμα, ότι η ίδια η ΜΚΚ μπορεί να τροφοδοτήσει μια ΜΚΗ για την πραγματοποίηση των

στόχων της. Με αποτέλεσμα τα δύο συστήματα να δουλεύουν συνδυαστικά σαν ένα χωρίς ενεργειακές επιβαρύνσεις και με διπλάσια περιθώρια επεξεργασίας οργανικού φορτίου από λύματα (Nael Yasri a, 2019).

3.2 Παραγωγή υδρογόνου

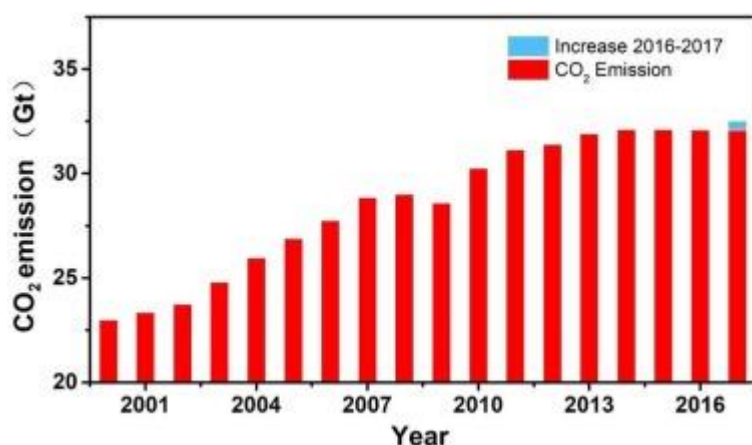
Το αέριο υδρογόνο έχει τεράστιες δυνατότητες ως περιβαλλοντικά αποδεκτός φορέας ενέργειας για οχήματα. Η ΜΚΗ μπορεί να επιτύχει βιώσιμη και καθαρή παραγωγή υδρογόνου από ένα ευρύ φάσμα ανανεώσιμων πηγών βιομάζας και λυμάτων. Η βελτίωση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου και η μείωση της εισροής ενέργειας είναι οι κύριες προκλήσεις της τεχνολογίας ΜΚΗ. Ο σχεδιασμός των αντιδραστήρων ΜΚΗ είναι ένας από τους κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα το υδρογόνο και τον τρέχοντα ρυθμό παραγωγής σε αυτές. Τα παραδοσιακά σχέδια ΜΚΗ ενσωμάτωσαν μεμβράνες, αλλά πρόσφατα αποδείχθηκε ότι τα σχέδια χωρίς μεμβράνες μπορούν να οδηγήσουν τόσο σε υψηλές ανακτήσεις υδρογόνου όσο και σε ρυθμούς παραγωγής. Έκτοτε, πολλές μελέτες έχουν αναπτύξει αντιδραστήρες που λειτουργούν χωρίς μεμβράνες. (Abudukeremu Kadier, 2016)

Το υδρογόνο έχει τεράστιες δυνατότητες ως πηγή καυσίμου και ενέργειας. Η καύση του υδρογόνου δεν συμβάλλει στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, στην όξινη βροχή ή στην εξάντληση του όζοντος λόγω του γεγονότος ότι το προϊόν οξείδωσης είναι μόνο ατμοί H_2O . Επιπλέον, το υδρογόνο είναι πολύ αποδοτικό: έχει την υψηλότερη ενεργειακή περιεκτικότητα ανά μονάδα βάρους μεταξύ των αερίων καυσίμων, ενεργειακή περιεκτικότητα 120 MJ / kg για H_2 , 44 MJ / kg για βενζίνη, 50 MJ / kg για CH_4 , 26,8 MJ / kg για αιθανόλη. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να προέρχεται από μια μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων με βάση βιομάζα και οικιακών αποβλήτων, έτσι μπορεί να είναι οικονομικά αποδοτικό, καθαρό, βιώσιμο και ανανεώσιμο. Ωστόσο, επί του παρόντος το 96% του εμπορικού H_2 που παράγεται σήμερα προέρχεται από ορυκτά καύσιμα μέσω αναμόρφωσης ατμού, θερμοχημικής μετατροπής (πυρόλυσης) και αεριοποίησης. Η ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών για την παραγωγή H_2 από βιομάζα και άλλους ανανεώσιμους ενεργειακούς πόρους που μειώνουν τα περιβαλλοντικά προβλήματα έχει τώρα υψηλή προτεραιότητα. Σε μία ΜΚΗ, τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια οξειδώνουν οργανική ύλη και παράγουν CO_2 , ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Τα βακτήρια μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια στην άνοδο και τα πρωτόνια απελευθερώνονται στο διάλυμα. Τα ηλεκτρόνια στη συνέχεια ταξιδεύουν μέσω καλωδίου σε κάθοδο και συνδυάζονται με τα ελεύθερα πρωτόνια σε διάλυμα. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει αυθόρμητα. Προκειμένου να παραχθεί υδρογόνο στην κάθοδο από το συνδυασμό αυτών των πρωτονίων και ηλεκτρονίων, οι αντιδραστήρες ΜΚΗ απαιτούν εξωτερική τάση ($\geq 0,2$ V) υπό βιολογικά υποβοηθούμενη κατάσταση $pH = 7$, $T = 30^\circ C$, $P = 1$ atm. Αυτό γίνεται με την είσοδο τάσης μέσω τροφοδοσίας. Ωστόσο, οι MEC απαιτούν σχετικά χαμηλή είσοδο ενέργειας (0,2-0,8 V) σε σύγκριση με την τυπική ηλεκτρόλυση νερού (1,23-1,8 V). (S. Cheng, 2011)

3.3 Παραγωγή Μεθανίου

Δεδομένης της επιδεινωμένης επίδρασης του θερμοκηπίου που προκαλείται από το CO₂ και την τρέχουσα έλλειψη ενέργειας, η δέσμευση και η επαναχρησιμοποίηση του CO₂ δημιουργεί ολοένα και περισσότερες προοπτικές. Οι ΜΚΗ έχουν θεωρηθεί ως πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για την ανακύκλωση CO₂ σε ηλεκτροκαύσιμα χαμηλού άνθρακα όπως το CH₄ συνδυάζοντας ηλεκτροδραστικούς μικροοργανισμούς με ηλεκτροχημική διέγερση, επιτρέποντας τόσο τη σταθεροποίηση CO₂ όσο και την ανάκτηση ενέργειας. Παρά τις πολυάριθμες προσπάθειες που καταβλήθηκαν σε αυτόν τον τομέα τα τελευταία χρόνια, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλά προβλήματα που εμποδίζουν την τεχνική βιοηλεκτρομετατροπής CO₂ από την κλιμάκωση και την πιθανή εκβιομηχάνιση. (Zhongyi Zhang, 2019)

Σύμφωνα με την έκθεση του (IEA) , το παγκόσμιο ενεργειακό αποτύπωμα CO₂ το 2017 αυξήθηκε κατά 1,4% ισοδύναμη με τις εκπομπές 170 εκατομμυρίων νέων αυτοκινήτων. Το ενεργειακό δίλημμα και η υπερβολική εκπομπή άνθρακα έχουν καταστεί κινητήρια δύναμη για τον μετριασμό και την επαναχρησιμοποίηση του CO₂.



Εικόνα 12: Αύξηση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα ανά χρονολογία.

Το CO₂ είναι ένα είδος πολύ σταθερής ένωσης και η δυσκολία μετατροπής της σε άλλες ουσίες, όπως μυρμηκικό οξύ και αιθυλένιο, είναι πώς να σπάσει τη δομή του C=O. Επομένως, η επιπλέον ισχυρή ενέργεια απαιτείται για την προώθηση της μετατροπής του CO₂. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι, οι οποίες είναι ικανές να μεταφέρουν ηλεκτρισμό σε χημική ενέργεια, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ισχυρή κινητήρια δύναμη για αυτόν τον σκοπό. Επί του παρόντος, τα κύρια προϊόντα μείωσης CO₂ χρησιμοποιώντας βιοηλεκτροχημικές μεθόδους περιλαμβάνουν αλκοόλες, μεθάνιο κ.λπ. Μεταξύ αυτών, το CH₄ δεν είναι μόνο ένα συχνά χρησιμοποιούμενο και αποδοτικό καύσιμο, αλλά και εύκολο στη συλλογή και μεταφορά. (Zhongyi Zhang, 2019)

Το CH₄ είναι ένα είδος ανανεώσιμου καυσίμου που θα μπορούσε να συλλεχθεί από τη βιοκάθοδο των ΜΚΗ μέσω ηλεκτρομεθανογένεσης CO₂. Η πρώτη ανακάλυψη σχετικά με την ηλεκτρο-μετατροπή του CO₂ σε CH₄ αναφέρθηκε από τους (Cheng et al., 2009), ο οποίος χρησιμοποίησε έναν ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα δύο θαλάμων με ύφασμα άνθρακα επικαλυμμένα με ένα στρώμα άνθρακα ως τη βιοκάθοδο.

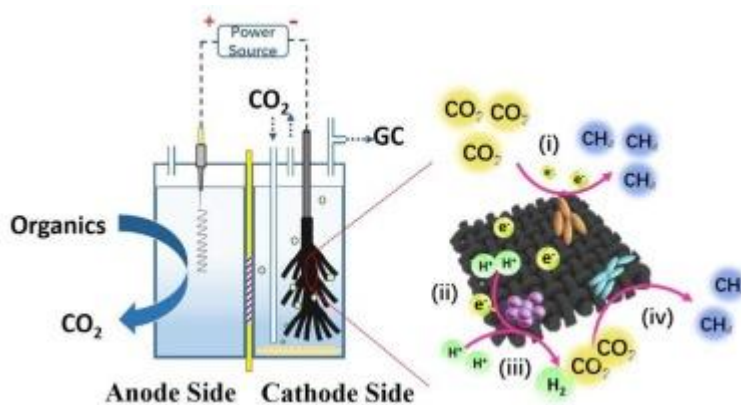
Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας δύο θαλάμων είναι ο πιο κλασικός τύπος ΜΚΗ, στον οποίο η άνοδος και η κάθοδος λειτουργούν ανεξάρτητα σε δύο θαλάμους διαχωρισμένους με μεμβράνη (Albo et al., 2015). Σε αυτό το σύστημα, η άνοδος και η κάθοδος συνδέονται με εξωτερικό κύκλωμα και η ηλεκτρική ενέργεια τροφοδοτείται από μια μικρή τροφοδοσία. Προκειμένου οι ΜΚΗ να

μειώσουν το CO₂, ο ρόλος που διαδραματίζει η άνοδος είναι να παρέχει ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα. Η αντίδραση στην άνοδο είναι η αποσύνθεση μέσω οξείδωσης οργανικών. Αντίστοιχα, οι ηλεκτροδραστικοί μικροοργανισμοί επιτυγχάνουν ηλεκτρομεθανογένεση CO₂ στη βιοκάθοδο. Το CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί από μικροοργανισμούς ως η μόνη πηγή άνθρακα για την παραγωγή CH₄. Κανονικά, οι διαδρομές μεταφοράς ηλεκτρονίων για ηλεκτρομεθανογένεση CO₂ περιλαμβάνουν δύο τύπους:

- (i) $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = -0.244 \text{ V vs. SHE}$ άμεση
- (ii) $2\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E = -0.421 \text{ V vs. SHE}$
 $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^\circ = -131 \text{ kJ/mol}$
 έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (Dykstra and Pavlostathis, 2017)

3.4 Ανάπτυξη Βιοκαθόδου

Οι διαδρομές μεταφοράς ηλεκτρονίων θεωρούνται ως ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την ηλεκτρομεθανογένεση από CO₂. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η αποτελεσματικότητα της ηλεκτρομεθανογένεσης επηρεάζεται σημαντικά από τους τρόπους με τους οποίους οι ηλεκτροδραστικοί μικροοργανισμοί που αποικίζουν στη βιοκάθοδο χρησιμοποιούν ηλεκτρόνια. Η άμεση διαδρομή μπορεί να επιτύχει ηλεκτρομεθανογένεση CO₂ αποδεχόμενη απευθείας ηλεκτρόνια από την κάθοδο, αποφεύγοντας την ενδιάμεση διεργασία που συμπεριλαμβάνει H₂, καθιστώντας τη έτσι πιο ενεργειακά αποδοτική.



Εικόνα 13: Σχηματικός σχεδιασμός ΜΚΗ δύο θαλάμων που παράγει μεθάνιο και καθοδικών διαδρομών ηλεκτρομεθανογένεσης από CO₂ έως CH₄ ((i) άμεση ηλεκτρομεθανογένεση, (ii) αβιοτικό H₂, (iii) βιοτικό H₂ και (iv) υδρογονοτροφική μεθανογένεση) (Zhongyi Zhang, 2019)

Οι ηλεκτροδραστικοί μικροοργανισμοί που καλλιεργούνται στην κάθοδο παίζουν σημαντικό ρόλο στην ηλεκτρομεθανογένεση από CO₂. Σε σύγκριση με καθαρά στελέχη, τα μικτά στελέχη διαθέτουν πιο περίπλοκες μικροβιακές κοινότητες και πιο ευπροσάρμοστες μεταβολικές οδούς. Επιπλέον, μπορεί να υπάρχει μια αλληλεξαρτώμενη σχέση μεταξύ διαφορετικών μικροβιακών ειδών (Bretschger et al., 2015). Επομένως, τα μικτά στελέχη έχουν στην πραγματικότητα ένα μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις μικροβιακές κοινότητες, όπως οι συνθήκες λειτουργίας και ο τύπος εμβολίου βιομάζας, έχουν διερευνηθεί για την ενίσχυση της βιολογικής παραγωγής CH₄. (Cerrillo et al., 2017)

Οι τύποι και οι ιδιότητες των προϊόντων που προέρχονται από το CO₂ εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα παρεχόμενα εμβόλια. Ακόμη και για το ίδιο προϊόν, διαφορετικοί μικροοργανισμοί έχουν διαφορετικές οδούς για την απόκτηση του προϊόντος, όπως άμεση και έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων όπως αναφέρεται παραπάνω. Διαισθητικά, υπάρχει μια αδιαχώριστη σχέση μεταξύ του ρεύματος και των ηλεκτροδραστικών μικροοργανισμών. Το ρεύμα μπορεί να αντικατοπτρίζει όχι μόνο την αφθονία λειτουργικών ηλεκτροδραστικών μικροοργανισμών σε κάποιο βαθμό, αλλά και τις βιοηλεκτροκαταλυτικές τους δράσεις. Προκειμένου να προωθηθεί η ανάπτυξη της τεχνικής ηλεκτρομεθανογένεσης CO₂ και πιθανών βιομηχανικών εφαρμογών, είναι απαραίτητο να αποκαλυφθούν οι βιοηλεκτροκαταλυτικοί μηχανισμοί για την ηλεκτροπαραγωγή CO₂, όπως οι συμπεριφορές πολλαπλασιασμού και η χωρική κατανομή των ηλεκτρο-βιοφίλμ στην επιφάνεια των υλικών ηλεκτροδίων, καθώς και τις κύριες διαδρομές ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ λειτουργικών μικροβίων και ηλεκτροδίων. (Zhongyi Zhang, 2019)

Εκτός από τα λειτουργικά μικρόβια που μπορούν να μετατρέψουν το CO₂ σε CH₄, υπάρχουν και άλλες μικροβιακές κοινότητες που αναπτύσσονται μαζί (Bretschger et al., 2015). Οι μικροοργανισμοί που καταναλώνουν ηλεκτρισμό και παράγουν μεθάνιο, οι οποίοι συνκαλλιεργήθηκαν τροφοδοτώντας το CO₂ ως τον μοναδικό πόρο άνθρακα, έχουν θετική επίδραση στην παραγωγή CH₄ και στην τρέχουσα κατανάλωση. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι ο μικτός μεθανογενής φυλότυπος θα οδηγούσε στους υψηλούς ρυθμούς μεθανογένεσης της βιοκαθόδου. Συγκεκριμένα, ορισμένα είδη δεν μπορούν να παράγουν CH₄ από μόνα τους, αλλά βελτιώνουν θετικά και έμμεσα τη μεταφορά ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα την καλύτερη παραγωγή CH₄. (Zhongyi Zhang, 2019)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

4.1 Χαρακτηριστικά

Τα βαρέα μέταλλα είναι γνωστοί περιβαλλοντικοί ρύποι λόγω της τοξικότητάς τους, της ανθεκτικότητάς τους στο περιβάλλον και της βιοσυσσώρευσης. Οι φυσικές πηγές τους περιλαμβάνουν συνθήκες όπως μεταλλικούς βράχους και ηφαιστειακές εκρήξεις, ενώ οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν εξόρυξη και διάφορες βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες. (Khan, Environmental chemistry in the twenty-first century, Environmental Chemistry Letters, 2017) Η εξόρυξη και η βιομηχανική επεξεργασία εξόρυξης ορυκτών πόρων και οι επακόλουθες εφαρμογές τους για βιομηχανική, γεωργική και οικονομική ανάπτυξη οδήγησαν σε αύξηση της κινητοποίησης αυτών των στοιχείων στο περιβάλλον και σε διαταραχές των βιογεωχημικών κύκλων τους. Η μόλυνση των υδάτινων και χερσαίων οικοσυστημάτων με τοξικά βαρέα μέταλλα είναι ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα που απασχολεί τη δημόσια υγεία. (H. Ali, 2013)

Ως μόνιμοι ρύποι, τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται στο περιβάλλον και κατά συνέπεια μολύνουν τις τροφικές αλυσίδες. Η συσσωρευση δυνητικά τοξικών βαρέων μετάλλων σε βιοτόπους προκαλεί δυνητική απειλή για την υγεία για τους καταναλωτές, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων. Αξίζει να εξετάσουμε διεξοδικά τις διάφορες πτυχές των βαρέων μετάλλων ως επικίνδυνα υλικά με ιδιαίτερη έμφαση στην περιβαλλοντική τους επιμονή, την τοξικότητα για τους ζωντανούς οργανισμούς και το δυναμικό βιοσυσσώρευσης. Η βιοσυσσώρευση αυτών των στοιχείων και οι επιπτώσεις της στην ανθρώπινη υγεία συζητούνται με ειδική αναφορά για τα ψάρια, το ρύζι και τον καπνό. (Maurya, 2014)

Τα πιο επικίνδυνα για το περιβάλλον βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή περιλαμβάνουν Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg και As. Η τροφική μεταφορά αυτών των στοιχείων σε υδρόβιες και χερσαίες τροφικές αλυσίδες / ιστούς έχει σημαντικές επιπτώσεις στην άγρια ζωή και την ανθρώπινη υγεία. Είναι πολύ σημαντικό να εκτιμηθεί και να παρακολουθείται η συγκέντρωση δυνητικά τοξικών βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών σε διαφορετικά περιβαλλοντικά τμήματα και στους κατοίκους των ζωνών. (Baatrup, 1991) Μια ολοκληρωμένη μελέτη της περιβαλλοντικής χημείας και οικοτοξικολογίας επικίνδυνων βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών δείχνει ότι πρέπει να ληφθούν μέτρα για την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων αυτών των στοιχείων στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. (Maurya, 2014)

Οι συγκεντρώσεις μετάλλων πάνω από τα όρια επηρεάζουν τη μικροβιολογική ισορροπία των εδαφών και μπορούν να μειώσουν τη γονιμότητά τους. Η βιοσυσσώρευση τοξικών βαρέων μετάλλων σε βιοτόπους του ποταμού οικοσυστήματος μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις σε ζώα και ανθρώπους. Τα υψηλότερα επίπεδα βαρέων μετάλλων σε βιοτόπους μπορούν να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην οικολογική υγεία ειδών υδρόβιων ζώων και μπορεί να συμβάλουν σε μειώσεις στον πληθυσμό τους. Τα βαρέα μέταλλα είναι ισχυρές νευροτοξίνες σε είδη ψαριών. Βρέθηκαν βαρέα μέταλλα που σχετίζονται με παραμορφώσεις ψαριών τόσο στους φυσικούς πληθυσμούς όσο και στο εργαστήριο. Γενικά, τέτοιες παραμορφώσεις έχουν αρνητικές επιπτώσεις στους πληθυσμούς ψαριών επειδή οι παραμορφώσεις επηρεάζουν την επιβίωσή τους, τους ρυθμούς ανάπτυξης, την ευημερία και την εξωτερική εικόνα. Αυτές οι παραμορφώσεις στα ψάρια μπορούν να χρησιμεύσουν ως εξαιρετικοί βιοδείκτες περιβαλλοντικής ρύπανσης βαρέων μετάλλων. (D. G. Sfakianakis, 2015)

4.1 Ορισμός

Ένα βαρύ μέταλλο ορίζεται ως «ένα μέταλλο με πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm^3 (δηλ. ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 5). Ο όρος «βαρέα μέταλλα» χρησιμοποιείται συχνά ως ομαδικό όνομα για μέταλλα και ημιμέταλλα (μεταλλοειδή) που έχουν συσχετιστεί με μόλυνση και πιθανή τοξικότητα ή οικοτοξικότητα. Πολύ πρόσφατα, προτάθηκε ένας ευρύτερος ορισμός για τον όρο και τα βαρέα

μέταλλα έχουν οριστεί ως "φυσικά μέταλλα που έχουν ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 20 και στοιχειακή πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g /cm³. (Duffus, 2002) (Khan, "What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term' heavy metals'-proposal of a comprehensive definition," 2018)

4.2 Βασικά Μέταλλα

Όσον αφορά το ρόλο τους στα βιολογικά συστήματα, τα βαρέα μέταλλα ταξινομούνται ως βασικά και μη απαραίτητα. Τα βασικά βαρέα μέταλλα είναι σημαντικά για τους ζωντανούς οργανισμούς και μπορεί να απαιτούνται στο σώμα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα μη απαραίτητα βαρέα μέταλλα δεν έχουν γνωστό βιολογικό ρόλο στους ζωντανούς οργανισμούς. Παραδείγματα βασικών βαρέων μετάλλων είναι τα Mn, Fe, Cu και Zn, ενώ τα βαριά μέταλλα Cd, Pb και Hg είναι τοξικά και θεωρούνται βιολογικά μη απαραίτητα. (Ramírez, 2013). (M. Jονιός, 2012) Τα βαρέα μέταλλα Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn και Mo είναι μικροθρεπτικά συστατικά ή ιχνοστοιχεία για τα φυτά. Είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη και την αντοχή στη πίεση, καθώς και για τη βιοσύνθεση και τη λειτουργία διαφορετικών βιομορίων όπως υδατάνθρακες, χλωροφύλλη, νουκλεϊκά οξέα, χημικά ανάπτυξης και δευτερογενείς μεταβολίτες. Είτε η ανεπάρκεια είτε η περίσσεια ενός βασικού βαρέως μετάλλου οδηγεί σε ασθένειες ή σε ανώμαλες καταστάσεις. (Arpenroth, 2010) Ωστόσο, οι κατάλογοι των βασικών βαρέων μετάλλων μπορεί να είναι διαφορετικοί για διαφορετικές ομάδες οργανισμών όπως φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς. Αυτό σημαίνει ότι ένα βαρύ μέταλλο μπορεί να είναι απαραίτητο για μια δεδομένη ομάδα οργανισμών, αλλά δεν είναι απαραίτητο για ένα άλλο. Οι αλληλεπιδράσεις βαρέων μετάλλων με διαφορετικές ομάδες οργανισμών είναι πολύ περίπλοκες. (O. Chalkiadaki, 2014)

4.3 Επικίνδυνα Μέταλλα και Μεταλλοειδή

Τα βαρέα μέταλλα συγκαταλέγονται στους περιβαλλοντικούς ρύπους που έχουν ερευνηθεί περισσότερο. Σχεδόν οποιοδήποτε βαρύ μέταλλο και μεταλλοειδές μπορεί να είναι δυνητικά τοξικό για τους βιοτόπους ανάλογα με τη δόση και τη διάρκεια της έκθεσης. Ο κατάλογος των πιο περιβαλλοντικά τοξικών βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών περιέχει Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg και As. (Barakat, 2011) Οι ρύποι βαρέων μετάλλων που είναι πιο συνηθισμένοι στο περιβάλλον είναι οι Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb. Το 2009, η Κίνα πρότεινε τέσσερα μέταλλα, δηλαδή, Cr, Cd, Pb, Hg και το metalloid As, ως ρύπους υψηλότερης προτεραιότητας για έλεγχο στο «12ο πενταετές σχέδιο για ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα» (Z. Fu, 2017). Ορισμένα άλλα βαρέα μέταλλα είναι επίσης επικίνδυνα για τους ζωντανούς οργανισμούς ανάλογα με τη δόση και τη διάρκεια της έκθεσης. Για παράδειγμα, οι (B. Mansouri, 2012) έχουν βρει το Ag ως πιο τοξικό από το Hg σε ένα ψάρι γλυκού νερού.

4.4 Αφαίρεση Βαρέων Μετάλλων από λύματα με χρήση MKK

Η χρήση βιολογικών μεθόδων για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από τα λύματα έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια, θεωρώντας ότι αυτές είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον, λιγότερο ακριβές και λιγότερο απαιτητικές για την ενέργεια. (Das, 2010) Η βιοαπομάκρυνση και η βιοανάκτηση μετάλλων από μολυσμένα υδάτινα σώματα που χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς αποκτά σημασία τα τελευταία χρόνια. Πολλοί μικροοργανισμοί έχουν πλέον αναδυθεί ως εναλλακτικές επιλογές, οι οποίες είναι ανεκτικές σε πολλά μέταλλα με ταχύτερους ρυθμούς ανάπτυξης, απαιτούν λιγότερο δαπανηρό χειρισμό και είναι κατάλληλοι για γενετικούς χειρισμούς. Η βιοαπορρόφηση στο κυτταρικό τοίχωμα, η βιοσυσσώρευση σε ζωντανά κύτταρα, η σύνδεση με μεταλλοπρωτεΐνες ή η σύνδεση με τις λειτουργικές ομάδες εξωπολυσακχαριτών που παράγονται από τα μικρόβια είναι

σημαντικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης μετάλλων σε μικροοργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων μικροφυκών, κυανοβακτηρίων, βακτηρίων και μυκήτων. Καταβάλλονται περισσότερες προσπάθειες για την ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων για την ανάκτηση μετάλλων ώστε η επεξεργασία να είναι αποτελεσματική και βιώσιμη. (Ren, 2014)

Τα τελευταία χρόνια, η έμφαση έχει μετατοπιστεί περισσότερο προς τις διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων με ενεργειακή διατήρηση για την προώθηση και εμπορικά βιώσιμου συστήματος (al(b), 2019). Οι φωτο-ηλεκτροκαταλυτικές μέθοδοι έχουν βρεθεί ότι είναι πολύ αποτελεσματικές στην επεξεργασία λυμάτων με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας με βελτιωμένη απόδοση. Η χρήση των βιοηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των ΜΚΚ είναι μια πρόσφατη και νέα προσέγγιση όπου όχι μόνο τα οργανικά πλούσια απόβλητα επεξεργάζονται και αφαιρούνται ή ανακτώνται βαρέα μέταλλα, αλλά παράγεται επίσης ηλεκτρική ενέργεια. Η βιοαποικοδόμηση της οργανικής ύλης στα λύματα από ηλεκτροενεργά βιοφίλμ στην άνοδο συνδέεται με τη μείωση των μεταλλικών ιόντων στην κάθοδο στη ΜΚΚ. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ποιοι είναι οι σημαντικότεροι καθοριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των ΜΚΚ σε σχέση με την αφαίρεση μετάλλων και την παραγωγή ενέργειας, οι οποίοι θα βοηθήσουν στην κατανόηση των προκλήσεων και των ευκαιριών για την εξέλιξη ενός πιο αποτελεσματικού και πρακτικού συστήματος ΜΚΚ. (Yakhmi, 2014)

4.5 Αρχές Λειτουργίας Ανάκτησης με χρήση ΜΚΚ

Γενικά, οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου εφαρμόζονται ως λειτουργικές μισές κυψέλες. Αυτό σημαίνει ότι μόνο ο θάλαμος ανόδου χρησιμοποιείται για την αποικοδόμηση ρύπων/οργανικών μέσω βιοκαταλυτικής οξειδωσης (AS, 2014). Η λειτουργία του θαλάμου καθόδου είναι κυρίως ως κλείσιμο κυκλώματος μικροβιακών κυψελών καυσίμου ή ως προορισμός για ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Κατ' αρχήν, οποιαδήποτε ένωση με υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής μπορεί να χρησιμεύσει ως καθοδικός δέκτης ηλεκτρονίων σε μια μικροβιακή κυψέλη καυσίμου. Οξυγόνο (στον ατμοσφαιρικό αέρα), υπερμαγγανικό άλας, H_2O_2 , νιτρικά και τριχλωροαιθέριο, και το υπερχλωρικό άλας έχουν αποδειχθεί όλοι ως αποτελεσματικοί ηλεκτρονικοί δέκτες στον θάλαμο καθόδου κυττάρων μικροβιακών καυσίμων (Tartakovsky B, 2006).

Μεταλλικά ιόντα που υπάρχουν ως μολυσματικοί παράγοντες στα βιολογικά λύματα, δεν αποικοδομούνται σε ακίνδυνα τελικά προϊόντα και απαιτούνται ειδικές μέθοδοι επεξεργασίας. Επιπλέον, μερικές από αυτές τις κατηγορίες που περιέχουν βαρέα μέταλλα έχουν υψηλά δυναμικά οξειδοαναγωγής και αυτά, επομένως, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δέκτες ηλεκτρονίων για να μειωθούν και να καθιζάνουν. Εάν ενσωματωθεί, αυτή η μεθοδολογία θα μπορούσε να εξοπλίσει μικροβιακά κυψέλες καυσίμου όχι μόνο για να εξυπηρετήσει τη λειτουργία της αφαίρεσης βαρέων ιόντων στα λύματα, αλλά και ως μέθοδο για την ανάκτηση βαρέων μετάλλων.

Για τις MKK που χρησιμοποιούνται για την ταυτόχρονη επεξεργασία λυμάτων με ανάκτηση μετάλλων, εμπλέκονται τρεις τύποι αντιδράσεων, γενικά, στη διαδικασία για την παραγωγή ηλεκτρονίων, τη μεταφορά τους και την κατανάλωση. Αυτές περιλαμβάνουν βιοηλεκτροχημικές, ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις. Οι βιοηλεκτροχημικές αντιδράσεις συμβαίνουν στον θάλαμο ανόδου, όπου τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια του μικροβιακού μεταβολισμού. Αυτά τα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται στην άνοδο και, στη συνέχεια, ταξιδεύουν μέσω εξωτερικού φορτίου και φτάνουν στον θάλαμο καθόδου όπου αναλαμβάνουν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν την ηλεκτροχημική αναγωγή διαλυμένου οξυγόνου σε H_2O_2 και την ηλεκτροχημική αναγωγή μεταλλικών ιόντων (Liu L, 2011).

<u>Ημιαντίδραση</u>	<u>Εο (V)</u>
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,9241
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,7630
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,7614
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-1,866
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,69
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,441
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,4021
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,236
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,1406
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,1264
$H^+ + e^- \rightarrow H_2$	0,000
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,3441
$Co^{3+} + 3e^- \rightarrow Co$	+0,40
$S^{2-} - 2e^- \rightarrow S$	+0,48
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,52
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,7990
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	+1,20
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1,36

Πίνακας 3: Πρότυπα δυναμικά αναγωγής μετάλλων (Wikipedia, n.d.)

Ταυτόχρονη Ανάκτηση

Η ικανότητα αφαίρεσης ή μείωσης μετάλλων με χρήση MKK εξαρτάται επίσης από την παρουσία μετάλλων μεμονωμένα ή σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα στο διάλυμα. Όταν τα μέταλλα υπάρχουν ως μικτά διαλύματα, το μέταλλο με υψηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώνεται πρώτα και διατίθεται λιγότερος αριθμός ηλεκτρονίων για το άλλο μέταλλο, γεγονός που οδηγεί σε μειωμένη αφαίρεση του άλλου μετάλλου. Διαπιστώθηκε ότι όταν υπήρχαν δύο μέταλλα βανάδιο και χρώμιο μαζί, υπήρχε απομάκρυνση 75% και 68%, αντίστοιχα, η οποία ήταν σχεδόν η ίδια για το Cr, αλλά περισσότερο για το V, όταν τα μέταλλα υπήρχαν μεμονωμένα (Zhang et al., 2012a). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο σύστημα μεταλλικού μίγματος, το Cr με υψηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώνεται κατά προτίμηση (Zhang et al., 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΜΚΚ ΚΑΙ ΜΚΗ

5.1. Εύρεση Υλικών Χαμηλού Κόστους και Υψηλής Απόδοσης

Η κύρια πρόκληση κατά την κατασκευή των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων είναι αρχικά, η εύρεση των κατάλληλων υλικών και της κατάλληλης αρχιτεκτονικής, όπου θα αποδώσουν τη μέγιστη παραγωγή ισχύος και του ηλεκτρικού φορτίου (Coulombic Efficiency), έχοντας ως πρωταρχικό μέλημα τη μείωση του κόστους και το σχεδιασμό συστημάτων με την προοπτική χρήσης σε μεγαλύτερη κλίμακα. Επιλέγοντας συστήματα καθόδου με αποδέκτες ηλεκτρονίων υψηλής ισχύος, όπως σιδηροκυανίδιο ή υπερμαγγανικό, είναι γνωστό, ότι η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να αυξηθεί. Ωστόσο, η χρήση αυτών των υλικών δεν είναι ούτε βιώσιμη ούτε αποδοτική. Για πρακτικές εφαρμογές, ως αποδέκτης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται το οξυγόνο, ενώ καλούμαστε να 35 προσδιορίσουμε υλικά με τα οποία το σύστημα θα είναι πραγματικά βιώσιμο και εν δυνάμει επεκτάσιμο. Η χρήση φιάλων και ηλεκτροδίων carbon paper έχει βοηθήσει στην κατανόηση παραγόντων όπως η εσωτερική αντίσταση και τα αποτελέσματα διαφορετικών μικροβίων και υποστρωμάτων, ωστόσο, οι μελλοντικές μελέτες θα πρέπει να επικεντρωθούν σε δοκιμές άλλων υλικών, πιο ανθεκτικών και πιο πρακτικών για την κατασκευή μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρων.

Τα κύρια μέρη από τα οποία αποτελείται μία ΜΚΚ είναι η άνοδος, η κάθοδος και η διαχωριστική μεμβράνη. Όσον αφορά την άνοδο, έχει φτάσει στο υψηλότερο επίπεδο ανάπτυξης με τη χρήση των ηλεκτροδίων ινών γραφίτη (graphite fiber brush electrodes). Η κρίσιμη ιδιότητα της καθόδου, στην οποία διαφέρει από την άνοδο, είναι η ανάγκη για την ύπαρξη κάποιου καταλύτη για την αναγωγή του οξυγόνου. Ωστόσο, πρόσφατη έρευνα έχει δείξει την πιθανή αντικατάσταση των πολύτιμων μετάλλων που χρησιμοποιούνται, με μέταλλα μετάβασης ή κάποιο φθινό αλλά εξίσου αποτελεσματικό υλικό. Τέλος, αναφορικά με τη διαχωριστική μεμβράνη, η χρήση της για τον διαχωρισμό της ανόδου από την κάθοδο είναι μια μεγάλη πρόκληση για τις ΜΚΚ λόγω του υψηλού τους κόστους και της ιδιότητας τους να αυξάνουν την εσωτερική αντίσταση (Logan, In Microbial Fuel Cells . New Jersey: John Wiley & Sons., 2008) . Η απουσία μεμβράνης μπορεί να μειώσει αρκετά το κόστος κατασκευής των κυψελίδων, ενώ παράλληλα μπορεί να αποτρέψει την οξίνιση της ανόδου και την αλκαλοποίηση της καθόδου (Τρεμούλη, 2013). Παρόλα αυτά, η λειτουργία των ΜΚΚ χωρίς μεμβράνη δεν εξασφαλίζει σε ικανοποιητικό βαθμό την αποφυγή της διάχυσης του οξυγόνου από την κάθοδο στην άνοδο, με αποτέλεσμα ένα ποσοστό του υποστρώματος να καταναλώνεται από αερόβιες διεργασίες, προκαλώντας μείωση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από το σύστημα (Liu, 2004).

5.2 Υλικά της ανόδου

Οι απαιτήσεις ενός ανοδικού υλικού είναι: υψηλή αγωγιμότητα, μη διαβρωτικό, υψηλή ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά όγκο), μεγάλο πορώδες, φθινό και εύκολα προσαρμόσιμο σε μεγάλη κλίμακα. Από αυτές τις ιδιότητες, η πιο σημαντική είναι η απαίτηση αγωγιμότητας στο υλικό. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τα βακτήρια ρέουν από το σημείο παραγωγής τους, μέσω της επιφάνειας του υλικού, στο σημείο συλλογής τους (επαφή ηλεκτροδίου – σύρματος). Κατά την κίνησή τους αυτή η εσωτερική αντίσταση που συναντούν προκαλεί ωμικές απώλειες μιώνοντας σημαντικά την ισχύ. Έτσι, απαιτείται η χρήση υλικών με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, που όμως, θα είναι, επίσης, μη διαβρώσιμα, ιδιότητα η οποία εξαιρεί τα μέταλλα. Επιπλέον, τα βακτήρια θα πρέπει να ακουμπούν στο υλικό και να επιτυγχάνουν καλές ηλεκτρικές συνδέσεις. Κατά συνέπεια, υλικά όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, ενώ πληρούν πολλές απαιτήσεις για ένα υλικό ανόδου, αποτυγχάνουν να επιτύχουν καλή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Άρα, η υψηλή αγωγιμότητα ενός υλικού δεν το κάνει αυτόματα το πλέον κατάλληλο.

Η χρήση ηλεκτροδίων άνθρακα σε διάφορες μορφές του, οι πιο διαδεδομένες των οποίων είναι το χαρτί ή οι τσόχες από άνθρακα (carbon paper και carbon cloth) και ο δικτυωτός υαλώδης άνθρακας (reticulated vitreous carbon (RVC)), για την άνοδο επιλέγεται συχνά. Τα υλικά αυτά εκτός ότι έχουν υψηλή αγωγιμότητα, φαίνονται να είναι κατάλληλα για βακτηριακή ανάπτυξη (Logan, In Microbial Fuel Cells . New Jersey: John Wiley & Sons., 2008). Συνεπώς, η προτίμηση των επιστημόνων για το γραφίτη και τον άνθρακα οφείλεται στην ευκολία σχηματισμού ενεργού βιοφίλμ στην σχετικά μεγάλη επιφάνειά τους καθώς και στο σχετικά χαμηλό κόστος τους (Τρεμούλη, 2013).

Όσον αφορά το υλικό carbon paper, είναι ένα υλικό άκαμπτο και σχετικά εύθραυστο, αλλά μπορεί εύκολα να συνδεθεί με σύρμα. Το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να σφραγίζεται με το σύρμα, με τη χρήση εποξικής κόλλας, με όλες τις εκτεθειμένες επιφάνειες του σύρματος καλυμμένες επίσης με κόλλα. Σύρμα χαλκού μπορεί να χρησιμοποιηθεί αλλά διαβρώνεται με την πάροδο του χρόνου, απελευθερώνοντας χαλκό στο διάλυμα της ανόδου (το οποίο μπορεί να είναι τοξικό για τα βακτήρια), ή προκαλώντας την αποκόλληση του ηλεκτροδίου από το σύρμα. Σύρματα από ανοξείδωτο χάλυβα ή τιτάνιο λειτουργούν καλύτερα στις ΜΚΚ. Το υλικό carbon paper είναι συνήθως διαθέσιμο σε απλές και αδιάβροχες μορφές, ενώ το υλικό carbon cloth είναι πιο περίπλοκο και φαίνεται να έχει μεγαλύτερο πορώδες (Logan, In Microbial Fuel Cells . New Jersey: John Wiley & Sons., 2008).

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι το ηλεκτρόδιο της ανόδου πέρα από τη βασική απαίτηση να είναι υψηλής αγωγιμότητας, θα πρέπει επιπρόσθετα να συνδυάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά i) να προσδίδει μεγάλη ειδική επιφάνεια ii) να μη διαβρώνεται εύκολα iii) να έχει μεγάλο πορώδες iv) να μην αποφράσσεται (δηλαδή να μη πληρώνεται από τα βακτήρια) και v) τέλος θα πρέπει να είναι φθηνό και εύκολο κατασκευάσιμο, ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα (Τρεμούλη, 2013).

5.3 Υλικά της Καθόδου

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου αποτελεί ένα ακόμα στοιχείο των ΜΚΚ, το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς στη χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνειά του συνυπάρχουν τρεις φάσεις: αέρια (οξυγόνο), υγρή (πρωτόνια) και στερεή (στερεός καταλύτης - ηλεκτρισμός). Συνεπώς, η χημική αντίδραση, αυτή, είναι δύσκολο να αναλυθεί. Ο καταλύτης πρέπει να βρίσκεται σε μια αγωγίμη επιφάνεια, αλλά πρέπει να είναι εκτεθειμένος και σε νερό και σε αέρα ώστε τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια σε αυτές τις διαφορετικές φάσεις να φτάσουν στο ίδιο σημείο.

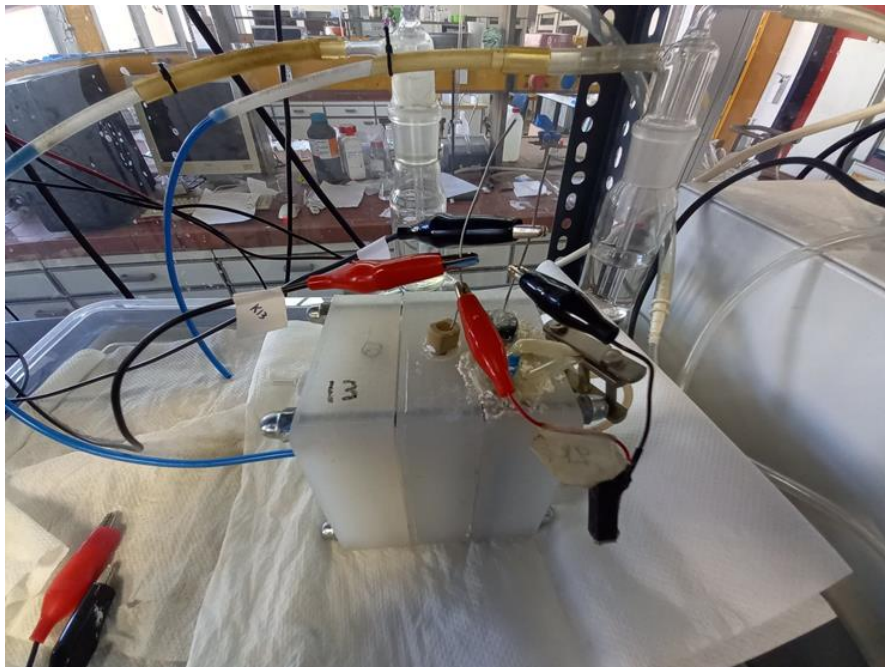
Η συνεισφορά της καθόδου στις ωμικές υπερτάσεις έχει βρεθεί ότι είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη της ανόδου, περιορίζοντας αρκετά την παραγωγή ισχύος των κυψελίδων. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι όμοια με αυτά της ανόδου, με πιο διαδεδομένα τα carbon paper και carbon cloth . Ωστόσο, η βασική διαφορά είναι ότι πολύ συχνά χρησιμοποιείται ακριβός καταλύτης για την κατασκευή τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, η πλατίνα η οποία αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο καταλύτη για την αναγωγή του οξυγόνου. Προκειμένου, λοιπόν να κατασκευαστούν φθηνά και αποδοτικά καθοδικά ηλεκτρόδια αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει για την αντικατάσταση του ακριβού καταλύτη είτε από φθηνότερα μέταλλα είτε με χρήση βακτηρίων ως καταλύτες (βιοκάθοδοι) (Logan, In Microbial Fuel Cells . New Jersey: John Wiley & Sons., 2008) (Τρεμούλη, 2013).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

6.1 Περιγραφή Διάταξης MKK

Η MKK η οποία κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε για τους πειραματικούς στόχους του εργαστηρίου είναι ένα κελί δύο θαλάμων, οι οποίοι χωρίζονται από τη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων. Στόχοι της διάταξης ήταν η παραγωγή ηλεκτρισμού και η ανάκτηση μετάλλων από απόβλητο φωτοβολταϊκών.



Εικόνα 14: Η διάταξη Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου

Στον θάλαμο της ανόδου τοποθετήθηκε τσόχα άνθρακα η οποία λειτούργησε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο, ενώ στον καθοδικό θάλαμο χρησιμοποιήθηκε ύφασμα άνθρακα ως καθοδικό ηλεκτρόδιο, επικαλυμμένο με καταλύτη πλατίνας, με στόχο τη παροχή ενέργειας και τη διευκόλυνση της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου κατά τη διαδικασία παραγωγής ηλεκτρισμού αλλά και στον εγκλιματισμό του.

Σε μεταγενέστερο χρόνο και αφού η MKK είχαν πλέον αναπτυχθεί μικροοργανισμοί στο καθοδικό ηλεκτρόδιο και είχε μελετηθεί ως προς τη λειτουργία της με παροχή O_2 , στον καθοδικό θάλαμο, αντικαταστάθηκε το ηλεκτρόδιο της καθόδου με χαρτιά άνθρακα, ώστε να πραγματοποιηθεί η ανάκτηση των μετάλλων.

Όλα τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν συνδέθηκαν στο εξωτερικό κύκλωμα μέσω καλωδίων τιτανίου, κολλημένα με ειδική κόλλα epoxy η οποία επιτρέπει την ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των ενώσεων.

Μέσα στο κελί και ανάμεσα στους δύο θαλάμους τοποθετήθηκε μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων με διαστάσεις ίδιες με αυτές των ηλεκτροδίων $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Προκειμένου να ενεργοποιηθούν οι μεμβράνες, τοποθετήθηκαν για μία ώρα σε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 0,1M στους $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια και αφού πλύθηκαν τοποθετήθηκαν για μισή ώρα σε διάλυμα θειικού οξέος

H₂SO₄ στους 25 °C. Στο τέλος της διαδικασίας ενεργοποίησης τους, ξεπλύθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε απιονισμένο νερό μέχρι τη τοποθέτησή τους στο εσωτερικό του κελιού.

Τα ηλεκτρόδια από χαρτί άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανάκτηση είχαν διαστάσεις 3x3 cm² για τον λόγο ότι ήταν πιο εύθραυστα και δεν μπορούσε να γίνει η σωστή τοποθέτησή τους σε μεγαλύτερο μέγεθος.

Ο όγκος του ανοδικού θαλάμου ήταν 50 mL ενώ του καθοδικού θαλάμου ήταν 100 mL.

Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε υποστηρικτικός ηλεκτρολύτης στην άνοδο ο οποίος περιείχε:

- γλυκόζη
- ιχνοστοιχεία
- NaH₂PO₄·2H₂O 0.3M
- Na₂HPO₄·2H₂O 0.02M
- KCl 0.002M
- NaHCO₃ 0.06M

Ο αντίστοιχος ηλεκτρολύτης της καθόδου περιείχε:

- NaH₂PO₄·2H₂O 0.3M
- Na₂HPO₄·2H₂O 0.02M
- KCl 0.002M στην κάθοδο

Η εξωτερική αντίσταση που συνδέθηκε στο σύστημα ήταν 100Ω. Κατά την παραγωγή ηλεκτρισμού, εξωτερική αντλία χρησιμοποιήθηκε για τη συνεχόμενη παροχή O₂ στη κάθοδο.

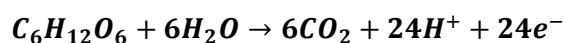
Τα συστατικά των διαλυμάτων των ιχνοστοιχείων που εισάγονται στο διάλυμα της ανόδου δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
Διάλυμα Α	
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
Διάλυμα Β	
FeSO ₄	700
Διάλυμα Γ	
(NH ₄) ₂ PO ₄	7210

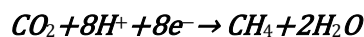
Πίνακας 4: Διαλύματα ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν ως θρεπτικά συστατικά για τους μικροοργανισμούς στα βιοφιλμ της ανόδου και τις καθόδου.

6.2 Περιγραφή Διάταξης MKH

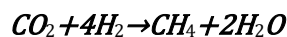
Η MKH που κατασκευάστηκε με στόχο την παραγωγή μεθανίου και αναβάθμιση βιοαερίου αποτελεί επίσης ένα βιοηλεκτροχημικό σύστημα δύο θαλάμων που χωρίζονται από μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων και τα ηλεκτρόδια της είναι κατασκευασμένα με βάση τον άνθρακα. Ο ανοδικός θάλαμος, όπως και ο καθοδικός χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια από τσόχα άνθρακα, τα οποία παρέμειναν τα ίδια χωρίς να αντικατασταθούν κατά τη διάρκεια του εγκλιματισμού αλλά και της λειτουργίας του κελιού. Τα δύο αυτά ηλεκτρόδια συνδέθηκαν με το εξωτερικό κύκλωμα μέσω καλωδίων τιτανίου τα οποία κολλήθηκαν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων με αγώγιμη κόλλα epoxy. Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων καθώς και τα ηλεκτρόδια έχουν διαστάσεις 5x5 cm². Ο όγκος των ανοδικών και καθοδικών θαλάμων ήταν 50 ml και 100 mL, αντίστοιχα, και ο χρησιμοποιούμενος υποστηρικτικός ηλεκτρολύτης περιείχε γλυκόζη, ιχνοστοιχεία, NaH₂PO₄·2H₂O 0.3M, Na₂HPO₄·2H₂O 0.02M, KCl 0.002M και NaHCO₃ 0.06M στην άνοδο και NaH₂PO₄·2H₂O 0.3M, Na₂HPO₄·2H₂O 0.02M, KCl 0.002M και ιχνοστοιχεία στην κάθοδο. Η MKH λειτουργούσε σε αναερόβιες συνθήκες ενώ κατά τη λειτουργία της γινόταν sparging με CO₂ προκειμένου να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας. Η αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης στην άνοδο καθώς και οι αντιδράσεις αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο φαίνονται παρακάτω:



Άμεση:



Έμμεση:



Το βιοηλεκτροχημικό σύστημα συνδέθηκε κατά τη διάρκεια ολόκληρης της λειτουργίας του αλλά και του εγκλιματισμού του σε εξωτερική πηγή ενέργειας η οποία εφάρμοζε τάση 0.5 V, με στόχο να ξεπεράσει το θερμοδυναμικό φράγμα της αντίδρασης αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα. Στο σημείο αυτό και αφού έχει ήδη μελετηθεί η παραγωγή ηλεκτρισμού από τις MKK, αξίζει να σημειωθεί ότι, η εξωτερική πηγή ενέργειας θα μπορούσε να προέρχεται από τη σύνδεση σε σειρά 2 ή 3 πανομοιότυπων MKK. Η MKK που κατασκευάστηκε και περιεγράφηκε στη προηγούμενη ενότητα είναι ικανή να προσφέρει τη μισή ενέργεια από αυτή που απαιτείται για το παρόν πείραμα. Οπότε η κατασκευή μιας πανομοιότυπης δεύτερης MKK θα μπορούσε να αντικαταστήσει την παροχή ενέργειας από κάποιο κοινό τροφοδοτικό μηχάνημα. Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκε βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο του καθοδικού θαλάμου με καταλυτικούς στόχους και τη διευκόλυνση της αντίδρασης προκειμένου να μειωθούν οι απαιτήσεις σε εξωτερική ενέργεια.

Επιπλέον κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της MKH συνδέθηκε αντλία με στόχο την ανακυκλοφορία του εγκλωβισμένου στη κάθοδο μίγματος αερίων και τη καλύτερη διάχυση του εντός του διαλύματος της καθόδου. Ο συνολικός όγκος αερίων που ήταν φυλακισμένος εντός του θαλάμου, των σωληνώσεων και της αντλίας ήταν 80 ML. Η λειτουργία της MKH στη παραγωγή μεθανίου δοκιμάστηκε και χωρίς ανακυκλοφορία αέρα αλλά μόνο με τη πλήρωση του χώρου της θαλάμης με διοξείδιο του άνθρακα.

6.3 Καταγραφή Δυναμικού

Η παρακολούθηση και καταγραφή των δυναμικών των κυψελίδων (Ucell) καθώς και της έντασης του ρεύματος (current) πραγματοποιείται με τη βοήθεια συστήματος ανάκτησης δεδομένων (KEYSIGHT 34972A LXI Data Acquisition / Data Logger Switch Unit) με συχνότητα μέτρησης ανά 2 min. Οι τιμές αποθηκεύονται και προβάλλονται συνεχώς σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από τις τιμές του δυναμικού, υπολογίζονται οι αντίστοιχες τιμές ισχύος, οι οποίες ανάγονται σε πυκνότητα ισχύος ανά την ανοδική επιφάνεια ηλεκτροδίων.

6.4 Μέτρηση pH και Αγωγιμότητας

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

6.5 Προσδιορισμός Στερεών

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

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

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

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

Διαδικασία μέτρησης: Στην περίπτωση προσδιορισμού των ολικών στερεών, οι κάψες θα πρέπει πρώτα να τοποθετηθούν στους 103–105 ° C για μία ώρα και κατόπιν να αποθηκευτούν στον ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Στην περίπτωση προσδιορισμού των πτητικών στερεών, οι κάψες θα πρέπει πρώτα να τοποθετηθούν στους 550 ° C για μία ώρα και κατόπιν να αποθηκευτούν στον ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν.

Διαδικασία ανάλυσης: Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα δείγματος (επιλέγουμε όγκο δείγματος που να δίνει ξηρό υπόλειμμα μεταξύ 2.5 και 200mg) ξηραίνεται σε φούρνο στους 103–105 ° C, μέχρι σταθερού βάρους ή μέχρις ότου η διαφορά βάρους διαδοχικών μετρήσεων να είναι

μικρότερη από 4% ή κάτω από 0.5mg (όποιο από τα δύο συμβεί πρώτο), πάνω σε προζυγισμένη κάψα. Η αύξηση του βάρους της κάψας, μετά την ξήρανση αντιστοιχεί στα ολικά στερεά.

Τα ολικά στερεά (TS) υπολογίζονται από τη σχέση:

$$TS (m/L) = [(A - B) / V] * 10^6$$

Όπου:

A: Βάρος κάψας μετά τους 105 °C, g

B: Βάρος κάψας, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

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

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

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

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

$$TSS(mg/L) = [(A - B) / V] * 10^6$$

Όπου:

A: Βάρος φίλτρου μετά τους 105 °C, g

B: Βάρος φίλτρου, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

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

Όπως είναι φανερό από τα προηγούμενα ισχύει η σχέση:

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

Πτητικά Στερεά (Volatile Solids VS) και Μη Πτητικά Στερεά (Non – Volatile Solids NVS) ή αλλιώς Σταθερά Στερεά (Fixed Solids):

Η διαφοροποίηση αυτή βασίζεται στην απώλεια πύρωσης του δείγματος στους 550 °C, όπου η οργανική ύλη προερχόμενη από κύτταρα και άλλα οργανικά υλικά καίγεται. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το κλάσμα των στερεών που είναι πτητικά δεν είναι κατά ανάγκη και βιοαποικοδομήσιμα. Η ποσότητα των στερεών που δεν παθαίνουν καμία αλλοίωση κατά τη διαδικασία της πύρωσης αναφέρονται ως σταθερά ή μη πτητικά στερεά και είναι συνήθως ανόργανης σύστασης.

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

Τα πτητικά στερεά (VS) υπολογίζονται από τη σχέση:

$$VS (mg/L) = [(A - B) V] * 10^3$$

Όπου:

A: Βάρος κάψας μετά τους 105 °C, g

B: Βάρος κάψας μετά τους 550°C, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

Επιπλέον και κατά συνέπεια των παραπάνω ισχύει η σχέση:

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

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

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

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

$$VSS (mg/ L) = [(A - B)/ V] * 10^3$$

Όπου:

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

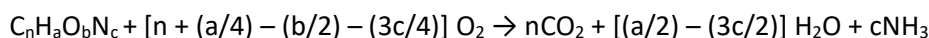
B= βάρος φίλτρου μετά την πυράκτωση στους 550 °C, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

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

6.6 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου – ΧΑΟ, Chemical Oxygen Demand – COD

Για τη μέτρηση της οργανικής ισχύος των δειγμάτων, μία μέθοδος προσδιορισμού που χρησιμοποιείται είναι ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Πρόκειται για την ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου σε ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών (άνθρακας) ενός δείγματος προς διοξείδιο του άνθρακα, νερό και αμμωνία (στην περίπτωση που το οργανικό δείγμα περιέχει άζωτο), σύμφωνα με την αντίδραση:



Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα σε αναλύσεις του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα. Πλεονεκτεί για τον γρήγορο και ακριβή χαρακτηρισμό των αποβλήτων σε αντίθεση με την αντίστοιχη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου – ΒΑΟ (BOD), του οποίου ο προσδιορισμός παρουσιάζει περιορισμούς. Κάποιοι από τους περιορισμούς είναι ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την διεξαγωγή του πειράματος, καθώς και τα αμφίβολα αποτελέσματα στις περιπτώσεις που το απόβλητο περιέχει τοξικές ουσίες, οι οποίες, νεκρώνουν τους μικροοργανισμούς και εμποδίζοντας τον πειραματικό προσδιορισμό του BOD.

Η μέτρηση του COD είναι προτιμότερο να γίνεται με την μέθοδο των διχρωμικών ($Cr_2O_7^{2-}$) παρά με μεθόδους που χρησιμοποιούν άλλους οξειδωτικούς παράγοντες, λόγω της υψηλότερης οξειδωτικής ικανότητας, της εφαρμογής σε ευρεία ποικιλία δειγμάτων και της απλότητας της πειραματικής διαδικασίας. Πιο συγκεκριμένα, το οξειδωτικό μέσο που προτιμάται, συνήθως, είναι το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$).

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

Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός δείγματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση 148 °C σε ειδικό φούρνο HACH COD REACTOR σε ισχυρά όξινης συνθήκες (πυκνό H_2SO_4) και παρουσία καταλύτη (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. Για τον προσδιορισμό του COD ενός δείγματος ακολουθείται η εξής διαδικασία: Το δείγμα χωνεύεται με επαναρροή των ατμών μέσα στο ισχυρά οξυνισμένο με H_2SO_4 διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) παρουσία Ag_2SO_4 και $HgSO_4$. Μετά τη χώνευση μετράται, είτε με τιτλοδότηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), είτε με φωτομέτρηση, το υπολειπόμενο ποσό των διχρωμικών ιόντων ($Cr_2O_7^{2-}$) και υπολογίζεται το ποσό του καταναλωθέντος $K_2Cr_2O_7$. Μετατρέποντας το ποσό αυτό σε χημικά ισοδύναμο O_2 έχουμε το COD του προς ανάλυση δείγματος.

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



Όπου $c = (2/3)n + (1/6)a - (1/3)b$

Για τον προσδιορισμό του ΧΑΟ στα απόβλητα έχει αναπτυχθεί η παρακάτω:

Μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση

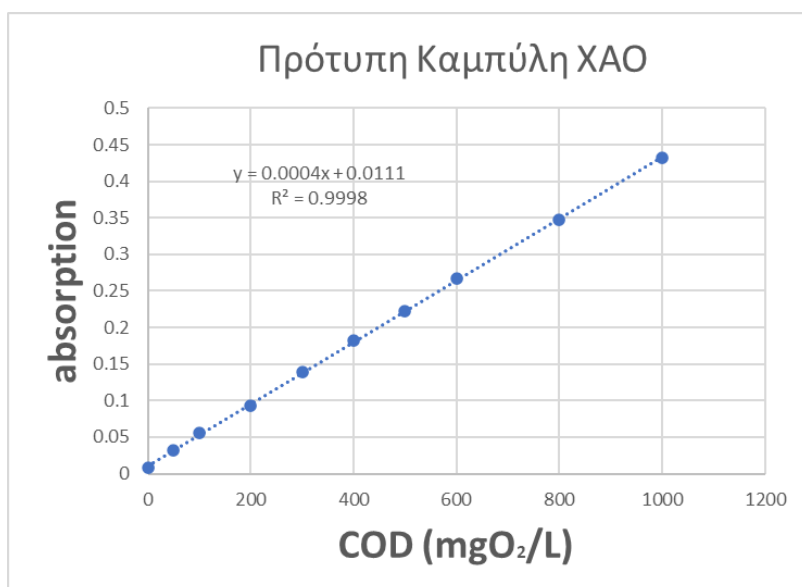
Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (διαλυτό ΧΑΟ) (Dissolved Chemical Oxygen Demand - dCOD) γίνεται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (τύπου Hach DR 2800. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+} , τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $K_2Cr_2O_7$ και προφανώς όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού ΧΑΟ γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια “πρότυπης καμπύλης” βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού διαλυτού ΧΑΟ.

Αντιδραστήρια

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

Διαδικασία:

Προστίθενται σε φιαλίδια 2.8 mL καταλύτης θειικού οξέος, 1.2 mL από το αντιδραστήριο χώνευσης και 2mL δείγματος (ή λιγότερα αναλόγως τις απαιτούμενες αραιώσεις) ή 2 mL απιονισμένου νερού για την μέτρηση του Blank. Τα δείγματα θερμαίνονται σε φούρνο των 148 ο C για 2 h και στη συνέχεια αφού κρυώσουν φωτομετρούνται στα 600nm. Η απορρόφηση που δίνεται από το φωτόμετρο ανάγεται σε συγκέντρωση με τη βοήθεια «πρότυπης καμπύλης». Πρότυπο διάλυμα KHP (Potassium hydrogen phthalate): Ξήρανση αυτού για 2h στους 120 ο C. 850mg πρότυπου διαλύματος KHP αραιώνονται με απιονισμένο νερό μέχρι το 1L. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα προετοιμάζονται το λιγότερο πέντε πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης από το διάλυμα KHP με COD από 20 έως 900 mg O_2/L .



Διάγραμμα 13: Καμπύλη Βαθμονόμησης για τον υπολογισμό του COD

6.7 Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου

Ως απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (Coulombic Efficiency, CE) ορίζεται ο λόγος του πραγματικού φορτίου που μεταφέρθηκε από το υπόστρωμα στην άνοδο, προς το μέγιστο δυνατό φορτίο που θα μεταφερόταν, αν όλο το υπόστρωμα που απομακρύνθηκε από το κελί χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή ρεύματος. Το CE είναι αδιάστατο και ο υπολογισμός του σε όλες τις περιπτώσεις βασίστηκε σε μετρήσεις διαλυτού COD. (Logan, In Microbial Fuel Cells . New Jersey: John Wiley & Sons., 2008)

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

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

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

6.8 Πειράματα Πόλωσης

Η καμπύλη πόλωσης μιας ΜΚΚ είναι το γράφημα του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (ένταση ρεύματος προς την επιφάνεια ή τον όγκο του ηλεκτροδίου). Μετά την προσθήκη νέας τροφοδοσίας για τη ΜΚΚ, στην αρχή κάθε κύκλου και όταν είχε επιτευχθεί σταθερό δυναμικό, διεξάγονταν πειράματα πόλωσης από τον ποτενσιοστάτη, με μεταβολή της εξωτερικής αντίστασης της κυψελίδας. Παράλληλα γινόταν καταγραφή του αντίστοιχου δυναμικού και της έντασης ρεύματος όταν το κελί επανερχόταν σε ψεύδο-μόνιμη κατάσταση, και τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των καμπυλών πόλωσης και πυκνότητας ισχύος. Σημειώνεται ότι το δυναμικό που αντιστοιχεί σε μηδενισμό της έντασης του παραγόμενου ρεύματος κατά τη διάρκεια του πειράματος πόλωσης ονομάζεται δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage - OCV). Μετά το τέλος των πειραμάτων πόλωσης, η εξωτερική αντίσταση ρυθμιζόταν ξανά στα 100 Ω. Επιπλέον, με τη βοήθεια των καμπυλών πόλωσης κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες πυκνότητας ισχύος (γράφημα της πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος).

6.8 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:

$$\text{Απομ. ΧΑΟ (\%)} = [(XAO_{\text{αρχή}} - XAO_{\text{τέλος}}) / XAO_{\text{αρχή}}] * 100\%$$

Όπου:

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

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

6.9 Πειράματα Κυκλικής Βολταμετρίας Σάρωσης

Η κυκλική βολταμετρία σάρωσης είναι η δημοφιλέστερη τεχνική για τη μελέτη ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Αποτελεί την κατ' εξοχήν διαγνωστική μέθοδο, με την οποία μπορεί να διαπιστωθεί: α) αν μια ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, β) αν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης, γ) αν το λαμβανόμενο σήμα είναι φαρανταϊκό, δ) αν διεξάγεται σε ένα ή περισσότερα στάδια, ε) αν παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα, στ) αν συμβαίνουν φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδισης και ζ) αν η αντίδραση συνοδεύεται από ομοιογενείς χημικές αντιδράσεις. (Chai, 2012)

Κατά τη κυκλική βολταμετρία πραγματοποιείται γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας. Η γραμμική αυτή σάρωση γίνεται μεταξύ δύο τιμών δυναμικού E_i και E_l και είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φτάνει στα οριακά αυτά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά. Η διαδικασία μεταβολής του δυναμικού με αφετηρία το ένα οριακό σημείο μέχρι να φτάσει στο άλλο οριακό σημείο και να ξαναεπιστρέψει σε αυτό από το οποίο ξεκίνησε αποτελεί ένα κύκλο σάρωσης. Τα τμήματα στα οποία υπάρχει αύξουσα πορεία στο δυναμικό αντιστοιχούν στην καθοδική σάρωση ενώ τα τμήματα στα οποία γίνεται καθοδική πορεία δυναμικού αντιστοιχούν στην ανοδική σάρωση. Κατά τις καθοδικές σαρώσεις πάνω στο ηλεκτρόδιο διεξάγονται αναγωγικές δράσεις, ενώ οι ανοδικές σαρώσεις συνοδεύονται από οξειδωτικές δράσεις. (Dennis H. Evans, 1983)

Οι καμπύλες ρεύματος-δυναμικού, που καταγράφονται από τις πειραματικές διατάξεις, λέγονται κυκλικά βολταμμογραφήματα ή απλά βολταμμογραφήματα. Οι διαφορές μεταξύ του πρώτου και των επόμενων διαδοχικών σαρώσεων είναι συχνά ανύπαρκτες, όταν όμως υπάρχουν αποτελούν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό διεξαγωγής της εξεταζόμενης ηλεκτροχημικής αντίδρασης. (Σαζού, 1994)

Στην κυκλική βολταμετρία, όπως και σε όλες τις τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού, το δυναμικό εφαρμογής στο ηλεκτροχημικό στοιχείο ελέγχεται από τον ποτενσιοστάτη και τις γεννήτριες παλμών. Στις σύγχρονες ηλεκτροχημικές διατάξεις ο ποτενσιοστάτης ελέγχεται από ηλεκτροχημικό λογισμικό (software) πολλαπλών δυνατοτήτων μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Το δυναμικό, που εφαρμόζεται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) και στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary electrode, AE), παράγεται σε μια κατάλληλη πηγή δυναμικού (P), που συνδέεται στην είσοδο ενός τελεστικού ενισχυτή ακολουθητή τάσης (A), ο οποίος αποτελεί το βασικό στοιχείο του ποτενσιοστάτη. Από τον ποτενσιοστάτη τροφοδοτείται η κυψελίδα με ρεύμα, ώστε αφ' ενός η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο να παραμένει σταθερή ή επιθυμητά ελεγχόμενη, αφ' ετέρου να μη διέρχεται ρεύμα ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η κυψελίδα που περιγράφηκε πιο πάνω είναι η γνωστή κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων (Faulkner, 1980).

Στην κυψελίδα δύο ηλεκτροδίων, το ηλεκτρόδιο αναφοράς λειτουργεί και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα το δυναμικό εφαρμογής να μην παραμένει σταθερό λόγω της μεταβολής, που υφίσταται από το γινόμενο του ρεύματος (I) και της αντίστασης του διαλύματος (Rs), στο οποίο είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια. (C.M.A. Brett and A.M. Oliveira-Brett, 1993) (Σαζού, 1994)

6.10 Αέρια Χρωματογραφία (GC)

Με στόχο τη διερεύνηση του φαινομένου της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο, χρησιμοποιήθηκαν χρωματογραφικές μέθοδοι και συγκεκριμένα η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας.

Συνοπτικά, η χρωματογραφία αποτελείται από ένα πλήθος μεθόδων ανάλυσης και τεχνικών διαχωρισμού που βασίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης, η οποία μπορεί να είναι υγρή ή αέρια, και μιας στατικής η οποία μπορεί να είναι υγρή ή στερεή.

Πιο συγκεκριμένα, η αέρια χρωματογραφία (GC, Gas Chromatography) αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική με την κινητή της φάση να είναι αέριο (φέρων αέριο) και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ήλιο, άζωτο ή υδρογόνο. Το βασικότερο τμήμα μιας αεροχρωματογραφικής διάταξης είναι η χρωματογραφική στήλη η οποία είναι είτε πληρωμένη (περιορισμένη εφαρμογή) είτε τριχοειδής. Γενικότερα, οι στήλες διαβρέχονται κυρίως από υγρή στατική φάση.

Η λειτουργία του GC ξεκινά με την εισαγωγή του μίγματος σε υγρή η αέρια φάση και στη συνέχεια το δείγμα εξατμίζεται και αναμιγνύεται με το φέρον αέριο. Το δείγμα παρασύρεται στη στήλη η οποία είναι τοποθετημένη σε θερμοστατούμενο φούρνο. Ο διαχωρισμός των συστατικών στο αέριο μείγμα βασίζεται στη διαφορά που εμφανίζουν ως προς τη συγκράτηση τους από τη στατική και κινητή φάση αντίστοιχα. Έτσι, κάποια συστατικά τείνουν να συγκρατούνται από την κινητή φάση και κάποια άλλα από τη στατική. (Α.Παππά, 2004)

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας μεθανίου στο μίγμα αερίων που προκύπτει από το βιοηλεκτροχημικό σύστημα, λαμβάνεται δείγμα αυτό με ένεση και εισάγεται σε χρωματογράφο Shimadzu GC-2014 με φέρον αέριο τη ήλιο. Η χρωματογραφική στήλη (Carboxen 1000) έχει μήκος 5m και εσωτερική διάμετρο 2,1mm.



Χρησιμοποιείται θερμοκρασιακό πρόγραμμα, με αρχική θερμοκρασία στήλης στους 40°C η οποία αυξάνεται σταδιακά με ρυθμό 10°C/min μέχρι τη θερμοκρασία των 185°C όπου και μένει σταθερή για 5 λεπτά.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αερίων γίνεται με τη βοήθεια πρότυπων καμπυλών οι οποίες έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πρότυπα διαλύματα αερίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε μεθάνιο.

Εικόνα 15: αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-2014

6.11 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε στη πορεία των πειραματικών διαδικασιών για την ποσοτική αναγνώριση υλικών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα καθοδικά διαλύματα με σκοπό την απομάκρυνση τους από αυτά. Η μέθοδος αναφέρεται στα φάσματα των ατόμων, που το καθένα έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα. Είναι μια από τις πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους ανάλυσης κυρίως για προσδιορισμό μεταλλικών στοιχείων.

Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την ατομοποίηση του δείγματος που πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και τη διέγερση των παραγόμενων ατόμων, που πραγματοποιείται με απορρόφηση ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος, που παράγεται από εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα στο νέφος των ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων, με μέτρηση της προαναφερόμενης ακτινοβολίας απορρόφησης από τα ελεύθερα ουδέτερα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Η απορροφούμενη ακτινοβολία αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Λόγω της ευκολίας και της ταχύτητας ανάλυσης των μετάλλων (πάνω από 70), για συγκεντρώσεις της τάξης ppm και ppb η μέθοδος βρίσκεται μεταξύ των κυριοτέρων αναλυτικών τεχνικών.

Η μέθοδος περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζουμε. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και ένα ανιχνευτή μονοχρωμάτορα.

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατομοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = \epsilon \cdot b \cdot c$$

όπου A είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα, P_0 είναι η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, T είναι η διαπερατότητα, b είναι η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας εμφορητική απορροφητικότητα και c η συγκέντρωση. (PECSOK, 1980)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΚΚ

7.1 Εγκλιματισμός

Η λειτουργία του κελιού πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες διαλείποντος έργου με συνεχή καταγραφή του δυναμικού του κελιού σε κάθε κύκλο λειτουργίας του. Αφού ολοκληρώθηκε η κατασκευή του κελιού όσον αφορά στα επιμέρους τμήματα και τις συνδέσεις του ακολούθησε η διαδικασία του εγκλιματισμού.

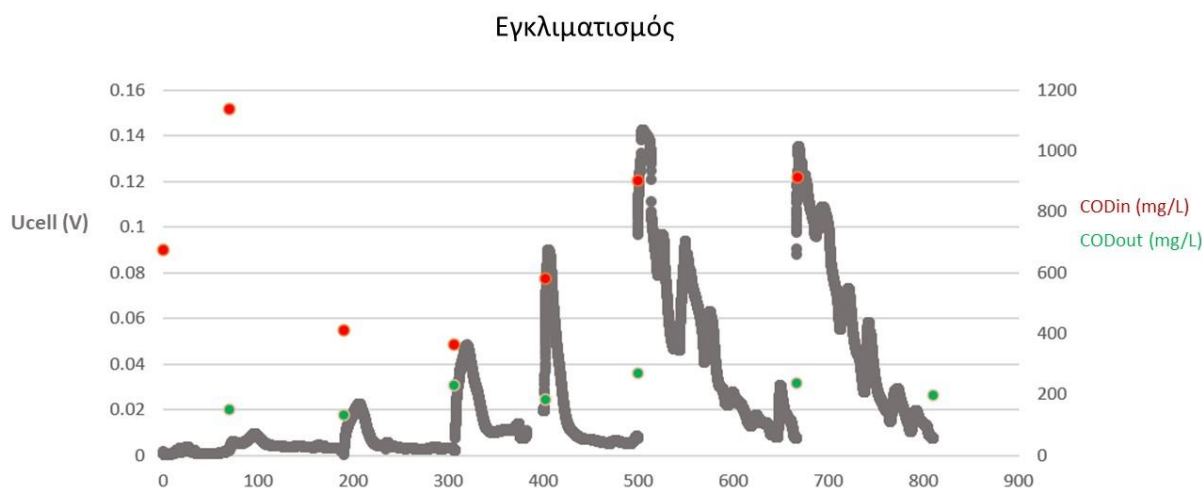
Κατά αυτή τη διαδικασία περιμένουμε την ανάπτυξη του βιοφίλμ πάνω στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Παρέχοντας στους ηλεκτρογόνους μικροοργανισμούς τις κατάλληλες συνθήκες ευνοείται η ανάπτυξή τους πάνω στη τσόχα άνθρακα που τοποθετήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο. Ως πηγή μικροοργανισμών στο ανοδικό διάλυμα για τη περίοδο του εγκλιματισμού χρησιμοποιήθηκε αναερόβια λάσπη από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων στη Μεταμόρφωση. Η συγκεκριμένη λάσπη χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με τον ηλεκτρολύτη σε αναλογία 10% v/v. Επιπλέον η ποσότητα γλυκόζης που εισάγεται ως δότης ηλεκτρονίων στο διάλυμα είναι 0.5 g/L και 1% v/v από τα τρία διαλύματα ιχνοστοιχείων Α, Β, Γ. Τα συστατικά των διαλυμάτων των ιχνοστοιχείων που εισάγονται δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Χαρακτηρισμός Αναερόβιας Ιλύς

pH	7.21 (± 0.05)
Conductivity(mS/cm) (Αγωγιμότητα)	266 (± 9)
sCOD(mg/L) (διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο O ₂)	1040.6 (± 450)
tCOD(mg/L) (διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο O ₂)	31867 (± 4100)
TS (g/L) (ολικά στερεά)	38.81 (± 8.8)
VS(g/L) (πτητικά στερεά)	18.5 (± 3.6)
TSS (g/L) (ολικά αιωρούμενα στερεά)	37.74 (± 9.3)
VSS (g/L) (πτητικά αιωρούμενα στερεά)	17.83 (± 3.8)

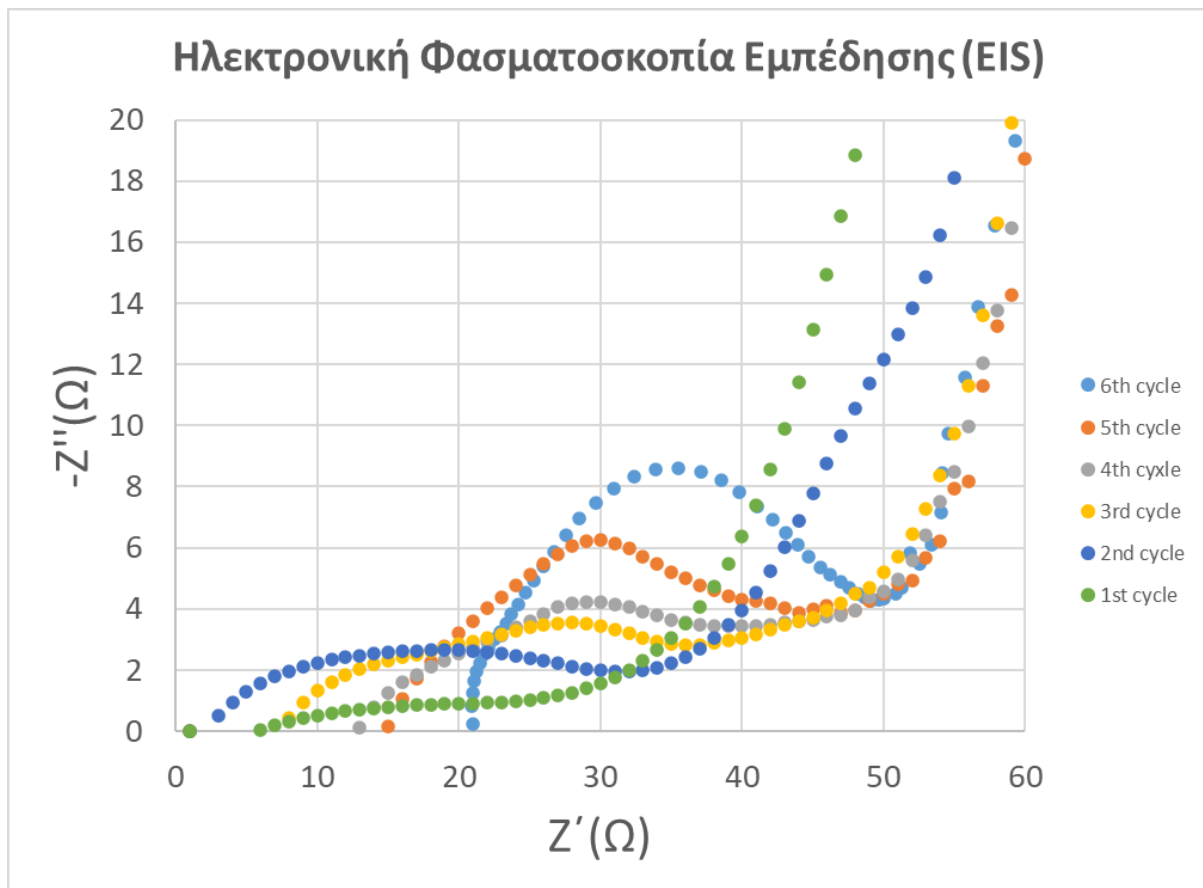
Πίνακας 5: Χαρακτηρισμός Αναερόβιας Ιλύς

Ακολούθησε η εκκίνηση της διαδικασίας του εγκλιματισμού με τη συνεχή παρακολούθηση του δυναμικού του κελιού και τη μέτρηση του οργανικού φορτίου στην αρχή και στο τέλος του κάθε κύκλου λειτουργίας.



Διάγραμμα 14: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η ΜΚΚ κατά τον εγκλιματισμό του ανοδικού ηλεκτροδίου και το COD εισόδου και εξόδου των κύκλων διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας).

Η διαδικασία του εγκλιματισμού διήρκησε για 7 κύκλους και ολοκληρώθηκε όταν παρατηρήθηκε σταθερή παραγωγή δυναμικού και παράλληλα διατήρηση αυτού για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Κατά τη διάρκεια του εγκλιματισμού του βιοφίλμ της ανόδου πραγματοποιήθηκαν πειράματα Ηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS) με στόχο τη παρακολούθηση του σχηματισμού του και την ενεργοποίηση της οξειδοαναγωγικής λειτουργίας της κυψελίδας.

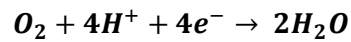
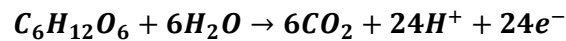


Διάγραμμα 8: Ηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS). Σύγκριση αποτελεσμάτων κατά τους κύκλους εγκλιματισμού.

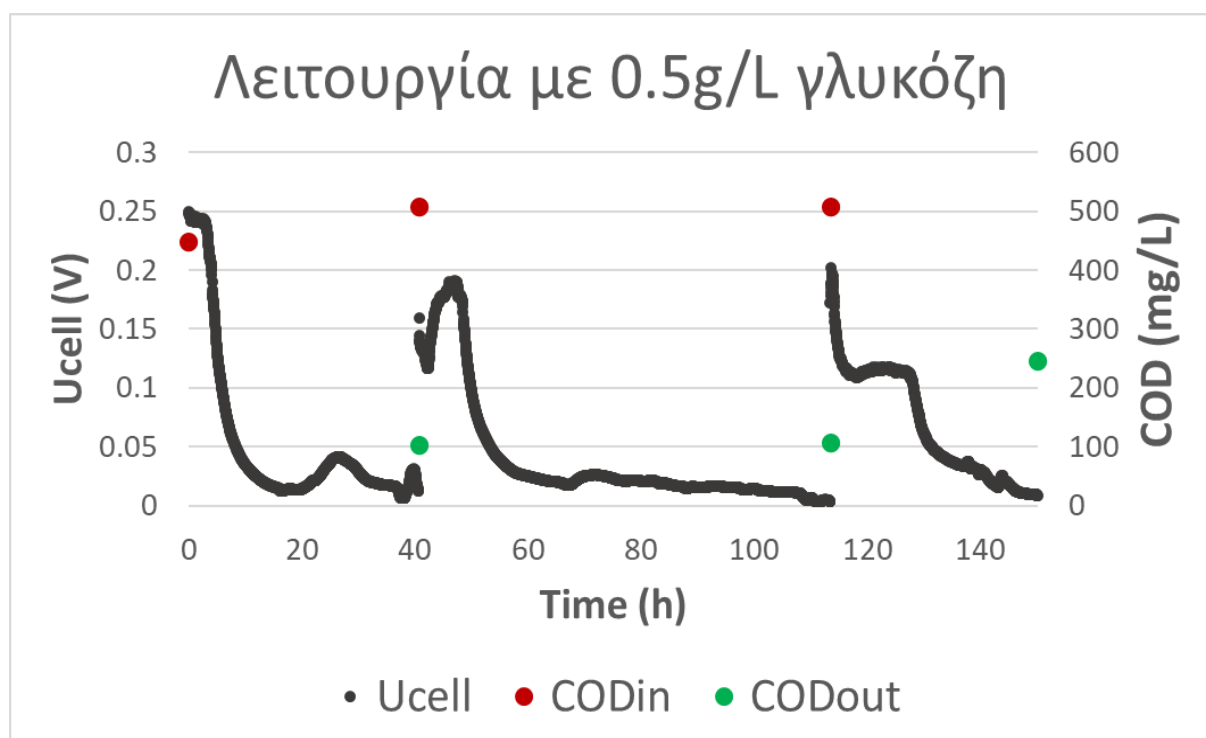
Στο σημείο όπου τέμνεται ο οριζόντιος άξονας της καμπύλης για πρώτη φορά αντιστοιχεί η τιμή της εσωτερικής αντίστασης του κελιού που οφείλεται στα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του. Με το πέρασμα των κύκλων εγκλιματισμού αρχίζει να εμφανίζεται μια νέα κοιλότητα στη καμπύλη και τελικά η καμπύλη παίρνει τη χαρακτηριστική μορφή λειτουργίας της. Αυτή η σταδιακή μετατροπή οφείλεται στην ενεργοποίηση της λειτουργίας των μηχανισμών της κυψελίδας. Το σημείο που η καμπύλη εμφανίζει το νέο της ελάχιστο δείχνει τη τιμή της συνολικής αντίστασης της κυψελίδας, η οποία οφείλεται στην εσωτερική αντίσταση και στην αντίσταση μεταφοράς ιόντων. Η διαφορά μεταξύ των δύο ελάχιστων σημείων της καμπύλης αποδίδει τη τιμή της αντίστασης μεταφοράς ιόντων.

7.2 Λειτουργία με O₂

Μετά την ολοκλήρωση του εγκλιματισμού, η ΜΚΚ λειτούργησε έχοντας ως αναγωγική δράση την αντίδραση αναγωγής του O₂ και ως μόνη πηγή οργανικού φορτίου για τους μικροοργανισμούς τη γλυκόζη. Η αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης στην άνοδο καθώς και η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο φαίνονται παρακάτω:

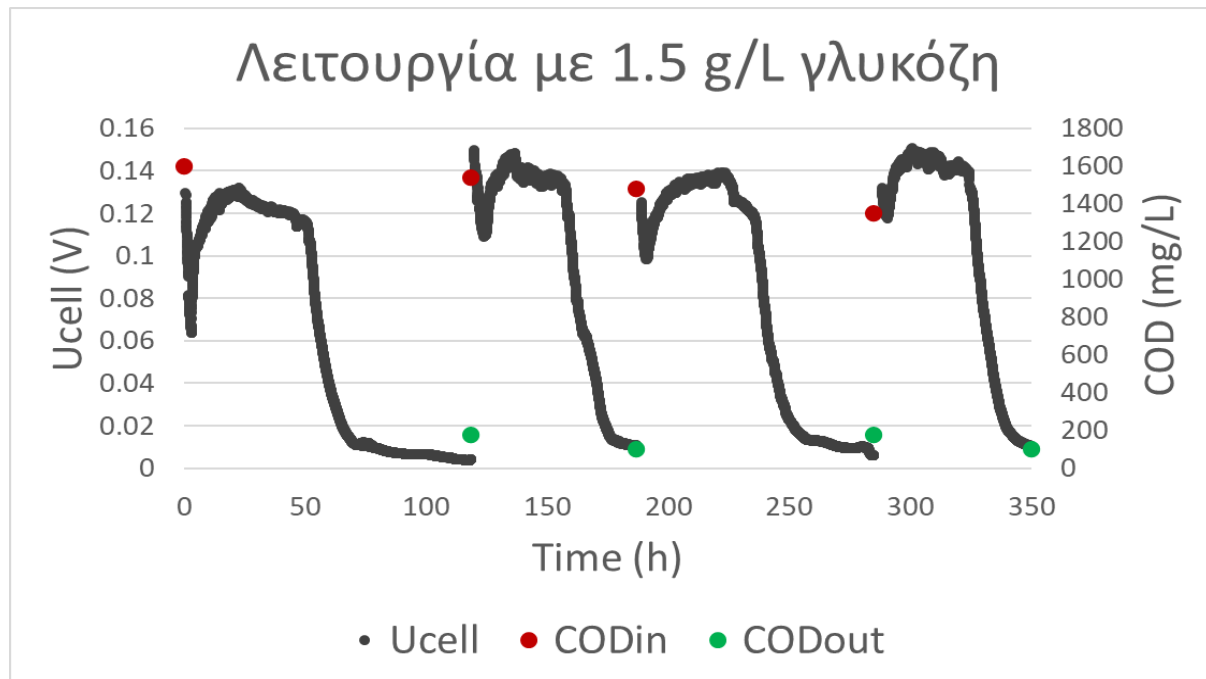


Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται κάποιοι χαρακτηριστικοί κύκλοι της λειτουργίας του κελιού με προσθήκη 0.5 g/L γλυκόζης.



Διάγραμμα 9: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η ΜΚΚ κατά τους κύκλους λειτουργίας της με τροφοδοσία 0.5g/L COD. Το COD εισόδου και εξόδου των κύκλων διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας). Κατά τη λειτουργία της η ΜΚΚ σε αυτές τις συνθήκες ανέπτυξε Coulombic Efficiency της τάξης του 39%.

Οι παρακάτω κύκλοι λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν με τη προσθήκη 1.5 g/L γλυκόζης.



Διάγραμμα 10: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά τους κύκλους λειτουργίας της με τροφοδοσία 1.5g/L COD. Το COD εισόδου και εξόδου των κύκλων διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας). Κατά τη λειτουργία της η MKK σε αυτές τις συνθήκες ανέπτυξε Coulombic Efficiency της τάξης του 55%.

Η παρατήρηση των παραπάνω διαγραμμάτων μπορεί να μας οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι τριπλασιάζοντας τη ποσότητα του οργανικού φορτίου στο διάλυμα της ανόδου, δεν οδηγούμαστε σε αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού το οποίο παράγεται από τη MKK. Φαίνεται ότι το δυναμικό και στις δύο περιπτώσεις φτάνει περίπου τα 0.2V. Ωστόσο, στους κύκλους όπου χρησιμοποιήθηκε η μεγαλύτερη ποσότητα γλυκόζης στη τροφοδοσία, φαίνεται ότι το κελί καταφέρνει να διατηρήσει για σημαντικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα το δυναμικό του σταθερό. Αντίθετα στους κύκλους, όπου τοποθετήθηκε 0.5 g/L γλυκόζης, το δυναμικό του κελιού φτάνει τα 0.2 V περίπου για κάποια λεπτά και έπειτα ακολουθεί η πτώση του δυναμικού του. Έτσι καταλαβαίνουμε ότι οι μικροοργανισμοί διαχειρίζονται το παραπάνω οργανικό φορτίο το οποίο τους προσφέρεται με τέτοιο τρόπο που ευνοεί κύκλους μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας με σταθερή παραγωγή δυναμικού. Η καλύτερη λειτουργία του κελιού με εμπλουτισμένη τροφοδοσία με 1.5 g/L COD επιβεβαιώνεται και από τα υψηλότερα αποτελέσματα στο Coulombic Efficiency. Οι κύκλοι λειτουργίας με οξυγόνο ως οξειδωτικό μέσο στη κάθοδο και τροφοδοσία με 0.5 g/L COD στην άνοδο παρουσίασαν μέσο όρο CE=39%, ενώ ο αντίστοιχος μέσος όρος όταν η MKK λειτουργούσε με 1.5 g/L ήταν 55%.

7.3 Ανάκτηση Μετάλλων από Απόβλητο Φωτοβολταϊκού

Στη συνέχεια εξετάστηκε η ικανότητα της MKK να απομακρύνει πολύτιμα μέταλλα από πραγματικό απόβλητο το οποίο προέρχεται από φωτοβολταϊκά. Στόχος της διαδικασίας είναι η χρήση της MKK προκειμένου να ανακτηθούν τα πολύτιμα αυτά μέταλλα αλλά και η μελέτη της διαδικασίας ανάκτησης. Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε δείγμα φωτοβολταϊκών κυττάρων μονοκρυσταλλικού Si μετά από θερμική κατεργασία.

Φωτοβολταϊκά κύτταρα m-Si (PVO), της εταιρείας Hyundai, ενώ οι φωτοβολταϊκές κυψέλες από τις οποίες προήλθαν υπέστησαν θερμική κατεργασία προκειμένου να γίνει αποικοδόμηση του EVA και απομάκρυνση των ηλεκτροδίων Cu (ribbons Cu)

PVO				
Στοιχείο	% κ.β. (WD-XRF)	% κ.β. (Σύντηξη-AAS)	% κ.β. (Χώνευση-AAS)	% κ.β. θεωρούμενη σύσταση
Si	81.39	-	-	81.4
Al	5.45	-	4.04	4.7
Ag	0.75	0.72	0.72	0.73
Cu	0.05	0.47	-	0.47
Pb	0.26	0.34	-	0.3
Zn	0.01	0.30	-	0.3
Fe	0.09	0.11	-	0.11
Sn	0.15	0.03	-	0.03
Mn	0.01	0.02	-	0.015
Ca	6.82	-	-	6.82
Ti	2.76	-	-	2.76
Na	1.05	-	-	1.05
F	0.72	-	-	0.72
Mg	0.17	-	-	0.17
Sb	0.09	-	-	0.09
S	0.07	-	-	0.07
K	0.06	-	-	0.06
Bi	0.04	-	-	0.04
Cl	0.03	-	-	0.03
P	0.03	-	-	0.03
Pd	0.01	-	-	0.01
Ni	0.01	-	-	0.01

Πίνακας 6: Συστάσεις συστατικών στο απόβλητο από φωτοβολταϊκά κύτταρα m-Si (PVO) της εταιρείας Hyundai.

Το συγκεκριμένο απόβλητο χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να εξεταστεί η δυνατότητα χρήσης της MKK για ανάκτηση των μετάλλων αργύρου, χαλκού και αλουμινίου τα οποία περιέχονταν σε αυτό. Τα συγκεκριμένα μέταλλα μελετήθηκαν γιατί οι αντιδράσεις αναγωγής τους επιτυγχάνονται με θερμοδυναμικά αυθόρμητο τρόπο ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα απαιτούν την εξωτερική παροχή ενέργειας στο σύστημα της MKK.

Επιπλέον, είναι χρήσιμο να μελετηθεί η δυνατότητα ανάκτησης του αργύρου διότι είναι ένα μέταλλο που συναντάται στο απόβλητο αλλά είναι πολύτιμο με σταθερή εμπορική αξία καθώς η πιο διαδεδομένη από τις χρήσεις του είναι η κατασκευή κοσμημάτων και διακοσμητικών σκευών. Στη περίπτωση του χαλκού ο βασικός λόγος για τον οποίο μελετάται είναι επειδή η απόρριψη του μαζί με απόβλητα στο περιβάλλον είναι μολυσματική και εγκυμονεί κινδύνους σε ότι αφορά στη τοξικότητα του και την είσοδο του στη τροφική αλυσίδα. Τέλος, το αλουμίνιο ήταν το μέταλλο στο συντριπτικά μεγαλύτερο ποσοστό εντός του αποβλήτου. Οπότε η καλή επίτευξη της ανάκτησης του,

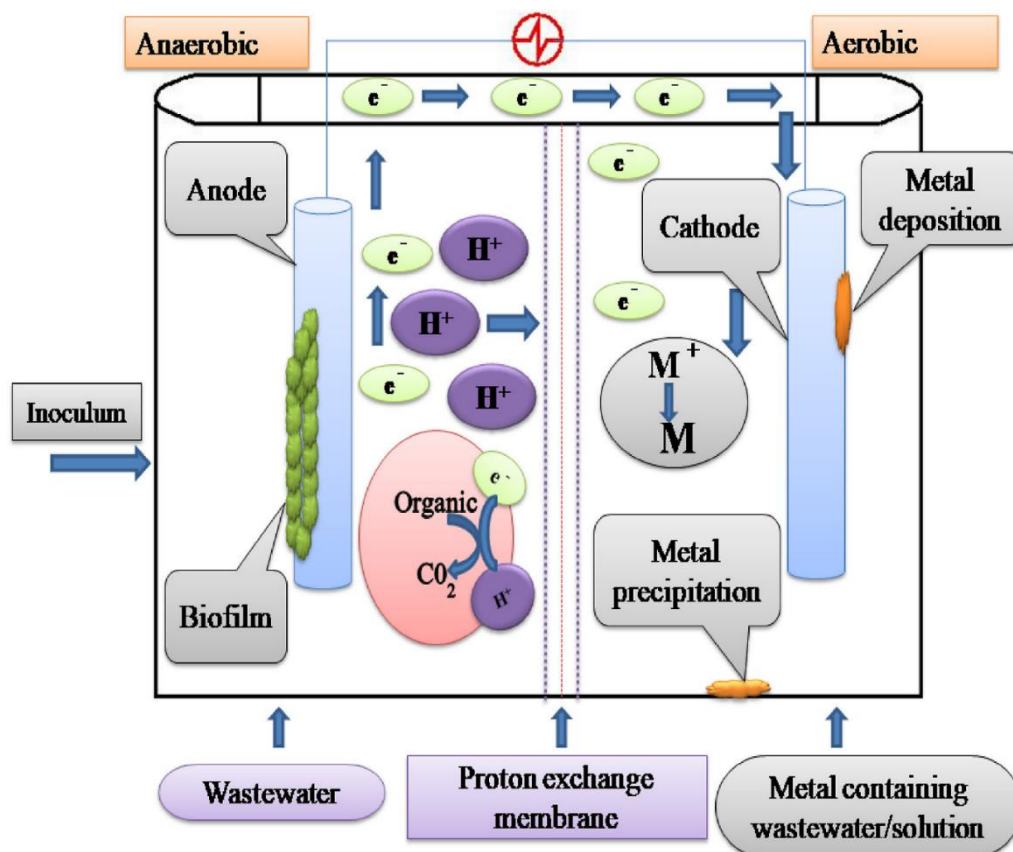
πέρα από το κέρδος του ίδιου υλικού, θα είχε ως αποτέλεσμα και τον πιο εκτεταμένο καθαρισμό του αποβλήτου από τις προσμίξεις μετάλλων.

Απόβλητο	Αραίωση	Τελικό Ag (ppm)	Τελικό Al (ppm)	Τελικό Cu (ppm)
m-Si (ψημένο)	1:14	195.7	921.4	35.7

Πίνακας 7: Τελικές συστάσεις των ενδιαφερόμενων μετάλλων μετά τη διαδικασία της απαιτούμενης αραίωσης και πριν την επεξεργασία τους με ΜΚΚ

Το πειραματικό σχέδιο που καταστρώθηκε με στόχο την ανάκτηση των μετάλλων από το πραγματικό απόβλητο φωτοβολταϊκών αφορούσε στην μονομερή ανάκτηση του κάθε μετάλλου από συνθετικά διαλύματα που εμπεριείχαν ανάλογες συγκεντρώσεις από το κάθε μέταλλο. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε εργαστηριακά αντίγραφο του πραγματικού αποβλήτου που περιείχε και τα τρία μέταλλα στις δοσμένες συγκεντρώσεις με στόχο τη ταυτόχρονη ανάκτηση των τριών μετάλλων. Τέλος, η ΜΚΚ εφαρμόστηκε για την ανάκτηση των μετάλλων από το πραγματικό διάλυμα και μελετήθηκε ως προς τη λειτουργία της.

Οι ανακτήσεις των μετάλλων πραγματοποιήθηκαν σε μεμονωμένους κύκλους ανακτήσεων. Η άνοδος του βιοηλεκτροχημικού συστήματος λειτούργησε σε αναερόβιες συνθήκες ενώ η κάθοδος ήταν ανοιχτή στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η λειτουργία της ΜΚΚ κατά τα πειράματα ανακτήσεων περιγράφεται στη παρακάτω εικόνα.

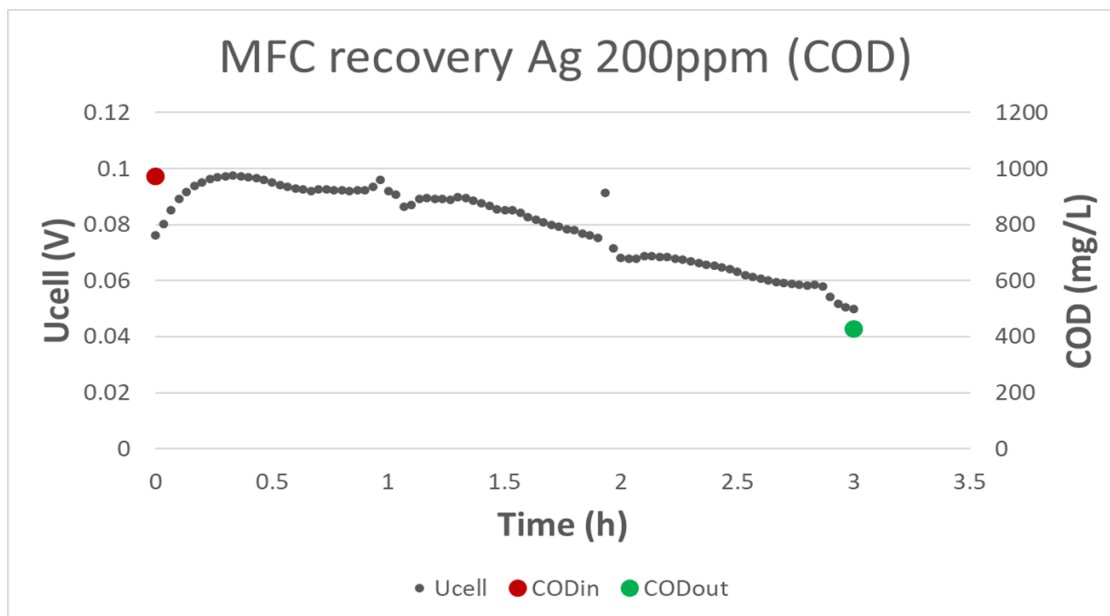


Διάγραμμα 15: Παρουσίαση διάταξης ΜΚΚ με ανάκτηση μετάλλου στη κάθοδο. (A. Kaushik, 2020)

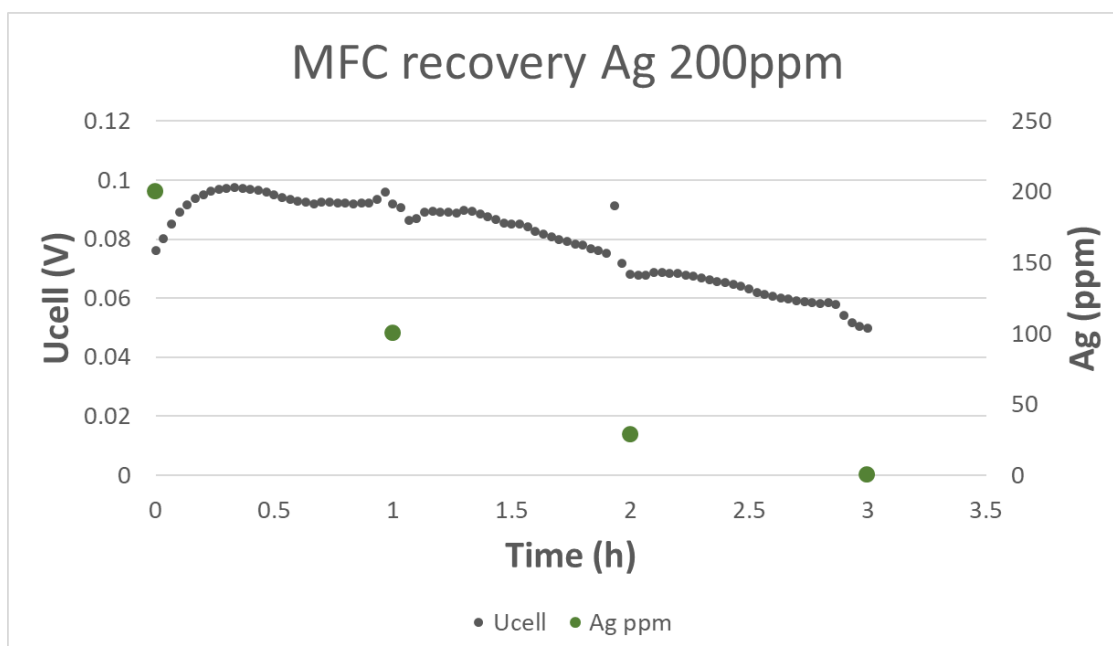
Το παραπάνω διάγραμμα μπορεί να βοηθήσει στη κατανόηση της διάταξης και των δράσεων που πραγματοποιούνται σε αυτή κατά τη διαδικασία ανάκτησης των μετάλλων. Παρατηρώντας τον θάλαμο της ανόδου αριστερά, είναι σχεδιασμένο το βιοφίλμ των μικροοργανισμών πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου το οποίο σχηματίστηκε κατά τον εγκλιματισμό. Εντός του θαλάμου της ανόδου φαίνονται και οι βασικές δράσεις που διαδραματίζονται, δηλαδή οι ηλεκτρογόνοι μικροοργανισμοί καταναλώνοντας το οργανικό φορτίο το οποίο βρίσκουν διαθέσιμο από τη γλυκόζη, το οξειδώνουν. Κατά αυτό τον τρόπο δημιουργείται ιοντικό ρεύμα και βαθμίδα συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων από την άνοδο του κελιού προς τη κάθοδο. Ταυτόχρονα απελευθερώνονται ηλεκτρόνια τα οποία μέσω της ανόδου και του εξωτερικού κυκλώματος κατευθύνονται προς τη κάθοδο. Στον καθοδικό θάλαμο βρίσκεται το ηλεκτρόδιο βυθισμένο στο διάλυμα που περιέχει διαλυμένα μέταλλα. Τα κατιόντα μετάλλων που είναι διαλυμένα προσλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα την αναγωγή τους και τον σχηματισμό τελικά στερεού μετάλλου, μη διαλυμένου ο οποίος ή καθιζάνει στον πυθμένα του θαλάμου ή εναποτίθεται στην επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου. Οι συνθήκες που επικρατούν στην άνοδο κατά τη διαδικασία είναι αναερόβιες ενώ στη κάθοδο υπάρχει επαφή με την εξωτερική ατμόσφαιρα.

7.3.1 Ανάκτηση Αργύρου

Το πρώτο προς εξέταση μέταλλο ήταν ο άργυρος. Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε στον ανοδικό θάλαμο περιείχε το ρυθμιστικό διάλυμα με 1.5 g/L γλυκόζη και 1%v/v από το κάθε ιχνοστοιχείο. Ενώ στον καθοδικό θάλαμο τοποθετήθηκε διάλυμα αργύρου 200 ppm και στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH του κοντά στο 2 και αγωγιμότητα 19.16 mS/cm με τη χρήση HNO₃ προκειμένου να προσομοιαστούν οι συνθήκες ενός πραγματικού αποβλήτου. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η λειτουργία του κελιού κατά τη διάρκεια της ανάκτησης του αργύρου.



Διάγραμμα 11: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή αργύρου στην κάθοδο και το COD εισόδου και εξόδου του κύκλου διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας).

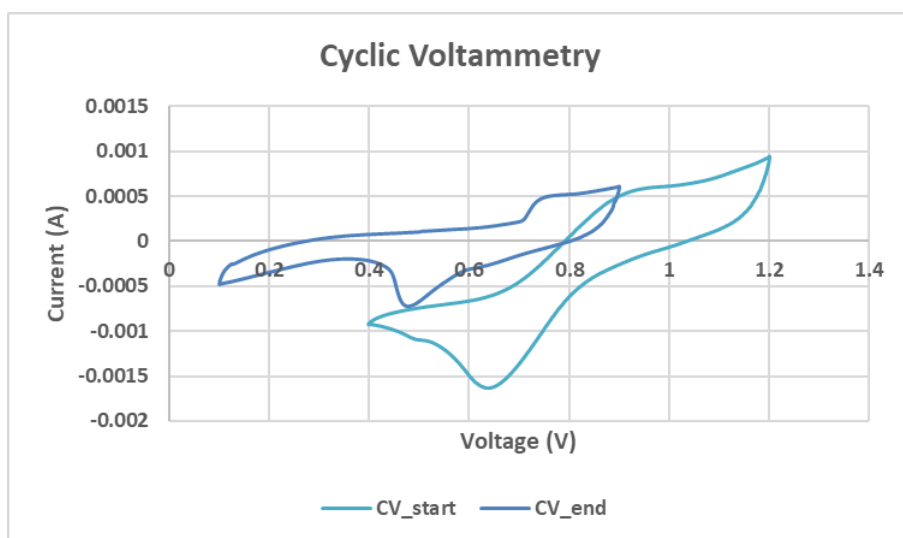


Διάγραμμα 12: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή αργύρου στην κάθοδο και η συγκέντρωση διαλυτού αργύρου στο καθοδικό διάλυμα (δεξιός γ-άξονας).

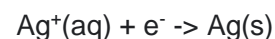
Παρατηρείται η πολύ γρήγορη ανάκτηση του αργύρου κατά τις πρώτες ώρες λειτουργίας και τελικά την ολοκληρωτική του απουσία από το διάλυμα της καθόδου εντός 3 ωρών. Η απομάκρυνση COD

στις 3 ώρες ήταν 55.96%, ενώ μετά από 24 ώρες η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου είχε φτάσει στο 65%. Από την παραπάνω παρατήρηση προκύπτει το συμπέρασμα ότι στο διάστημα των 3 ωρών, όπου έγινε η ολοκληρωτική ανάκτηση του Ag, τότε επετεύχθη και η κύρια απομάκρυνση του COD.

Στη συνέχεια διεξήχθησαν ηλεκτροχημικά πειράματα κυκλικής βολταμετρίας σάρωσης και γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης από την οποία προέκυψε η καμπύλη ισχύος τα οποία περιγράφουν τις ηλεκτροχημικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν στο εσωτερικό της MKK. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 13: Η Κυκλική Βολταμετρία Σάρωσης (CV) της MKK με αναγωγή αργύρου στην κάθοδο στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου



Το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης αναγωγής του αργύρου είναι 0.8 V.

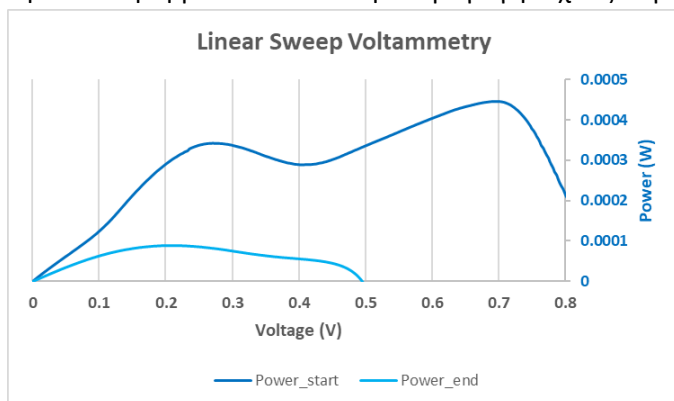
Η καμπύλη κυκλικής βολταμετρίας συμφωνεί με τη βιβλιογραφία.

Επιβεβαιώνεται από τις καμπύλες της κυκλικής βολταμετρίας

ότι πραγματοποιείται η διαδικασία της αναγωγής καθώς και μείωση του δυναμικού της αντίδρασης στο τέλος του πειράματος. Αυτό το γεγονός οφείλεται στη μεταβολή του συνθηκών του περιβάλλοντος των κατιόντων αργύρου και συγκεκριμένα στην αύξηση του pH του καθοδικού θαλάμου λόγω της διάχυσης υδρογονοκατιόντων.

ΑΝΑΚΤΗΣΗ AG	PH	COND (MS/CM)
ΑΡΧΗ ΚΥΚΛΟΥ	2.04	19.16
ΤΕΛΟΣ ΚΥΚΛΟΥ	7.66	15.66

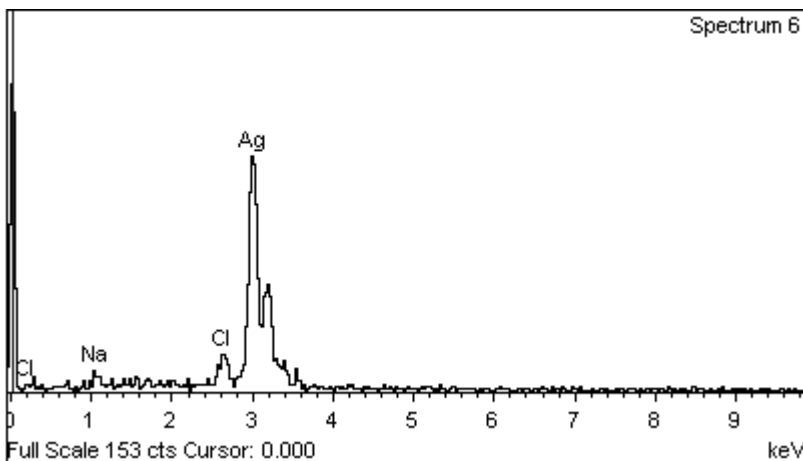
Η αύξηση του pH μειώνει το δυναμικό της καθόδου και την κατανάλωση ηλεκτρονίων που ευνοούν την ανάκτηση μετάλλων και την παραγωγή ισχύος λόγω μικρότερης διαθεσιμότητας πρωτονίων, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα ηλεκτρόνια για την ηλεκτροχημική μείωση



Διάγραμμα 14: Οι καμπύλες ισχύος που προκύπτουν (δεξιός γ-άξονας) στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου

Από τη καμπύλη ισχύος στην αρχή και στο τέλος της ανάκτησης επιβεβαιώνεται η παραγωγή ισχύος κατά τη ταυτόχρονη ανάκτηση του αργύρου η οποία στο τέλος της ανάκτησης έχει μειωθεί καθώς η συγκέντρωση των κατιόντων αργύρου είναι πλέον μηδενική και καθιστά δυσκολότερη την επίτευξη της αντίδρασης. Επιπλέον, παρατηρείται διπλή κορυφή στη καμπύλη ισχύος κατά την ανάκτηση του αργύρου. Το γεγονός αυτό μαρτυρά την παρουσία μιας παράλληλης αντίδρασης αναγωγής στη κάθοδο του κελιού, με το πιο πιθανό ενδεχόμενο να είναι αυτό της αναγωγής του O_2 καθώς η λειτουργία της καθόδου πραγματοποιήθηκε σε αερόβιες συνθήκες. Διαφορετικά ενδέχεται η ύπαρξη κάποιας παράλληλης αντίδρασης οξειδωσης στην άνοδο.

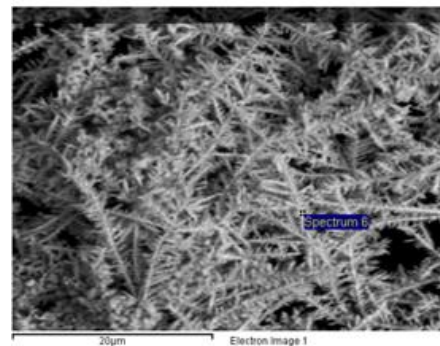
Στο τέλος της διαδικασίας ανάκτησης του αργύρου από το διάλυμα αφαιρέθηκε το καθοδικό ηλεκτρόδιο και αναλύθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Επιπλέον το διάλυμα της καθόδου αποθηκεύτηκε και διηθήκε. Το φίλτρο της διήθησης στο οποίο συγκρατήθηκαν τα όσα αδιάλυτα στερεά υπήρχαν στο διάλυμα επίσης αναλύθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης και οι αντίστοιχες φωτογραφίες φαίνονται παρακάτω:



Διάγραμμα 15: Ποιοτική και ημιποσοτική ανάλυση συστατικών στο ηλεκτρόδιο της καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.

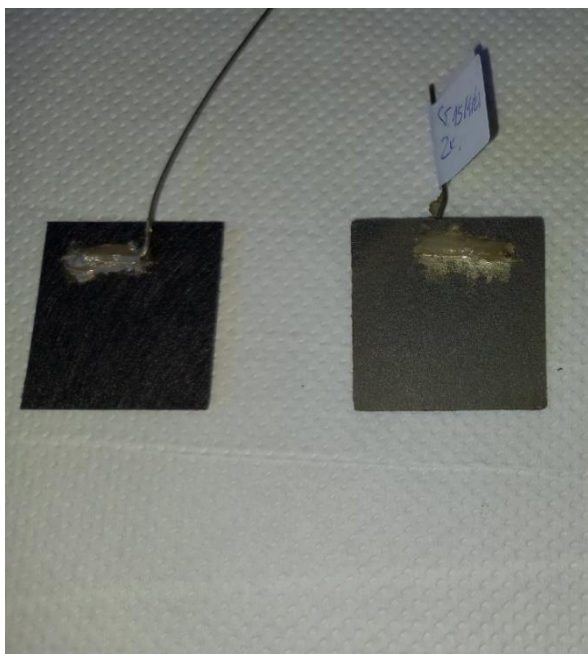
αργύρου από το απόβλητο στην καθοδική επιφάνεια. Η κορυφή που αντιστοιχεί στην ύπαρξη του αργύρου διακρίνεται ξεκάθαρα στα αποτελέσματα της σάρωσης.

Παρατηρείται η ύπαρξη Cl, γεγονός που μπορεί να σχετίζεται με τις παράλληλες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που ενδεχομένως συνέβησαν στη MKK. Η ύπαρξη του Cl μπορεί να μαρτυρά την οξείδωση του στον ανοδικό θάλαμο και τη μεταφορά ανιόντων χλωρίου Cl^- στον χώρο της καθόδου μέσα από τη μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων. Το ρυθμιστικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στο ανοδικό διάλυμα περιέχει HCl το οποίο μπορεί να λειτουργήσει ως πηγή Cl ώστε να εμφανιστεί το παραπάνω φαινόμενο.



Εικόνα 16: Φωτογραφία από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης του αργύρου.

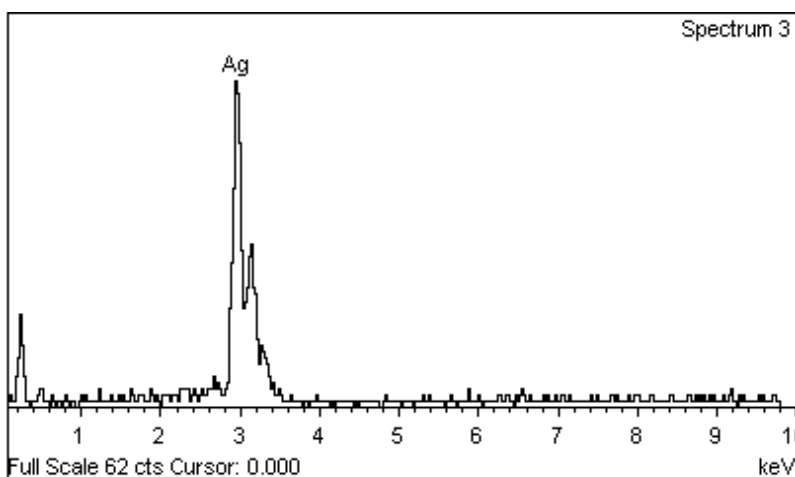
Το ηλεκτρόδιο το οποίο αφαιρέθηκε από τη κάθοδο της MKK είχε προσκολλημένο στην επιφάνεια του σαφή ποσότητα αργύρου με μικρές προσμίξεις άλλων συστατικών, δείχνοντας ενθαρρυντικά αποτελέσματα σε ότι να κάνει με την επιτυχία της ανάκτησης και εναπόθεσης του



Τα αποτελέσματα της διαδικασίας εναπόθεσης του αργύρου στην επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου γίνανε αμέσως αντιληπτά με την οπτική παρατήρηση του ηλεκτροδίου μετά το πέρας του κύκλου ανάκτησης και την αφαίρεση του από τη ΜΚΚ.

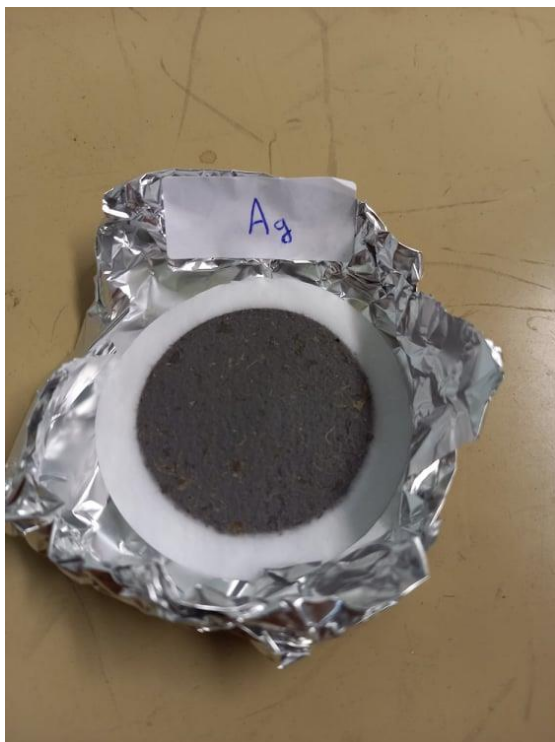
Εικόνα 17: Οπτική σύγκριση των ηλεκτροδίων της καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης αργύρου και ενός χαρτιού άνθρακα που δεν έχει υποβληθεί σε διαδικασία ανάκτησης.

Αντίστοιχες ενδείξεις παρουσιάστηκαν και από την ανάλυση του φίλτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη διήθηση του διαλύματος της καθόδου.



Ακόμα μεγαλύτερης αξίας είναι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση στο φίλτρο καθώς παρατηρήθηκε παρουσία καθαρού αργύρου που είχε κατακρατηθεί στο φίλτρο από το διάλυμα. Η αναγωγή των ιόντων αργύρου οδήγησε στην στερεοποίηση του μετάλλου το οποίο τελικά διαχωρίστηκε με τη διαδικασία διήθησης.

Διάγραμμα 16: : Ποιοτική και ημιποσοτική ανάλυση συστατικών στο φίλτρο της κπου χρησιμοποιήθηκε για διήθηση του διαλύματος καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.

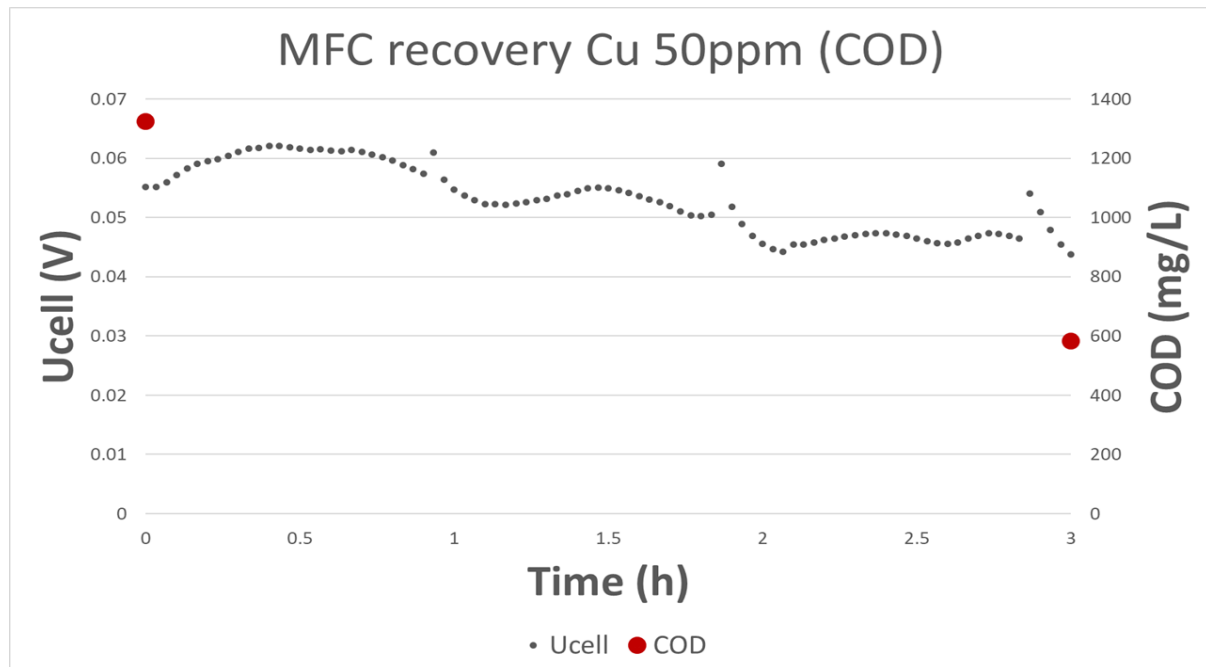


Με την οπτική παρακολούθηση του φίλτρου ήδη ήταν γνωστό ότι έχει επιτευχθεί η στερεοποίηση του αργύρου. Η μεγάλη ποσότητα στερεού στην επιφάνεια του μαρτυρά την επιτυχία της διαδικασίας ανάκτησης του από το απόβλητο.

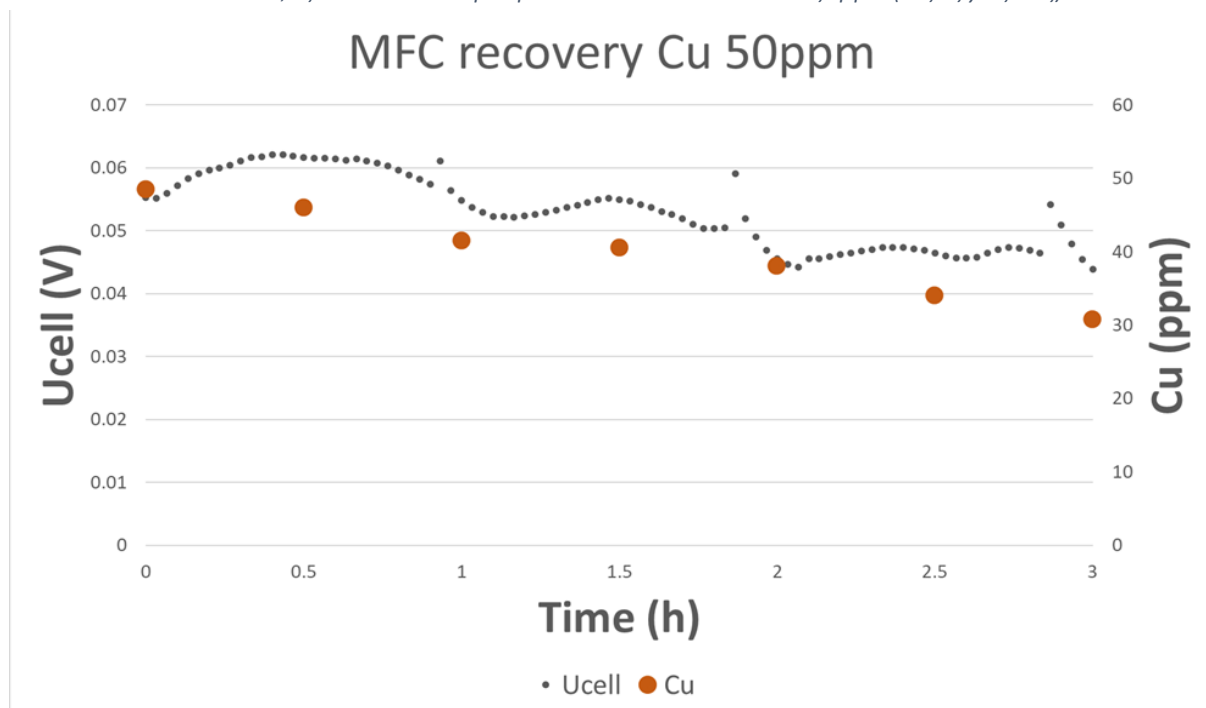
Εικόνα 18: φίλτρο διήθησης διαλύματος καθόδου μετά τον κύκλο ανάκτησης αργύρου.

7.3.2 Ανάκτηση Χαλκού

Με αντίστοιχο τρόπο μελετήθηκε η ικανότητα ανάκτησης του χαλκού. Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε στον ανοδικό θάλαμο περιείχε το ρυθμιστικό διάλυμα με 1.5 g/L γλυκόζη και 1%v/v από το κάθε ιχνοστοιχείο. Ενώ στον καθοδικό θάλαμο τοποθετήθηκε διάλυμα αργύρου 50 ppm ο οποίος προήλθε από χλωριούχο χαλκό CuCl_2 και στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH του κοντά στο 2 με τη χρήση HCL προκειμένου να προσομοιαστούν οι συνθήκες ενός πραγματικού αποβλήτου. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η λειτουργία του κελιού κατά τη διάρκεια της ανάκτησης του χαλκού.



Διάγραμμα 17: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η ΜΚΚ κατά την λειτουργία με αναγωγή χαλκού στην κάθοδο και το COD εισόδου, εξόδου και κατά τη διάρκεια του κύκλου διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας).



Διάγραμμα 18: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η ΜΚΚ κατά την λειτουργία με αναγωγή χαλκού στην κάθοδο και η συγκέντρωση διαλυτού χαλκού στο καθοδικό διάλυμα (δεξιός γ-άξονας).

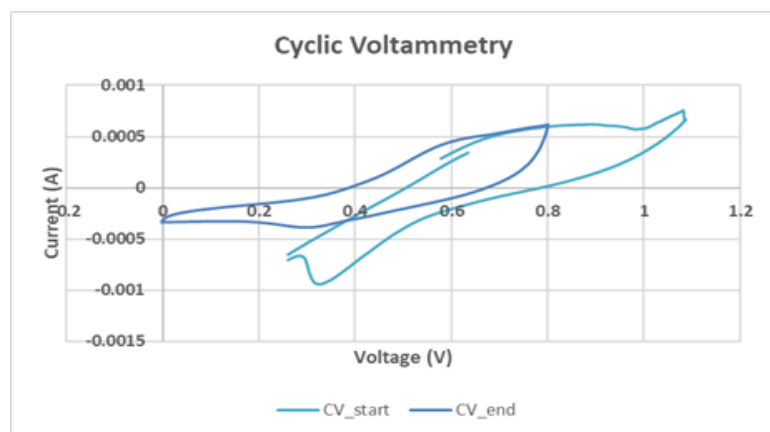
Κατά τη διαδικασία ανάκτησης του χαλκού φαίνεται ότι πραγματοποιήθηκε γρήγορη απομάκρυνση οργανικού φορτίου καθώς στις 2.5 ώρες λειτουργίας είχε ήδη απομακρυνθεί το 40%. Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου συνεχίστηκε με γρήγορο ρυθμό μέχρι που υπολογίστηκε 56.1% μετά από 3 ώρες λειτουργίας της MKK. Μετά από μία μέρα λειτουργίας η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν 62.24%, γεγονός που δείχνει τη σημαντική ελάττωση του ρυθμού απομάκρυνσης. Ταυτόχρονα η ανάκτηση του χαλκού στις πρώτες 3 ώρες έφτασε το 36.6% ενώ μετά από μια μέρα λειτουργίας είχε ανακτηθεί το 93.8%. Παρατηρείται σημαντικά πιο αργή ταχύτητα στην ανάκτηση του χαλκού σε σύγκριση με αυτή του αργύρου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα κατιόντα χαλκού απαιτούν 2 ηλεκτρόνια για να αναχθούν. Έτσι, δυσχεραίνεται η πραγματοποίηση της αντίδρασης αναγωγής του χαλκού στον καθοδικό θάλαμο λόγω των μεγαλύτερων απαιτήσεων των ιόντων του σε ηλεκτρικό φορτίο, συγκριτικά με τον άργυρο για τον οποίο η αναγωγή απαιτεί 1 ηλεκτρόνιο. Η απαίτηση των ιόντων σε μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη δυσκολία πραγματοποίησης της οξειδοαναγωγικής λειτουργίας του κελιού και ταυτόχρονα της ανάκτησης. Αυτό επιβεβαιώνεται και παρατηρώντας την εξίσωση του Nernst και την εξάρτηση της από τον αριθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων.

$$E_{\text{HE}\Delta} = -\Delta G_r / nF$$

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



Και στη περίπτωση του χαλκού πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικά πειράματα κυκλικής βολταμετρίας σάρωσης και γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης.



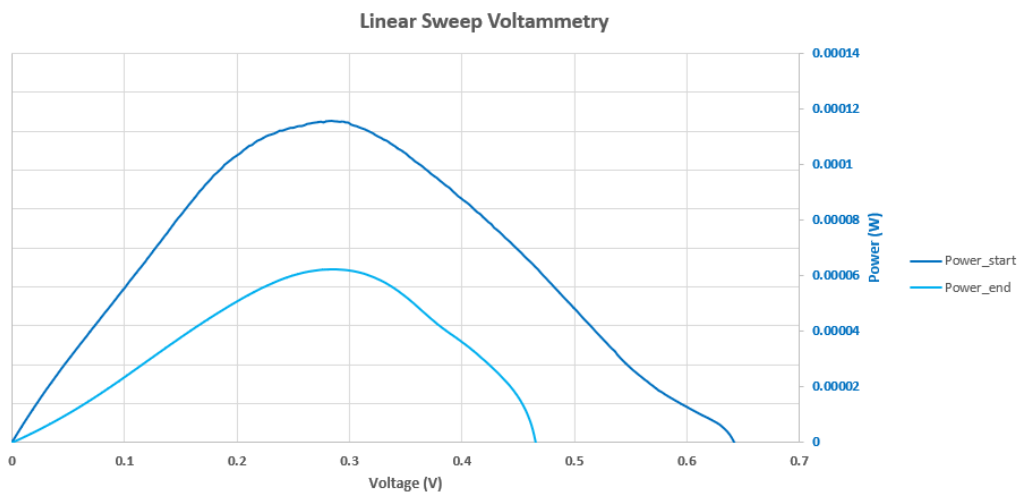
$$E^0 = 0.34 \text{ V}$$

Το πρότυπο δυναμικό αναγωγής του Cu^{2+} είναι 0.34 V. Η καμπύλη της κυκλικής βολταμετρίας σάρωσης επαληθεύει αυτή τη πληροφορία.

Διάγραμμα 19: Η Κυκλική Βολταμετρία Σάρωσης (CV) της MKK με αναγωγή χαλκού στην κάθοδο στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου

Με τον ίδιο τρόπο όπως στη περίπτωση του αργύρου φαίνεται η αντίδραση οξειδοαναγωγής καθώς και η μείωση του δυναμικού της αντίδρασης για τον ίδιο λόγο όπως και στον άργυρο δηλαδή λόγω διάχυσης των υδρογονοκατιόντων και της αύξησης του pH στο θάλαμο της καθόδου. Με σκοπό να ενισχυθεί η διαδικασία ανάκτησης του χαλκού ρυθμίστηκε το pH σε ακραίες συνθήκες και για αυτό παρατηρείται η καμπύλη της οξειδοαναγωγής στη κυκλική βολταμετρία πιο έντονη και σε μεγαλύτερη τιμή δυναμικού στην αρχή απ' ότι στο τέλος της διαδικασίας.

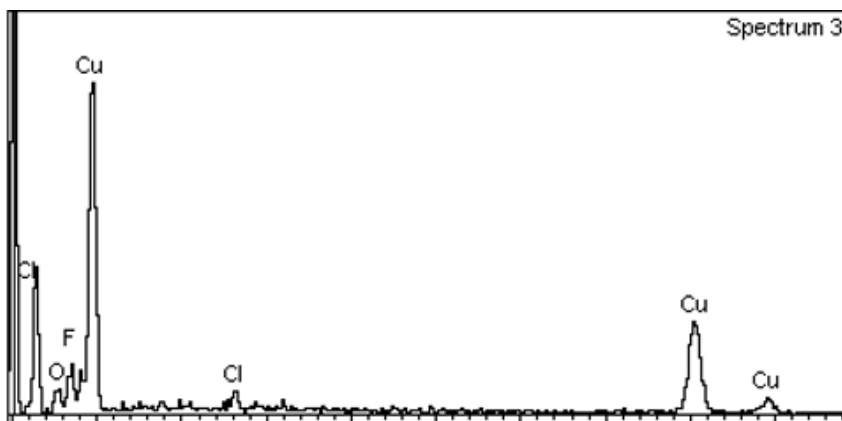
ΑΝΑΚΤΗΣΗ CU	pH	COND (MS/CM)
ΑΡΧΗ ΚΥΚΛΟΥ	2.08	2.43
ΤΕΛΟΣ ΚΥΚΛΟΥ	5.96	1.242



Διάγραμμα 20: Οι καμπύλες ισχύος που προκύπτουν (δεξιός γ-άξονας) στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείοντος έργου

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η καμπύλη ισχύος κατά την ανάκτηση του χαλκού. Παρατηρείται χαμηλότερη παραγόμενη ισχύς σε σχέση με την ανάκτηση του αργύρου. Συγκεκριμένα η παραγόμενη ισχύς μετρήθηκε 0.00012 W ενώ στη περίπτωση του αργύρου 0.00045. Αυτή η διαφορά έγκειται αφενός στη μεγαλύτερη δυσκολία στην ανάκτηση του Cu λόγω του αριθμού των ηλεκτρονίων που απαιτούνται για την αναγωγή του αλλά και στην χαμηλότερη συγκέντρωση των ιόντων του Cu⁺ στο αρχικό διάλυμα η οποία έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερο δυναμικό στη κάθοδο της MKK.

Στο τέλος του κύκλου της ανάκτησης η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού Cu⁺ ήταν μειωμένη οπότε παρατηρούμε και την αντίστοιχη μείωση στη παραγόμενη ισχύς που έφτασε στα 0.00006 W



Διάγραμμα 21: Ποιοτική και ημιοσοτική ανάλυση συστατικών στο ηλεκτρόδιο της καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.

Όπως και με τον άργυρο έτσι και με τον χαλκό το ηλεκτρόδιο της καθόδου το οποίο αφαιρέθηκε από τη MKK μετά τη διαδικασία της ανάκτησης αλλά και το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε για τη διήθηση του διαλύματος της καθόδου αναλύθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.



Εικόνα 19: Φωτογραφία από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης του χαλκού.

Στη περίπτωση του χαλκού παρατηρείται η απομάκρυνση του από το διάλυμα και η εναπόθεση του στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αλλά με μορφή οξειδίων του χαλκού. Είναι σημαντικό το γεγονός ότι επετεύχθη η απομάκρυνση του από το απόβλητο αλλά δεν ανακτήθηκε σε καθαρή μορφή το μέταλλο μέσα από το διάλυμα.

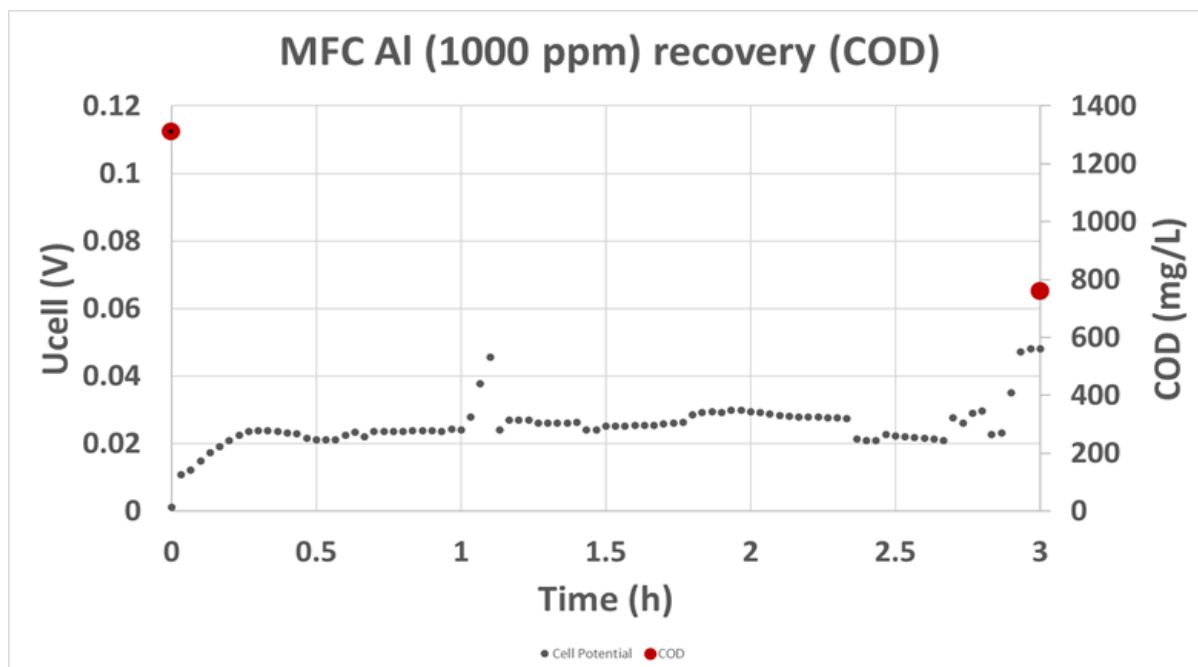


Εικόνα 20: Φωτογραφία του καθοδικού ηλεκτροδίου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης χαλκού.

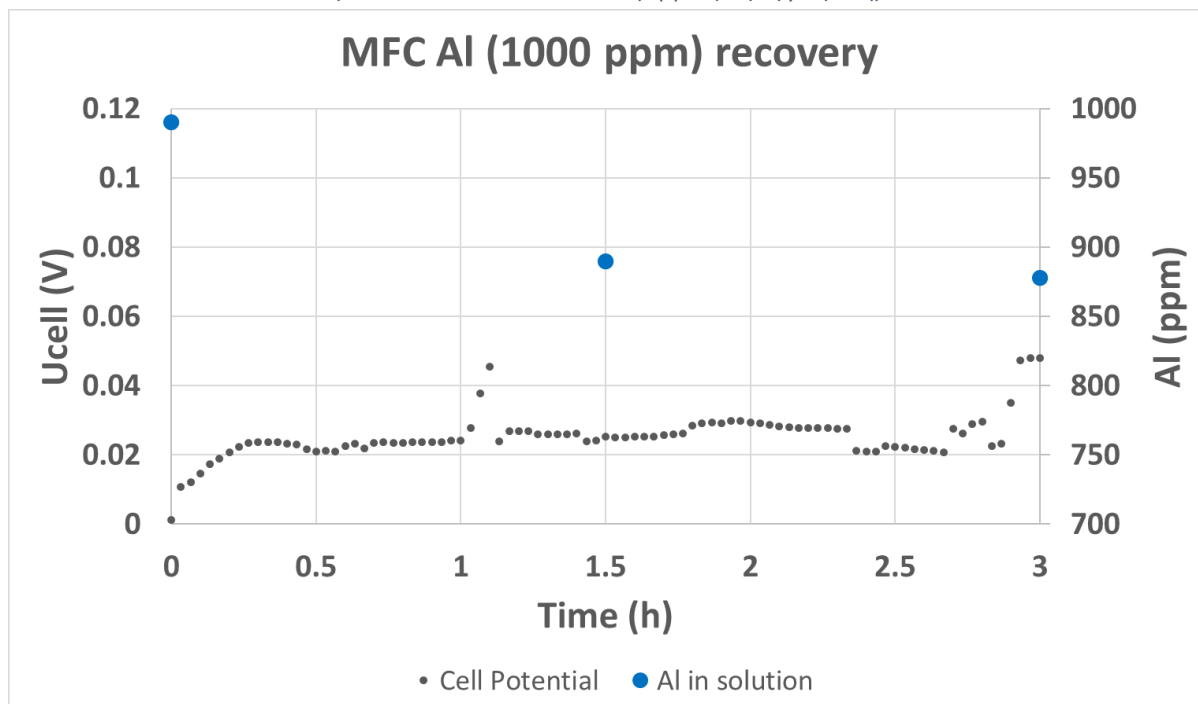
Από την απλή οπτική παρατήρηση του ηλεκτροδίου γίνεται αντιληπτή η εναπόθεση χαλκού στην επιφάνεια του. Τα οξείδια χαλκού τα οποία μαρτυρά η σάρωση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι ένα ανεπιθύμητο αποτέλεσμα καθώς δεν μας επιτρέπουν να ανακτήσουμε καθαρό το μέταλλο από το απόβλητο. Ωστόσο μια πιθανή αντιμετώπιση του ζητήματος αυτού είναι να δημιουργήσουμε αναερόβιες συνθήκες λειτουργίας και στη κάθοδο της ΜΚΚ ώστε να περιορίσουμε τις ενώσεις με οξυγόνο.

7.3.3 Ανάκτηση Αλουμινίου

Το τρίτο μέταλλο το οποίο μελετήθηκε είναι το αργίλιο ή αλουμίνιο. Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε στον ανοδικό θάλαμο περιείχε το ρυθμιστικό διάλυμα με 1.5 g/L γλυκόζη και 1% v/v από το κάθε ιχνοστοιχείο. Ενώ στον καθοδικό θάλαμο τοποθετήθηκε διάλυμα αργιλίου 1000 ppm το οποίο προήλθε από χλωριούχο αλουμίνιο $AlCl_3$ και στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH του κοντά στο 2 με τη χρήση HCL προκειμένου να προσομοιαστούν οι συνθήκες ενός πραγματικού αποβλήτου. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η λειτουργία του κελιού κατά τη διάρκεια της ανάκτησης του χαλκού.



Διάγραμμα 22: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή αλουμινίου στην κάθοδο και το COD εισόδου και εξόδου του κύκλου διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας).



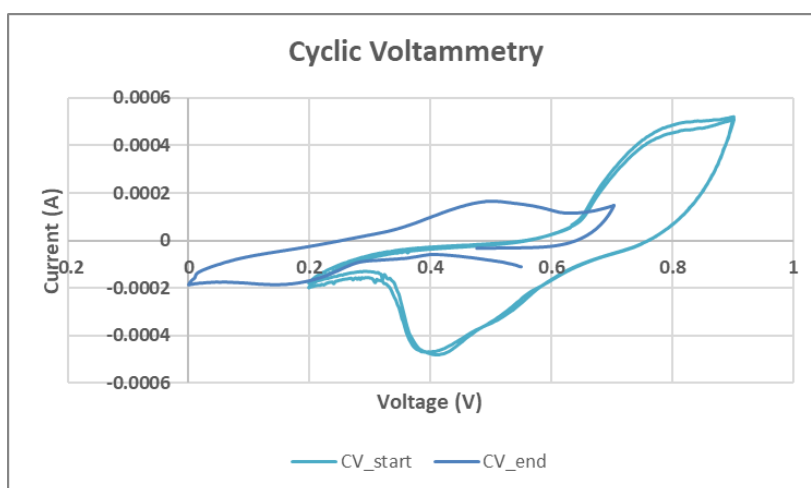
Διάγραμμα 23: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με αναγωγή αλουμινίου στην κάθοδο και η συγκέντρωση διαλυτού αλουμινίου στο καθοδικό διάλυμα (δεξιός γ-άξονας).

Παρατηρείται ότι η ΜΚΚ δεν ενεργοποιήθηκε από τη τοποθέτηση του αλουμινίου σαν αποδέκτη ηλεκτρονίων στον καθοδικό θάλαμο και δεν δημιουργήθηκε το αντίστοιχο δυναμικό όπως στα προηγούμενα μέταλλα. Τις πρώτες πέντε ώρες της λειτουργίας του κελιού το δυναμικό δεν ξεπέρασε τα 0.05 V. Πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση οργανικού φορτίου από το ανοδικό διάλυμα της τάξης του 61.88% μετά από 24 ώρες λειτουργίας, ενώ στις 3 ώρες λειτουργίας είχε απομακρυνθεί το 42%.

Αντίστοιχα αποτελέσματα φάνηκαν και στην ανάκτηση του αργιλίου καθώς η αντίδραση κινήθηκε πολύ αργά με το 21.21% να ανακτάται μετά από 24 ώρες, ενώ στις 3 ώρες λειτουργίας είχε ανακτηθεί το 11.3%. Η βασική αιτία που καθυστερεί τόσο την αναγωγή και ανάκτηση του αργιλίου είναι ότι απαιτεί 3 ηλεκτρόνια για την αναγωγή του καθιστώντας το δύσκολο ηλεκτροανακτήσιμο μέταλλο και έχει το μικρότερο πρότυπο δυναμικό σε σχέση με τα προηγούμενα δύο μέταλλα που εξετάστηκαν.



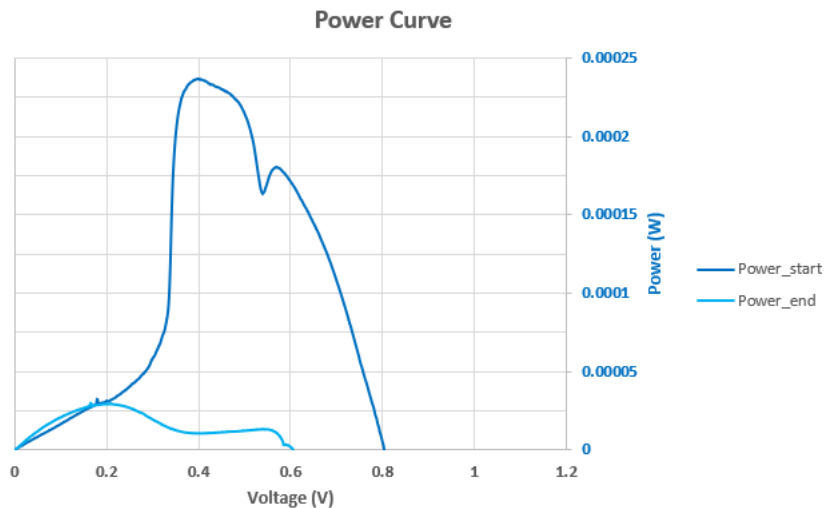
Κατά την διαδικασία ανάκτησης του αργιλίου πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία σάρωσης και γραμμική βολταμετρία σάρωσης από την οποία προέκυψε η αντίστοιχη καμπύλη ισχύος.



Διάγραμμα 24: Η Κυκλική Βολταμετρία Σάρωσης (CV) της ΜΚΚ με αναγωγή αλουμινίου στην κάθοδο στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου

Στη κυκλική βολταμετρία σάρωσης επιβεβαιώνεται η ύπαρξη οξειδοαναγωγικής δράσης και παρατηρείται και πάλι μείωση του δυναμικού της αντίδρασης, η οποία οφείλεται στη μείωση του pH στον καθοδικό θάλαμο και στην διάχυση υδρογονοκατιόντων.

ΑΝΑΚΤΗΣΗ AL	PH	COND (MS/CM)
ΑΡΧΗ ΚΥΚΛΟΥ	2.08	11.30
ΤΕΛΟΣ ΚΥΚΛΟΥ	3.28	10.04

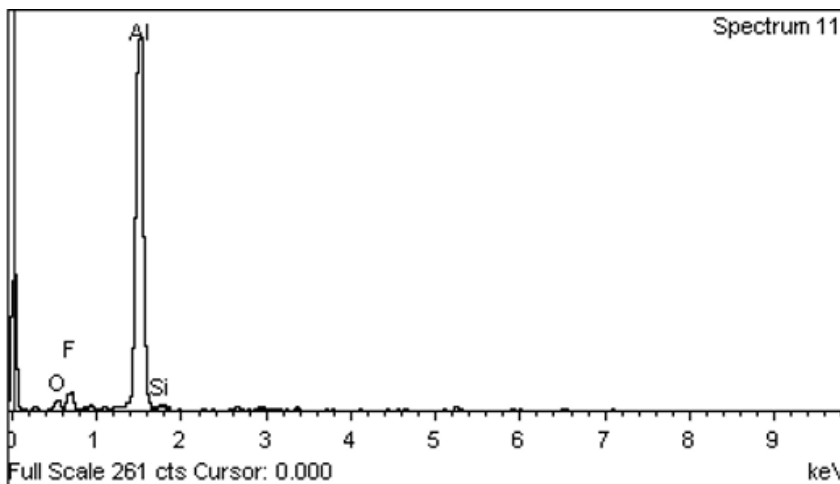


Διάγραμμα 25: Οι καμπύλες ισχύος που προκύπτουν (δεξιός γ-άξονας) στην αρχή και στο τέλος του κύκλου διαλλείποντος έργου

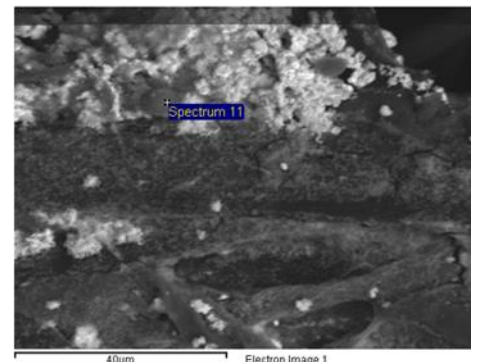
Η μέγιστη ισχύς κατά τη διάρκεια της ανάκτησης Al έφτασε 0.00024 W. Ο λόγος που εμφανίζεται μεγαλύτερη ισχύς σε σχέση με τον χαλκό είναι η πολύ μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση των ιόντων Al που επιλέχθηκε σε σχέση με την αντίστοιχη του Cu κατά την ανάκτηση του.

Στο τέλος της διαδικασίας ανάκτησης του αλουμινίου

από το διάλυμα αφαιρέθηκε το καθοδικό ηλεκτρόδιο και αναλύθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.



Διάγραμμα 26: : Ποιοτική και ημιποσοτική ανάλυση συστατικών στο ηλεκτρόδιο της καθόδου μετά το τέλος της ανάκτησης από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.



Εικόνα 21: Φωτογραφία από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης του αλουμινίου.



Εικόνα 22: Φωτογραφία του ηλεκτροδίου της καθόδου μετά το τέλος του κύκλου ανάκτησης του αλουμινίου.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM είναι ανάλογα με αυτά που προέκυψαν και στον χαλκό. Φαίνεται να έχει προσκολληθεί κάποια ποσότητα αλουμινίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αλλά η ανάλυση έδειξε την ύπαρξη οξειδίου άρα και ενώσεων οξειδίου του αλουμινίου.

Κατάφερε να γίνει σε ένα σημείο απομάκρυνση του μετάλλου από το διάλυμα αλλά δεν κατάφερε να αναχθεί στη καθαρή μορφή του όπως ήταν και ο αρχικός στόχος

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μεμονωμένων ανακτήσεων των μετάλλων σε ότι έχει να κάνει με το ποσοστό ανάκτησης τους από το διάλυμα του καθοδικού θαλάμου αλλά και την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από το αντίστοιχο της ανόδου.

Απομάκρυνση COD	3 ώρες	24 ώρες
Ag	55.96 %	65 %
Cu	56.1 %	62.24 %
Al	42 %	61.88 %

Ανάκτηση Μετάλλου	3 ώρες	24 ώρες
Ag	100 %	100 %
Cu	36.6 %	93.8 %
Al	11.3 %	21.21 %

pH	Αρχή	Τέλος
Ag	2.04	7.66
Cu	2.08	5.96
Al	2.08	3.28

Cond(mS/cm)	Αρχή	Τέλος
Ag	19.16	15.66
Cu	2.43	1.242
Al	11.30	10.04

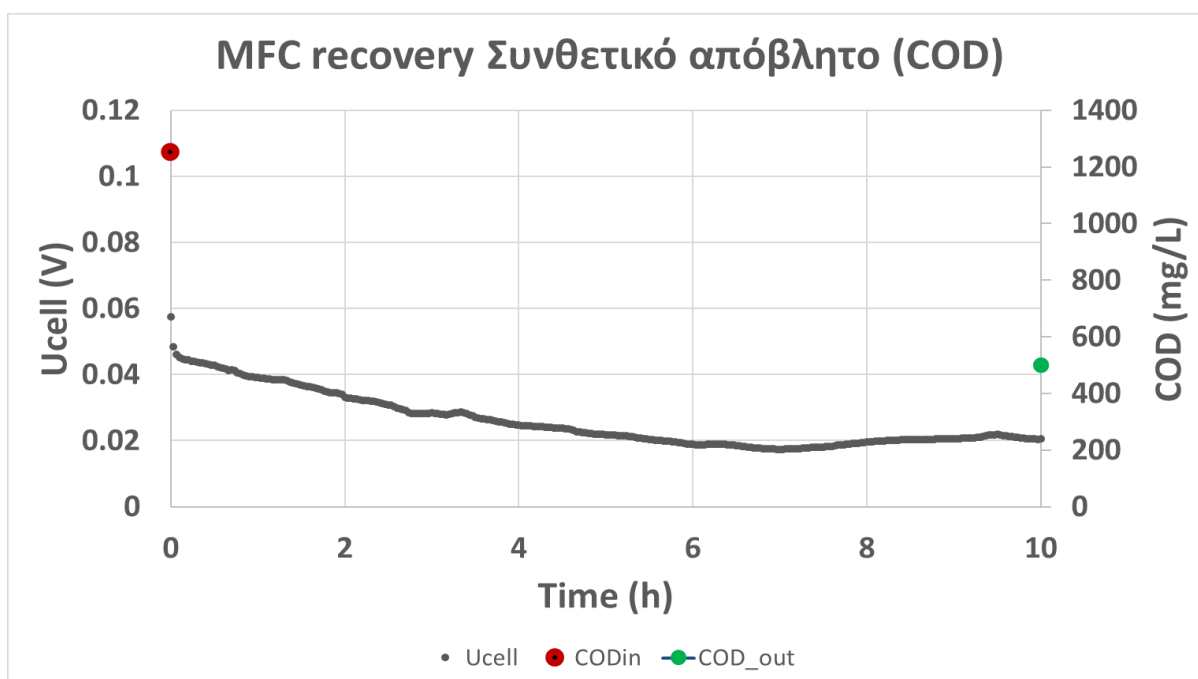
Power (W)	Αρχή	Τέλος
Ag	0.00045	0.0001
Cu	0.00012	0.00007
Al	0.00024	0.00003

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μεμονωμένων ανακτήσεων των εξεταζόμενων μετάλλων.

Παρατηρείται πως η MKK δίνει καλύτερα αποτελέσματα τόσο ως προς την ανάκτηση του μετάλλου όσο και ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από το ανοδικό διάλυμα στη περίπτωση του αργύρου. Αυτό το γεγονός οφείλεται στον υψηλότερο πρότυπο δυναμικό αναγωγής του αργύρου σε σχέση με τα άλλα δύο μέταλλα. Ως αποτέλεσμα ο άργυρος καταφέρνει να λειτουργεί ως καλό οξειδωτικό μέσο ώστε να λειτουργήσει η MKK με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρισμού, απομάκρυνση οργανικού φορτίου αλλά και εν τέλει την ανάκτηση του αργύρου καθαρό από το διάλυμα.

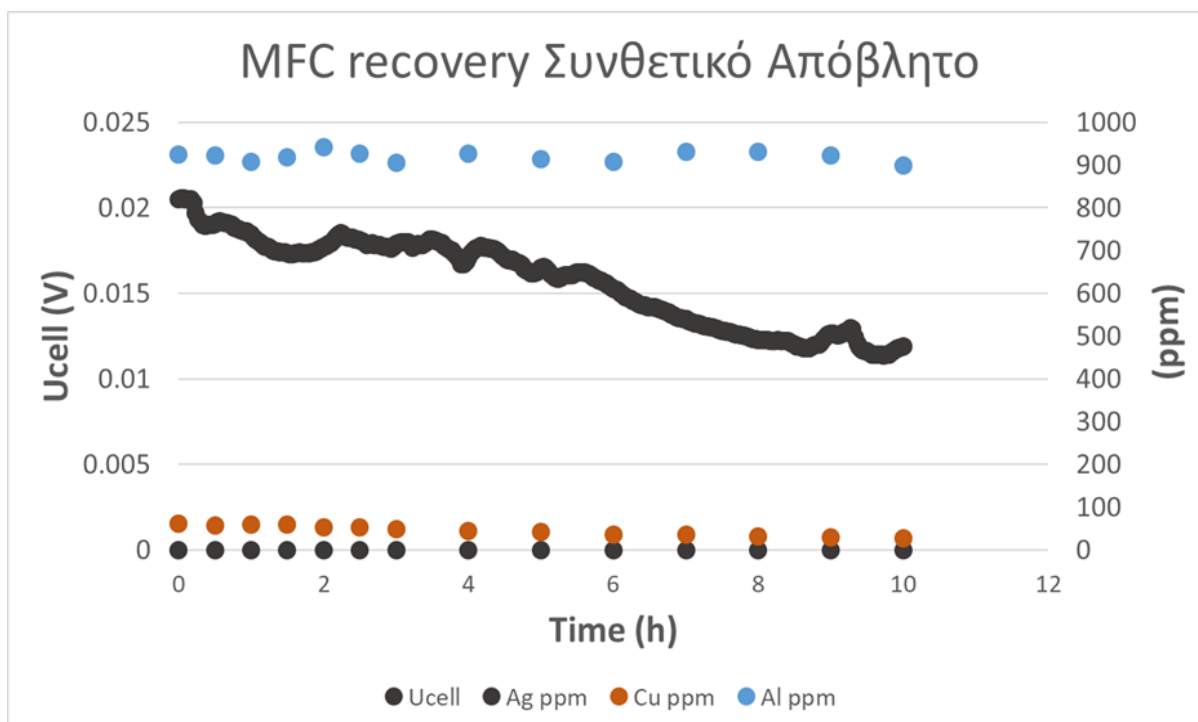
7.3.4 Ανάκτηση Συνθετικού Αποβλήτου

Αφού μελετήθηκε η δράση την MKK ως προς την ανάκτηση των μετάλλων μεμονωμένα σε αυτόνομα διαλύματα και σε συγκεντρώσεις παρεμφερείς με αυτές του πραγματικού αποβλήτου, κατασκευάστηκε συνθετικό διάλυμα που περιείχε και τα τρία μέταλλα στις κατάλληλες συγκεντρώσεις με σκοπό τη μελέτη της ταυτόχρονης ανάκτησης τους αλλά και τη προσομοίωση της λειτουργίας με το πραγματικό απόβλητο. Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε στον ανοδικό θάλαμο περιείχε το ρυθμιστικό διάλυμα με 1.5 g/L γλυκόζη και 1% v/v από το κάθε ιχνοστοιχείο. Επιπλέον το στο διάλυμα της καθόδου ως πηγή των μετάλλων τοποθετήθηκαν νιτρικός άργυρος AgNO_3 , χλωριούχος χαλκός CuCl_2 και χλωριούχο αλουμίνιο AlCl_3 στις κατάλληλες ποσότητες ώστε να προκύψει διάλυμα με αρχικές συγκεντρώσεις παραπλήσιες σε αυτές του πραγματικού. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH του κοντά στο 2 με τη χρήση HNO_3 προκειμένου να προσομοιαστούν οι συνθήκες ενός πραγματικού αποβλήτου. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η λειτουργία του κελιού κατά τη διάρκεια της ανάκτησης του συνθετικού αποβλήτου.



Διάγραμμα 27: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την συνανάκτηση των μετάλλων από το συνθετικό απόβλητο και το COD εισόδου και εξόδου του κύκλου διαλείποντος έργου (δεξιός γ-άξονας).

Μετά από 10 ώρες λειτουργίας στην συνανάκτηση παρατηρείται απομάκρυνση οργανικού φορτίου ίση με 60.2%



Διάγραμμα 28: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η ΜΚΚ κατά την συνανάκτηση των μετάλλων από το συνθετικό απόβλητο και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που είναι διαλυμένα στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).

Αυτό που προκάλεσε αίσθηση είναι ότι ο άργυρος από τη πρώτη κιόλας ώρα της λειτουργίας του κελιού βρίσκεται σε μηδενική συγκέντρωση. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην πραγματοποίηση μιας ανεπιθύμητης αντίδρασης στο διάλυμα της καθόδου. Συγκεκριμένα τα κατιόντα αργύρου αντέδρασαν με τα ανιόντα χλωρίου τα οποία προήλθαν από τον χλωριούχο χαλκό και το χλωριούχο αλουμίνιο σχηματίζοντας άλας χλωριούχου αργύρου το οποία καθίζανε στο διάλυμα και έτσι ο άργυρος δεν μπόρεσε να ανακτηθεί σε καθαρή μορφή.

Ωστόσο απ'ότι φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα η διαδικασία της συνανάκτησης ακολούθησε τη πορεία του πιο εύκολα ανακτώμενου μετάλλου που ήταν διαθέσιμο, από τη στιγμή που απουσίαζε ο άργυρος, δηλαδή του χαλκού. Συγκρίνοντας το διάγραμμα ανάκτησης του χαλκού με το αντίστοιχο διάγραμμα της συνανάκτησης παρατηρούμε ότι το δυναμικό ακολουθεί παρόμοια πορεία και στις δύο περιπτώσεις.

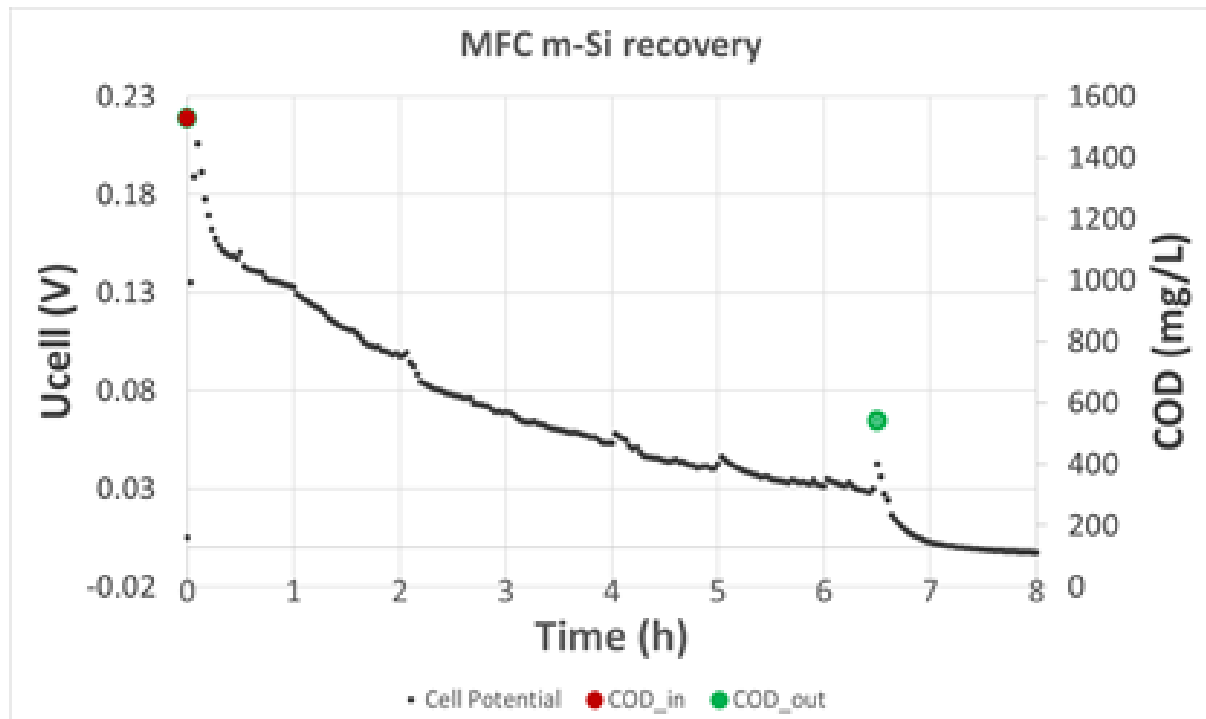
Μετά από 10 ώρες λειτουργίας στη συνανάκτηση ο διαλυμένος χαλκός στο διάλυμα έχει μειωθεί κατά 53.3% ενώ μετά από 24 ώρες λειτουργίας είχε ανακτηθεί το 72.1% του χαλκού. Στη μεμονωμένη ανάκτηση του ο χαλκός εντός 3 ωρών είχε ανακτηθεί κατά 61% και εντός εικοσιτετράωρου κατά 93.8%

Η μετρήσεις του διαλυμένου αλουμινίου στο διάλυμα της καθόδου ακολούθησαν πτωτική πορεία με ανάκτηση του μετάλλου, μετά από 10 ώρες λειτουργίας, της τάξης του 10%, ενώ στην μεμονωμένη ανάκτηση του το αλουμίνιο είχε ανακτηθεί κατά 11% μέσα σε 3 ώρες.

Παρατηρείται σημαντική διαφορά στη ταχύτητα ανάκτησης του κάθε μετάλλου στη συνανάκτηση σε σχέση με τη μεμονωμένη ανάκτηση τους. Ο χαλκός, λόγω ψηλότερου πρότυπου δυναμικού αναγωγής, έχει τη προτεραιότητα στη σειρά της ανάκτησης μεταξύ των δύο μετάλλων. Ωστόσο υπάρχει και ταυτόχρονη ροή ηλεκτρονίων που ανάγουν το αλουμίνιο με αποτέλεσμα να καθυστερεί η διαδικασία της ανάκτησης και για τα δύο μέταλλα.

7.3.5 Ανάκτηση Πραγματικού Αποβλήτου

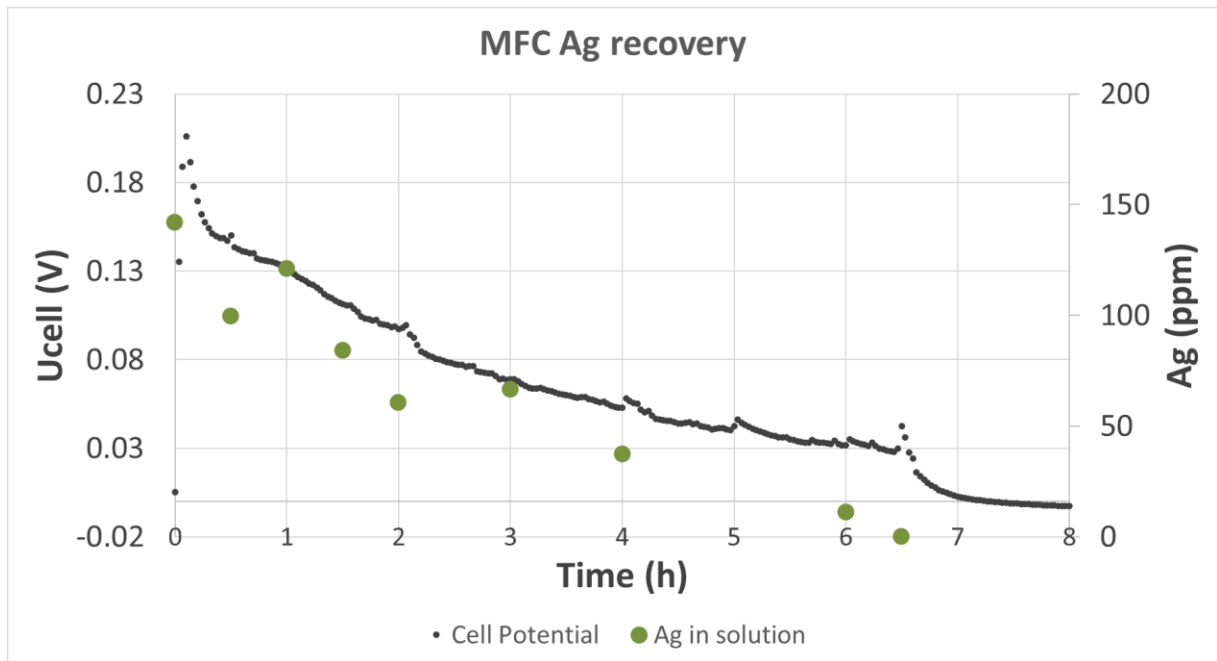
Στη συνέχεια του πειραματικού σχεδίου η MKK χρησιμοποιήθηκε σε συνθήκες ανάκτησης μετάλλων από το πραγματικό απόβλητο που προέρχεται από φωτοβολταϊκά. Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε στον ανοδικό θάλαμο περιείχε το ρυθμιστικό διάλυμα με 1.5 g/L γλυκόζη και 1% v/v από το κάθε ιχνοστοιχείο. Το διάλυμα της καθόδου αποτελούνταν από το απόβλητο αφού είχε υποστεί την απαιτούμενη αραίωση όπως περιγράφηκε νωρίτερα. . Στα παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η λειτουργία του κελιού κατά τη διάρκεια της ανάκτησης του πραγματικού αποβλήτου.



Διάγραμμα 29 : Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η MKK κατά την λειτουργία με το πραγματικό απόβλητο στη κάθοδο και το COD εισόδου και στις 6.5 ώρες λειτουργίας (δεξιός γ-άξονας)

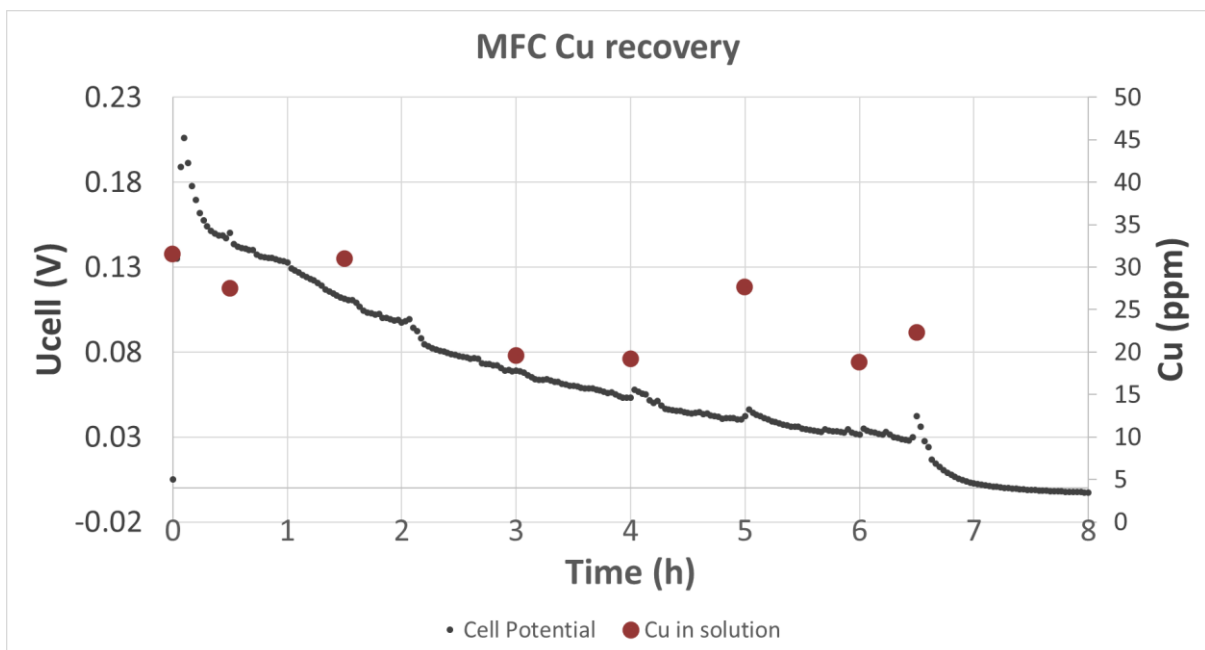
Με την εκκίνηση της διαδικασίας ανάκτησης εμφανίστηκε ψηλό δυναμικό κοντά στα 0.23 V ενώ η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από το διάλυμα της ανόδου στις 6.5 ώρες λειτουργίας έφτασε το 64.6%

Στα επόμενα διαγράμματα εξετάζονται τα αποτελέσματα των ανακτήσεων των τριών μετάλλων ξεχωριστά αλλά και συνολικά με σκοπό τη παρατήρησή τους.



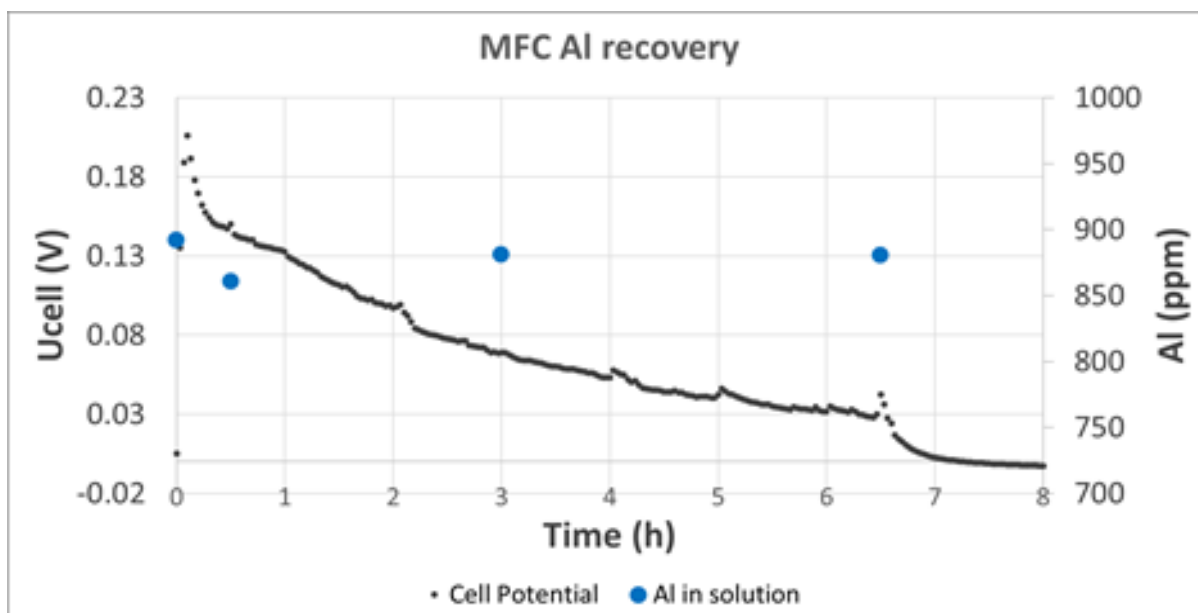
Διάγραμμα 30: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η ΜΚΚ κατά την επεξεργασία του αποβλήτου και οι συγκεντρώσεις του αργύρου που είναι διαλυμένος στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της ανάκτησης του αργύρου από το πραγματικό απόβλητο συμπεραίνεται ότι η διαδικασία λειτούργησε ιδιαίτερα αποδοτικά. Ο διαλυμένος άργυρος στο καθοδικό διάλυμα έχει μηδενιστεί μετά από τις 6.5 ώρες λειτουργίας του κελιού.



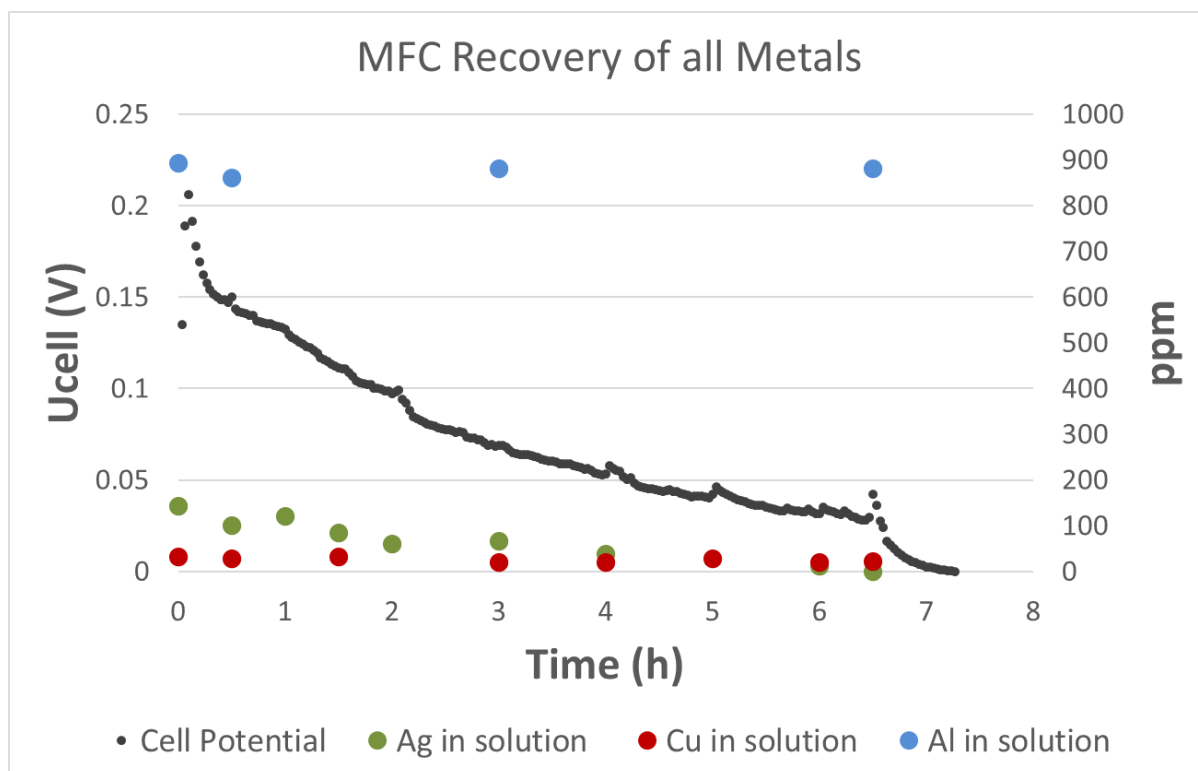
Διάγραμμα 31: Το δυναμικό (αριστερός γ-άξονας) που ανέπτυξε η ΜΚΚ κατά την επεξεργασία του αποβλήτου και οι συγκεντρώσεις του χαλκού που είναι διαλυμένος στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).

Αντίστοιχα παρατηρώντας τη πορεία του χαλκού στη διαδικασία δεν μπορούμε να βγάλουμε ικανοποιητικά συμπεράσματα για την ανάκτηση του παρότι φαίνεται να έχει μια πτωτική τάση η συγκέντρωση του στο διάλυμα με το πέρασ του χρόνου.



Διάγραμμα 32: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η ΜΚΚ κατά την επεξεργασία του αποβλήτου και οι συγκεντρώσεις του αλουμινίου που είναι διαλυμένο στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).

Όσον αφορά του αλουμίνιο επίσης δεν παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του στο διάλυμα σε ολόκληρη τη διαδικασία της ανάκτησης.



Διάγραμμα 33: Το δυναμικό (αριστερός γ-αξονας) που ανέπτυξε η ΜΚΚ κατά την επεξεργασία του αποβλήτου και οι συγκεντρώσεις και των τριών μετάλλων που είναι διαλυμένα στη κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (δεξιός γ-άξονας).

<i>m-Si</i>	αρχή	τέλος
<i>ph</i>	1.14	1.18
<i>cond (mS/cm)</i>	87.8	36.1
<i>Ag (ppm)</i>	142	0
<i>Cu (ppm)</i>	31.5	22.2
<i>Al (ppm)</i>	892	831
<i>COD (mg/l)</i>	1528	541

Από τη συνολική εικόνα της διαδικασίας ανάκτησης των μετάλλων από το πραγματικό απόβλητο mSi που προέρχεται από φωτοβολταϊκό προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

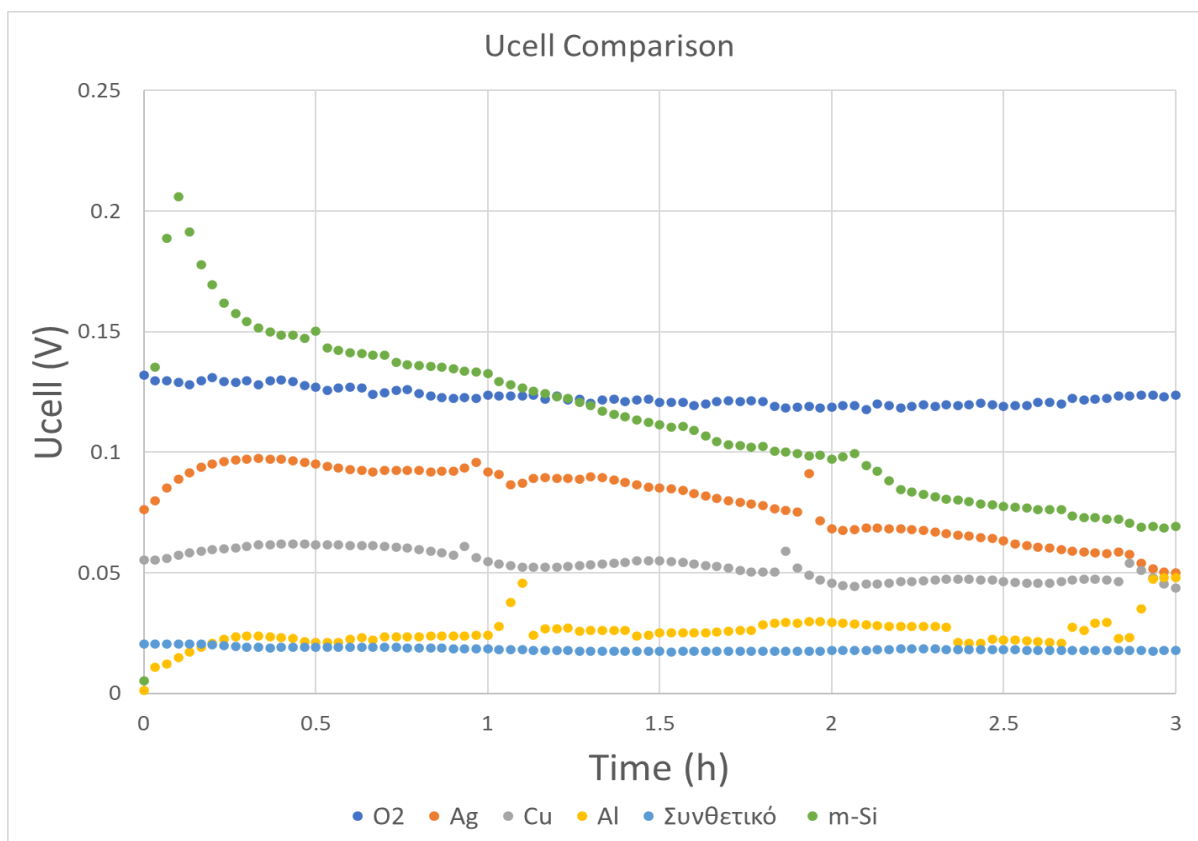
Η ανάκτηση του αργύρου αντέδρασε ιδιαίτερα ικανοποιητικά και μπόρεσε να απομακυνθεί ολοκληρωμένη η ποσότητα του από το διάλυμα εντός 6.5 ωρών. Κατά αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνεται η μεγάλη τάση του να αναχθεί και η καθοριστική παρουσία του στη διαδικασία. Στη μεμονωμένη ανάκτηση του ο Ag είχε ανακτηθεί πλήρως εντός 3 ωρών δηλαδή περίπου στον μισό χρόνο. Αυτή η καθυστέρηση στην ανάκτηση του οφείλεται στη μεγαλύτερη πολυπλοκότητα του διαλύματος του πραγματικού αποβλήτου και στη ροή ηλεκτρονίων που δεν ήταν μόνο προς τον άργυρο αλλά και προς τα υπόλοιπα μέταλλα του διαλύματος.

Για τον αντίστοιχο λόγο τα ιόντα χαλκού και αλουμινίου δεν εμφάνισαν σημαντικά ποσοστά ανάκτησης κατά τη διαδικασία και εφόσον το ψηλό πρότυπο δυναμικό του αργύρου του δίνει τη προτεραιότητα στη σειρά των ανακτήσεων.

Παρόλα αυτά με το που ανακτήθηκε ολόκληρος ο άργυρος από το διάλυμα, καταγράφηκαν αρνητικές τιμές του δυναμικού στο κελί, δηλαδή δημιουργήθηκε αντιστροφή του δυναμικού. Από τη μεμονωμένη μελέτη της ανάκτησης των μετάλλων σε προηγούμενο χρόνο είναι γνωστό ότι αυτό το φαινόμενο δεν σχετίζεται με τη διαδικασία ανάκτησης του. Η δημιουργία της αντιστροφής δυναμικού μπορεί να αποδοθεί στη πολυπλοκότητα ως προς τη σύσταση του διαλύματος που τέθηκε για επεξεργασία. Είναι πολύ πιθανή η ύπαρξη στοιχείων μέσα στο διάλυμα και ενώσεων που μπόρεσαν να κάνουν παράλληλες αντιδράσεις οι οποίες δεν είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητες ή να διασπαστούν με αποτέλεσμα να απελευθερώσουν ηλεκτρόνια στον καθοδικό θάλαμο. Επιπρόσθετα παρατηρήθηκε ιδιαίτερα μεγάλη τιμή στην ιοντική αγωγιμότητα του διαλύματος της καθόδου που είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αυξημένου ιοντικού ρεύματος μεταφοράς υδρογονοκατιόντων προς τον ανοδικό θάλαμο και τελικά τη κατακόρυφη μείωση του pH στο διάλυμα της ανόδου, σε σημεία που δεν μπορούν να επιβιώσουν οι μικροοργανισμοί και να συνεχίσουν τη λειτουργία τους.

	Ph ανόδου	Ph καθόδου	Cond ανόδου (mS/cm)	Cond καθόδου (mS/cm)
Αρχή	7.32	1.14	11.77	87.8
Τέλος	1.30	1.18	26.1	36.1

Πίνακας 9: Αποτελέσματα μετρήσεων pH και αγωγιμότητας στην αρχή και στο τέλος της ανάκτησης για την άνοδο και τη κάθοδο της MKK.



Διάγραμμα 34: Συγκριτικό διάγραμμα δυναμικών που αναπτύχθηκαν στους κύκλους με αναγωγή οξυγόνου στη κάθοδο, στις μεμονωμένες ανακτήσεις των μετάλλων, στη συνανάκτηση των μετάλλων από συνθετικό απόβλητο και στην ανάκτηση μετάλλων από το πραγματικό απόβλητο φωτοβολταϊκών.

Κατά τη λειτουργία της MKK με αναγωγή οξυγόνου στη κάθοδο παρατηρούμε ότι και λόγω της συνεχούς παροχής του O_2 μέσα στον θάλαμο το δυναμικό της MKK είναι σταθερό και όπως αναλύσαμε στην αρχή του κεφαλαίου παραμένει σταθερό μέχρι εξάντλησης του οργανικού φορτίου από το διάλυμα της ανόδου.

Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι στις ανακτήσεις του αργύρου και του m-Si η MKK αναπτύσσει ψηλότερο δυναμικό, δείχνοντας ότι η παρουσία του αργύρου είναι καθοριστική για τη καλή λειτουργία του κελιού και ότι αυτός αντιδρά με τον επιθυμητό τρόπο στις συνθήκες που δημιουργούνται και μέσα στο διάλυμα του πραγματικού αποβλήτου. Επίσης, το αλουμίνιο, παρόλο που σε όλα τα πειράματα βρισκόταν στη μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση, παρατηρείται ότι το δυναμικό που εμφανίστηκε στη λειτουργία του είναι το χαμηλότερο και έτσι τεκμηριώνει τη δυσκολία επίτευξης της αναγωγικής του αντίδρασης σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΚΗ

8.1 Εγκλιματισμός

Η ΜΚΗ λειτούργησε σε συνθήκες διαλείποντος έργου με συνεχή καταγραφή του δυναμικού το οποία παρέμενε ρυθμισμένο στα 0.5 V και της έντασης του ρεύματος.

Η διαδικασία του εγκλιματισμού του κελιού διήρκησε 2 κύκλους κατά τους οποίους αναπτύχθηκε βιοφίλμ στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Στόχος του εγκλιματισμού ήταν η ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνεια της ανόδου το οποίο θα αποτελείται στο μεγαλύτερο ποσοστό του από ηλεκτρογόνους μικροοργανισμούς που θα συμμετέχουν στη κατανάλωση οργανικού φορτίου από το ανοδικό διάλυμα για να απελευθερώσουν ηλεκτρόνια. Το βιοφίλμ που αναπτύχθηκε στη κάθοδο διαφέρει ποιοτικά, καθώς, στόχος στη κάθοδο ήταν η ανάπτυξη μεθανογόνων μικροοργανισμών οι οποίοι είναι ικανοί να μετατρέπουν το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο. Η αποκλειστική ανάπτυξη των συγκεκριμένων μικροοργανισμών δεν είναι δυνατή καθώς παράλληλα αναπτύσσονται και άλλα είδη τα οποία όμως επίσης έχουν καταλυτική δράση βοηθώντας στην μεταφορά ηλεκτρονίων στα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα. Για την επίτευξη των στόχων αυτών η διαδικασία του εγκλιματισμού ακολούθησε τις παρακάτω συνθήκες.

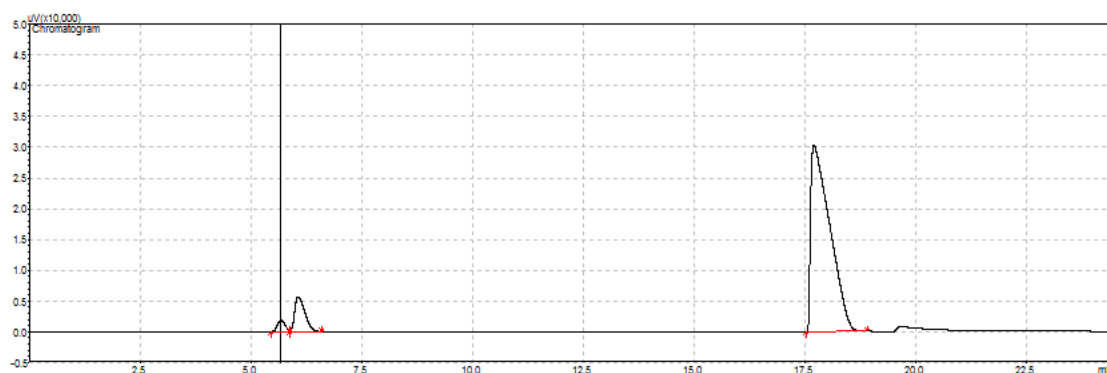
Κατά αυτούς τους δύο κύκλους ο ανοδικός θάλαμος τροφοδοτήθηκε με το ρυθμιστικό διάλυμα, με 1.5 g/L γλυκόζη και 1% v/v από το κάθε διάλυμα ιχνοστοιχείων. Επιπλέον μόνο για τους δύο κύκλους του εγκλιματισμού χρησιμοποιήθηκε ως πηγή μικροοργανισμών αναερόβια ιλύς σε περιεκτικότητα 10% v/v.

Για τον καθοδικό θάλαμο η τροφοδοσία ήταν ακριβώς η ίδια με της ανόδου αλλά με την απουσία της γλυκόζης και του NaHCO_3 . Η έλλειψη του NaHCO_3 από τον καθοδικό θάλαμο δημιουργεί βαθμίδα συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων η οποία ενισχύει τη παρουσία του ιοντικού ρεύματος. Κατά τη διαδικασία της ανάπτυξης των μεθανογόνων μικροοργανισμών στο ηλεκτρόδιο, οι συνθήκες ήταν εκείνες στις οποίες η αντίδραση αναγωγής του CO_2 σε CH_4 είναι θερμοδυναμικά δυνατή και για αυτό το λόγο σε όλη τη διάρκεια του εγκλιματισμού ασκήθηκε δυναμικό 0.5 V. Σε αυτό το δυναμικό το CO_2 ανάγεται σε CH_4 και με έμμεσο και με άμεσο τρόπο, οπότε και επιλέχθηκε για την αποτελεσματικότερη ανάπτυξη του βιοφίλμ. Για τον ίδιο λόγο στην αρχή των δύο κύκλων εγκλιματισμού έγινε sparging με CO_2 στον θάλαμο της καθόδου, δηλαδή η μόνη πηγή άνθρακα για τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονταν στο καθοδικό ηλεκτρόδιο ήταν το CO_2 . Οι συνθήκες στον θάλαμο της καθόδου όπως και στην άνοδο ήταν αναερόβιες.

8.2 Παραγωγή CH_4

Μετά το πέρας των δύο κύκλων του εγκλιματισμού και αφού πλέον το βιοφίλμ είχε σχηματιστεί στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου, στόχος της ΜΚΗ ήταν η μετατροπή του CO_2 σε CH_4 . Η τροφοδοσίες στους δύο θαλάμους ήταν πλέον απαλλαγμένες από αναερόβια ιλύ και η μόνη πηγή οργανικού φορτίου στην άνοδο ήταν η γλυκόζη, ενώ στη κάθοδο το CO_2 . Στην αρχή κάθε τροφοδοσίας έγινε sparging και πλήρωση του headspace της καθόδου με διοξείδιο του άνθρακα. Αφού έγινε προσεκτικό sparging, έκλεισε το σύστημα των σωληνώσεων μεταξύ αντλίας και καθόδου και ξεκίνησε η παρακολούθηση των συστατικών των αερίων εντός του καθοδικού θαλάμου. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η εξέλιξη της σύστασης σε κάθε μέρα του κύκλου.

1^η Μέρα: τροφοδοσία.



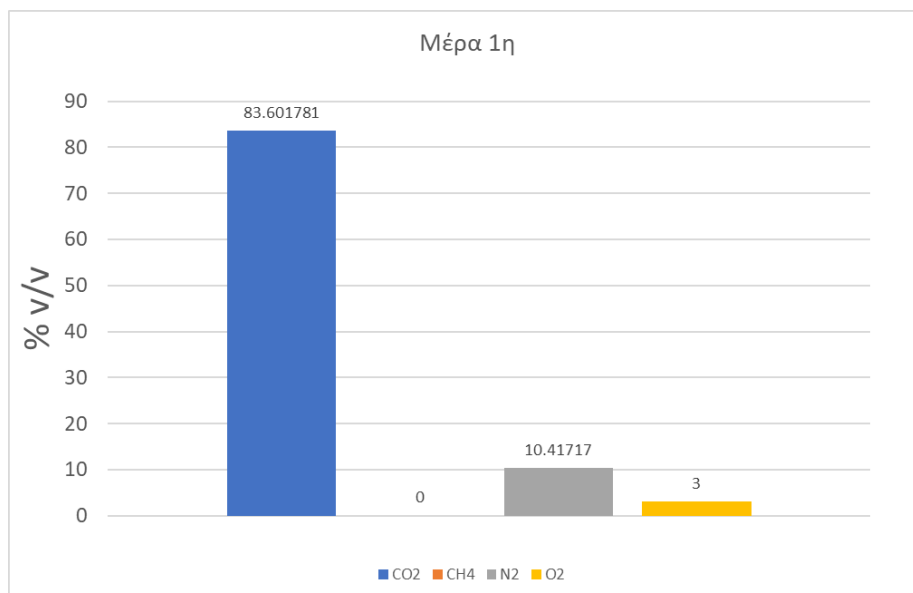
Διάγραμμα 35: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη πρώτη μέρα λειτουργίας.

v/v% CO₂: **83.60178**

v/v% CH₄: **0**

v/v% N₂: **10.41717**

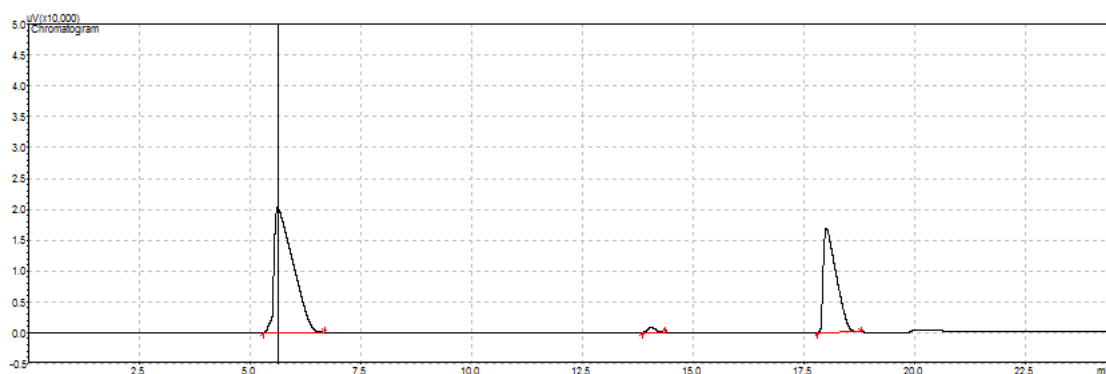
v/v% O₂: **3**



Διάγραμμα 36: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη πρώτη μέρα λειτουργίας.

Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του μίγματος αερίων στο καθοδικό θάλαμο ανήκει στο διοξείδιο του άνθρακα. Αυτή είναι μια αναμενόμενη παρατήρηση καθώς αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο έγινε το sparging και αυτό είναι το συστατικό που θέλουμε να αναχθεί στον καθοδικό θάλαμο. Στο αριστερό μέρος του διαγράμματος παρατηρούμε δύο κορυφές οι οποίες προκύπτουν από υπολείμματα ατμοσφαιρικού αέρα. Η μικρή κορυφή ανήκει στο οξυγόνο και η λίγο μεγαλύτερη στο άζωτο.

2^η Μέρα: παραγωγή μεθανίου



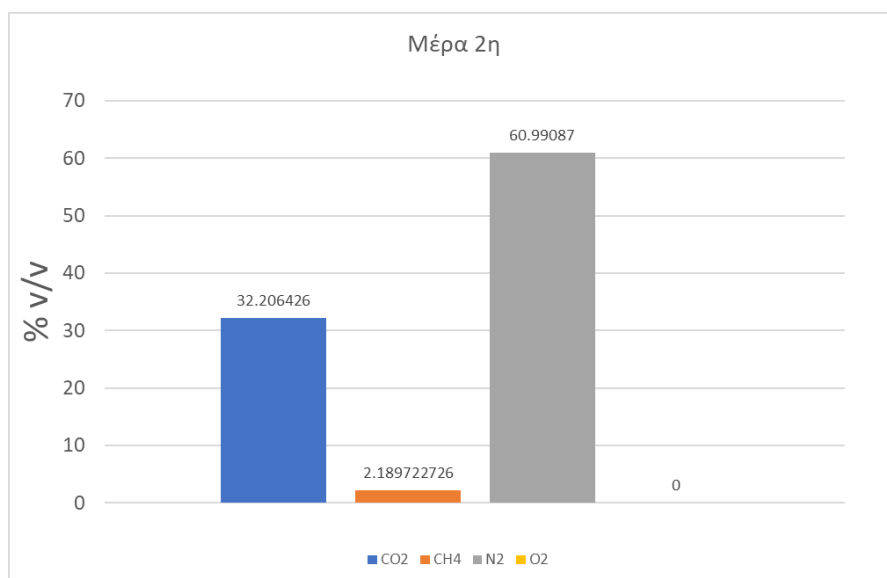
Διάγραμμα 37: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη δεύτερη μέρα λειτουργίας.

v/v% CO₂: **32.20643**

v/v% CH₄: **2.189723**

v/v% N: **60.99087**

v/v% O₂: **0**



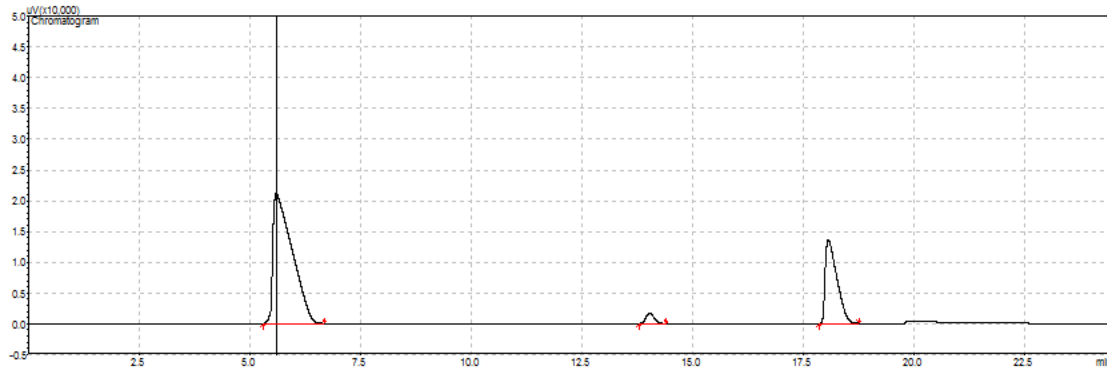
Διάγραμμα 38: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη δεύτερη μέρα λειτουργίας.

Μετά το πέρας της πρώτης μέρας σημειώθηκε απότομη αλλαγή στη σύσταση των αερίων. Καταρχάς παρατηρήθηκε απότομη πτώση του ύψους της κορυφής του διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που αποδεικνύει ότι αυτό αντέδρασε και μειώθηκε. Επιπλέον και ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι βρέθηκε μεθάνιο ανάμεσα στο μίγμα αερίων του καθοδικού θαλάμου, γεγονός που αποδεικνύει ότι επιτεύχθηκε η αναγωγή του διοξειδίου σε μεθάνιο με τη χρήση της MKH. Παρόλα αυτά δεν παρατηρείται η αναλογική αύξηση της κορυφής του μεθανίου με αυτής του διοξειδίου του άνθρακα.

Επιπλέον η κορυφή του αζώτου παρουσίασε μια απότομη αύξηση η οποία οφείλεται σε διαρροή ατμοσφαιρικού αέρα στο μίγμα αερίων που εξετάζεται. Το πιθανό αίτιο της διαρροής είναι οι

συνδέσεις των σωληνώσεων της αντλίας η οποία φροντίζει για την ανακυκλοφορία του μίγματος εντός του καθοδικού θαλάμου. Για αυτό τον λόγο εμφανίζεται αυτή η απότομη πτώση στη καμπύλη του CO₂ αφού το εμβαδό της κάθε καμπύλης αντιστοιχεί σε μέτρηση ανά τον συνολικό όγκο. Η αντιστοιχία των αποτελεσμάτων μεταξύ των διαφορετικών μετρήσεων δεν μπορεί να είναι σίγουρη οπότε δεν γίνεται να προκύψουν ποσοτικά συμπεράσματα με ακρίβεια παρά μόνο ποιοτικά.

3^η Μέρα: παραγωγή μεθανίου σταθεροποίηση αζώτου



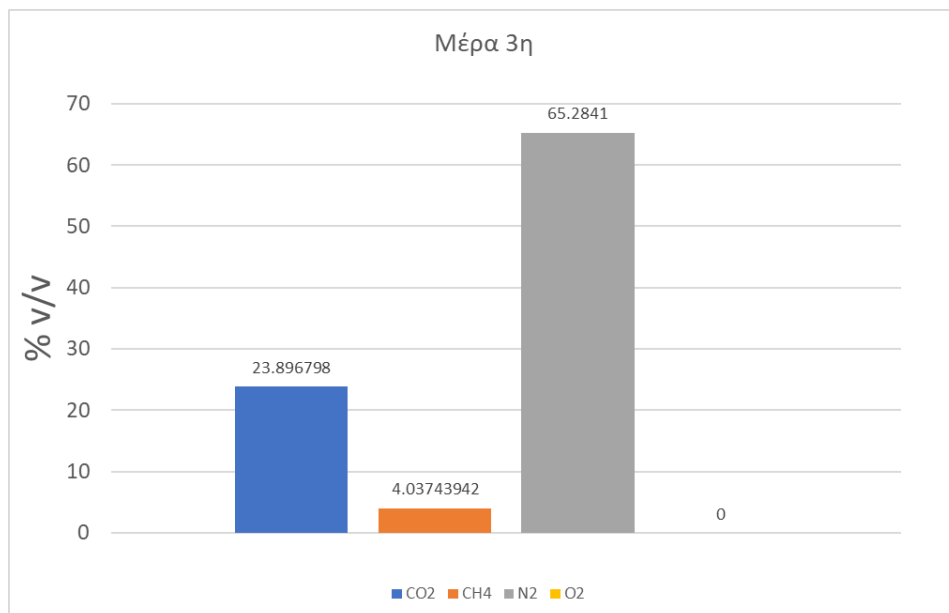
Διάγραμμα 39: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη τρίτη μέρα λειτουργίας

v/v% CO₂: **23.8968**

v/v% CH₄: **4.037439**

v/v% N₂: **65.2841**

v/v% O₂: **0**

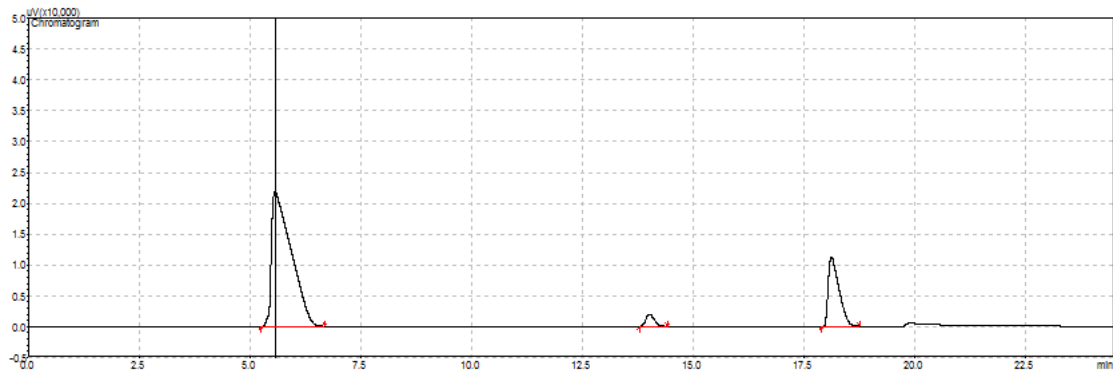


Διάγραμμα 40: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τρίτη μέρα λειτουργίας.

Μετά το πέρας της δεύτερης μέρας της διαδικασίας παραγωγής μεθανίου παρατηρείται μικρότερη πτώση στο ύψος της κορυφής του διοξειδίου του άνθρακα η οποία όπως φαίνεται σχετίζεται άμεσα

με την αύξηση του ύψους της κορυφής του μεθανίου. Η κορυφή του αζώτου δεν παρουσιάζει αντίστοιχη αύξηση όπως στη πρώτη μέρα λειτουργίας. Παρόλα αυτά το άζωτο στο εσωτερικό του θαλάμου φαίνεται να καταλαμβάνει ακόμα περισσότερο χώρο εντός του θαλάμου.

4^η Μέρα: παραγωγή μεθανίου



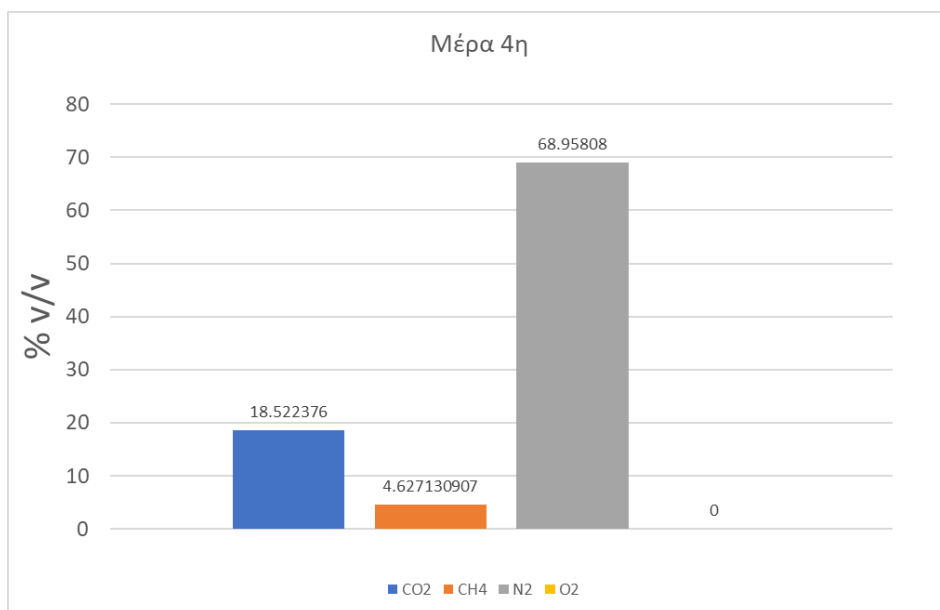
Διάγραμμα 41: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη τέταρτη μέρα λειτουργίας

v/v% CO₂: **18.52238**

v/v% CH₄: **4.627131**

v/v% N: **68.95808**

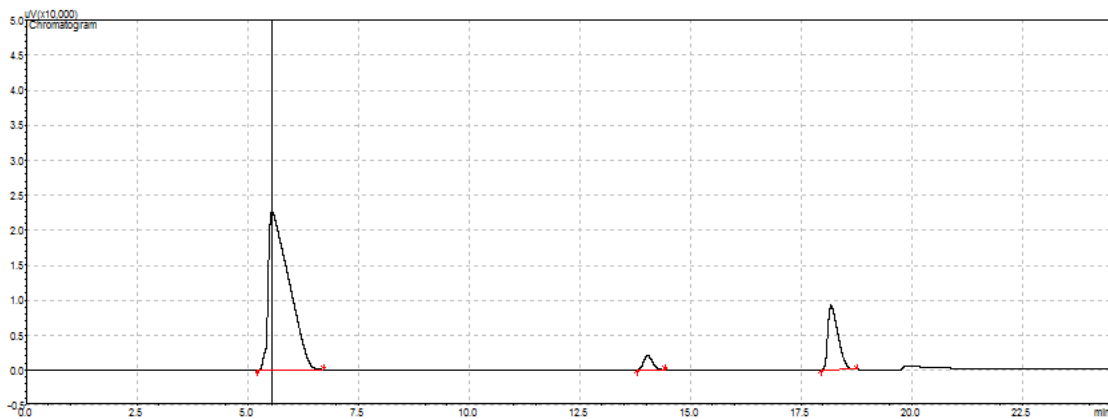
v/v% O₂: **0**



Διάγραμμα 42 : Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τέταρτη μέρα λειτουργίας.

Με τον ίδιο τρόπο συνεχίστηκε η λειτουργία της ΜΚΗ και μετά το πέρας της τρίτης μέρας της λειτουργίας της. Το άζωτο συνεχίζει να μεταβάλλεται ως προς το ποσοστό του συνολικού όγκου που δεσμεύει και εμφανίζεται μια μικρή αύξηση στη κορυφή του μεθανίου με μια ταυτόχρονη μείωση στη κορυφή του διοξειδίου του άνθρακα.

5^η Μέρα: παραγωγή μεθανίου



Διάγραμμα 43: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη πέμπτη μέρα λειτουργίας.

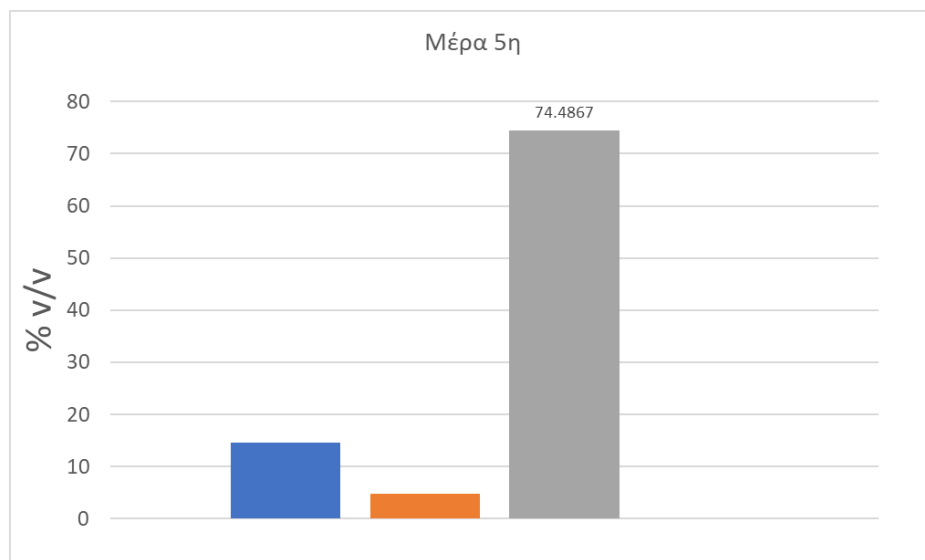
Τη τελευταία μέρα του κύκλου παραγωγής μεθανίου παρουσιάστηκε η ίδια εικόνα με ακόμα μία μικρή μείωση του ύψους της κορυφής του διοξειδίου του άνθρακα και την αντίστοιχη μικρή αύξηση στο ύψος της κορυφής του μεθανίου.

v/v% CO₂: **14.56524**

v/v% CH₄: **4.81225**

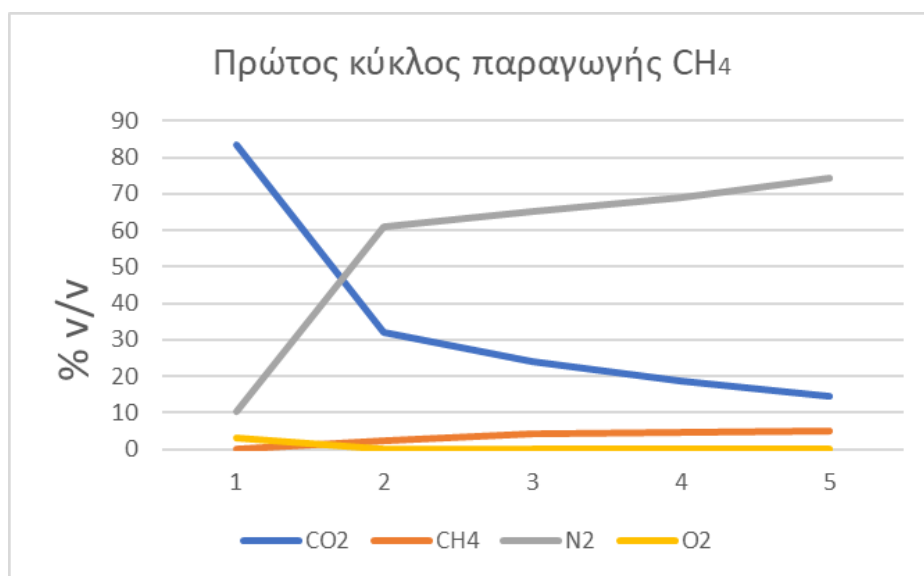
v/v% N: **74.4867**

v/v% O₂: **0**



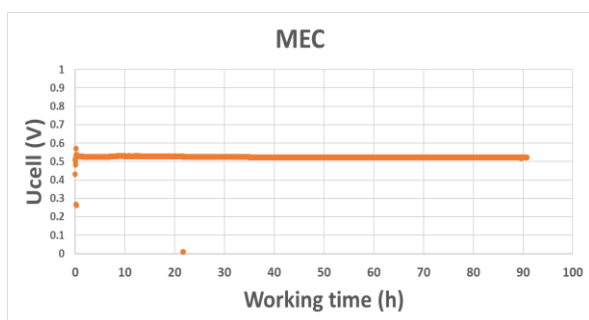
Διάγραμμα 44: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τέταρτη μέρα λειτουργίας

Η συνολική εικόνα του κύκλου σε ότι αφορά της συστάσεις περιγράφεται από το παρακάτω διάγραμμα.

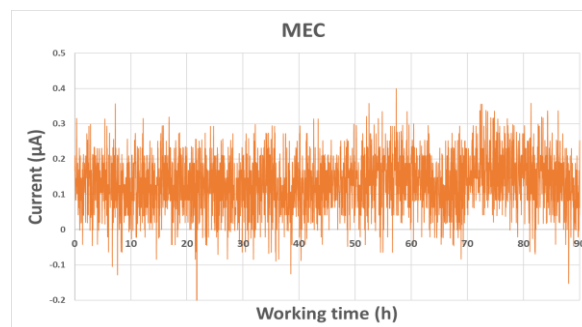


Διάγραμμα 45: Ταυτόχρονη παρακολούθηση της ποσοστιαίας μεταβολής των αερίων κατά τη διάρκεια του κύκλου παραγωγής μεθανίου.

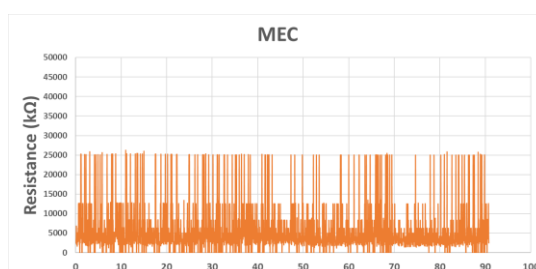
Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής του μεθανίου το καταγράφηκαν συνεχώς οι τιμές του δυναμικού και της έντασης του ρεύματος. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται τα δεδομένα που προέκυψαν από το μηχάνημα καταγραφής.



Διάγραμμα 46: Πορεία δυναμικού ΜΚΗ στο χρόνο



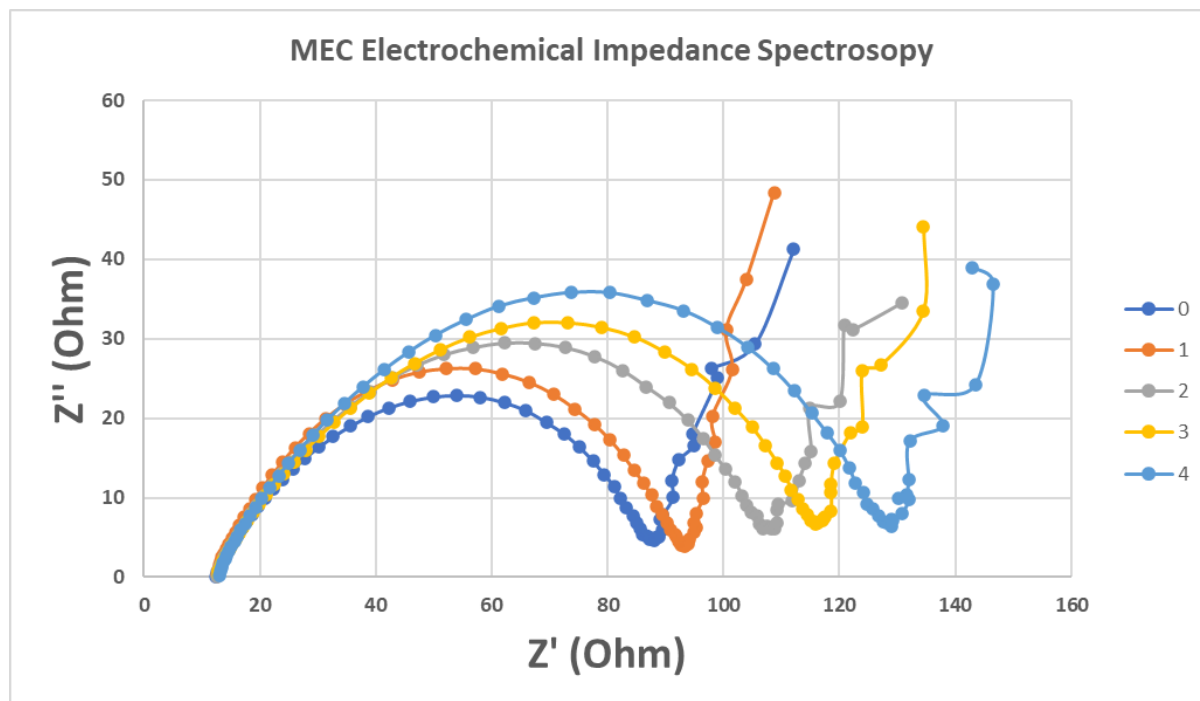
Διάγραμμα 47: Πορεία έντασης ρεύματος ΜΚΗ στο χρόνο



Διάγραμμα 48: πορεία πραγματικής αντίστασης ΜΚΗ στο χρόνο.

Επιπρόσθετα, κάθε μέρα του κύκλου πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικά πειράματα ηλεκτοχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) και γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης, με σκοπό τη περαιτέρω κατανόηση της διαδικασίας παραγωγής μεθανίου με τη χρήση της MKH αλλά και τη διασταύρωση των αποτελεσμάτων.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι καμπύλες της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης για κάθε κύκλο.

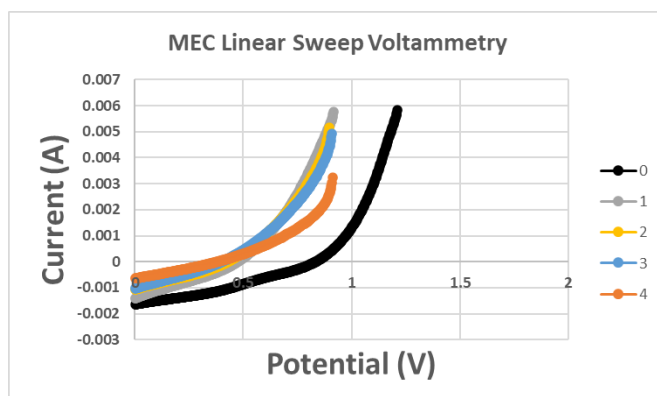


Διάγραμμα 49: Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Εμπέδησης συγκριτικό διάγραμμα για κάθε μέρα του κύκλου

Από το παραπάνω διάγραμμα βγαίνουν αναμενόμενα συμπεράσματα σε ότι αφορά την πορεία της αντίδρασης αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα και την ευκολία ή μη που αυτή πραγματοποιείται.

Παρατηρείται ότι όλες τις μέρες λειτουργίας του κύκλου η εσωτερική αντίσταση του κελιού παραμένει σταθερή στα 17 Ω. Στο άλλο άκρο της καμπύλης όπου αντιστοιχεί η πραγματική-συνολική αντίσταση βλέπουμε απόκλιση σε κάθε μέρα λειτουργίας. Αυτή η απόκλιση οφείλεται στον δεύτερο παράγοντα που συμμετέχει στο σύνολο των αντιστάσεων που είναι η αντίσταση μεταφοράς ηλεκτρονίων, δηλαδή η αντίσταση επίτευξης της ίδιας της αναγωγικής δράσης. Τη πρώτη μέρα λειτουργίας η αντίσταση της αντίδρασης είναι περίπου ίση με 70 Ω ενώ κάθε μέρα μεγαλώνει η τιμή της ώσπου τη τελευταία μέρα εμφανίζεται να είναι 115 Ω. Αυτό το γεγονός είναι αναμενόμενο καθώς όσο προχωράει η αντίδραση τόσο λιγότερα είναι τα στελέχη του διοξειδίου του άνθρακα που είναι διαθέσιμα να αναχθούν. Η λειτουργία της MKH ήταν ένα κλειστό σύστημα στο οποίο δεν υπήρχε συνεχής τροφοδοσία με CO₂ ώστε να βρίσκεται πάντα με την ίδια ευκολία διαθέσιμο στον καθοδικό θάλαμο. Αυτό το στοιχείο έρχεται να διασταυρώσει τα προηγούμενα συμπεράσματα και να επιβεβαιώσει την ύπαρξη αντίδρασης αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα προς μεθάνιο.

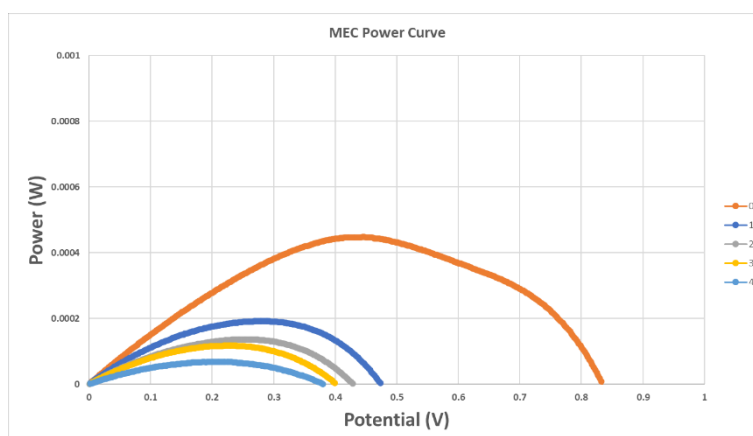
Ταυτόχρονα συλλέχθηκαν στοιχεία μέσω των πειραμάτων γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης.



Διάγραμμα 50: Γραμμική βολταμετρία σάρωσης συγκριτικό διάγραμμα για κάθε μέρα του κύκλου.

Σε αυτό το διάγραμμα μετράται η ένταση του ρεύματος σε συνάρτηση με το δυναμικό.

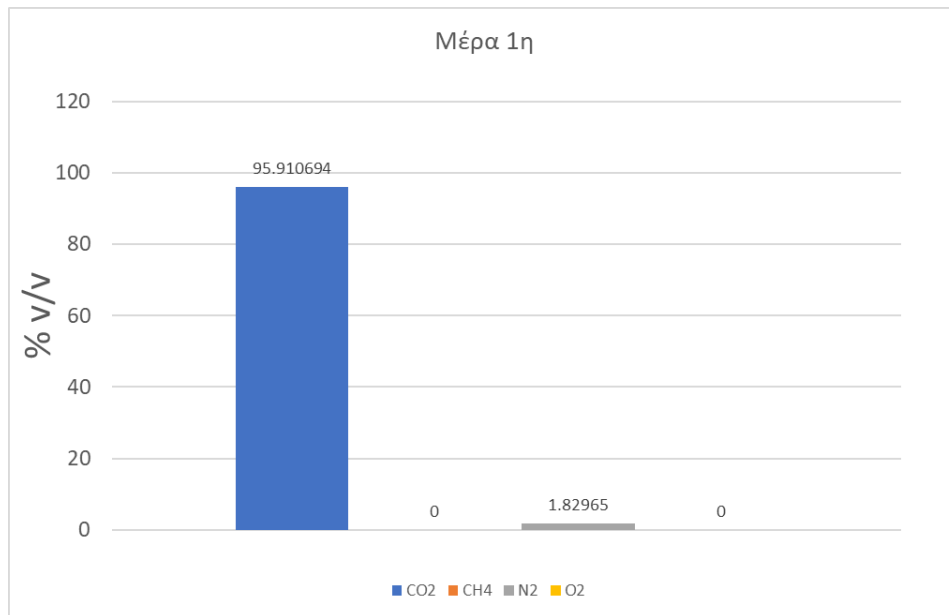
Πιο εύκολα συμπεράσματα προκύπτουν από το διάγραμμα ισχύος το οποίο προκύπτει από τη γραμμική βολταμετρία σάρωσης αν πολλαπλασιαστεί ο άξονας του ρεύματος με το δυναμικό.



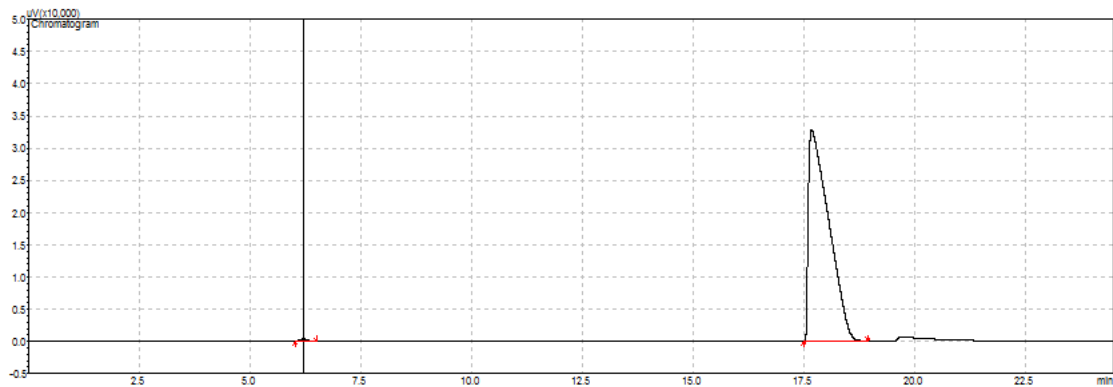
Διάγραμμα 51: Καμπύλες ισχύος συγκριτικό διάγραμμα για κάθε μέρα του κύκλου.

Αντίστοιχα συμπεράσματα για τη πορεία της αντίδρασης και την επιτυχία της μετατροπής μπορούν να προκύψουν από τη σύγκριση των καμπυλών ισχύος της κάθε μέρας του κύκλου. Πολύ εύκολα παρατηρείται η καθημερινή και συνεχής πτώση της ισχύος με το πέρασμα του χρόνου. Για άλλη μια φορά αυτό το γεγονός μαρτυρά τη σταδιακή ποσοτική μείωση ενώσεων διοξειδίου του άνθρακα και την ανάλογη μείωση της ισχύος. Έτσι επιβεβαιώνεται η πραγματοποίηση της αντίδρασης.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένας νέος κύκλος παραγωγής μεθανίου με τη χρήση του ΜΚΗ και οι συστάσεις του μίγματος αερίου στον καθοδικό θάλαμο κατά την εκκίνηση του και στο τέλος της διαδικασίας. Σε αυτό τον κύκλο δεν τοποθετήθηκε ανακυκλοφορία στον καθοδικό θάλαμο.

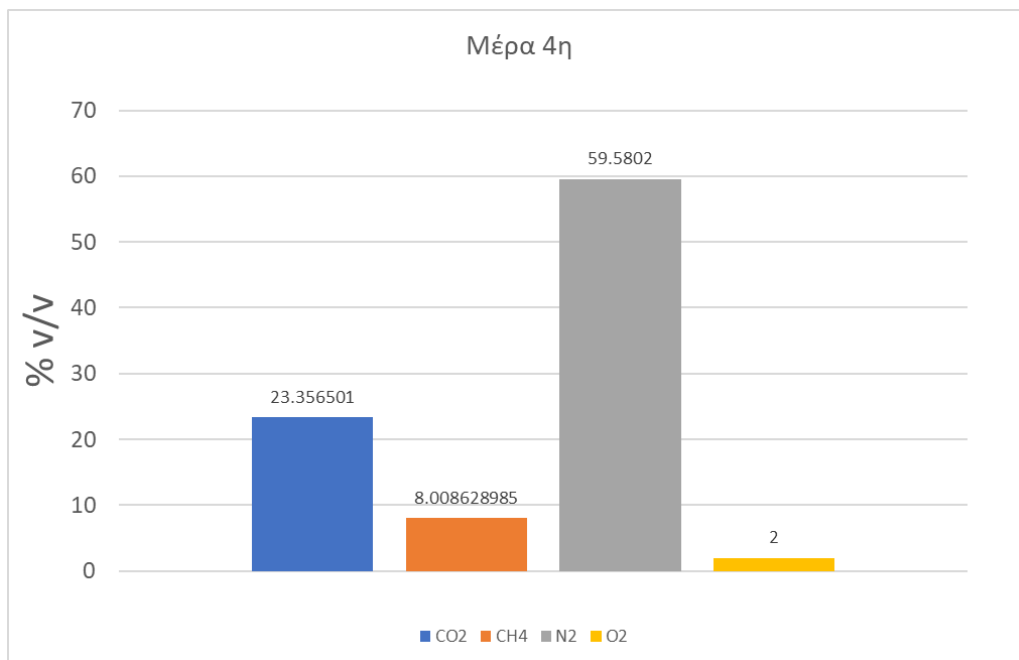


Διάγραμμα 52: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τέταρτη μέρα λειτουργίας

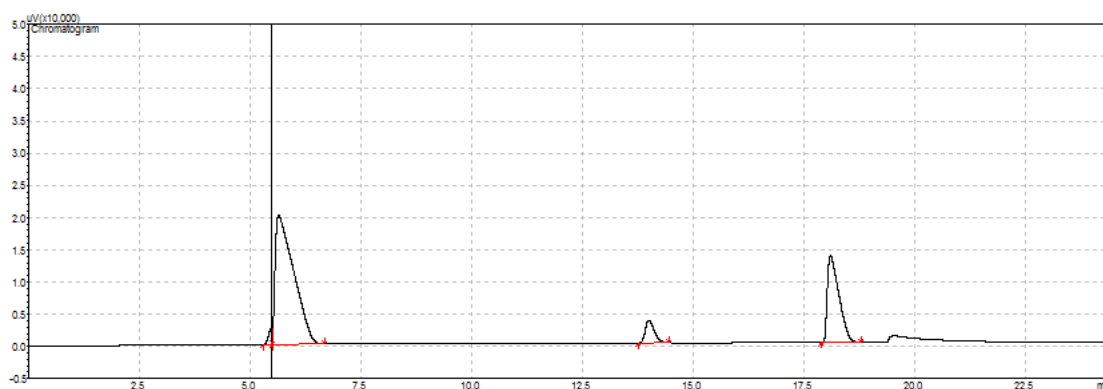


Διάγραμμα 53: Αποτελέσματα αερίου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη πρώτη μέρα λειτουργίας.

Από τη παρατήρηση των παραπάνω δεδομένων γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι στον συγκεκριμένο κύκλο η πλήρωση του χώρου στον καθοδικό θάλαμο αποκλειστικά με διοξείδιο του άνθρακα έγινε με μεγαλύτερη επιτυχία καθώς αυτός αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από το ζητούμενο αέριο.



Διάγραμμα 54: Ποσοστό % του κάθε αερίου (αριστερός γ-αξονας) που βρέθηκε εντός του καθοδικού θαλάμου τη τέταρτη μέρα λειτουργίας



Διάγραμμα 55: Αποτελέσματα αέριου χρωματογράφου ως προς τη σύσταση του μίγματος αερίων στον καθοδικό θάλαμο τη τέταρτη μέρα λειτουργίας.

Τη τελευταία μέρα του κύκλου τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με αυτά του προηγούμενου καθώς παρατηρούμε τη σίγουρη παραγωγή μεθανίου μέσω της αναγωγής του διοξειδίου το άνθρακα. Γεγονός το οποίο μαρτυρά η πτώση του ποσοστού του διοξειδίου με την ταυτόχρονη αύξηση του αντίστοιχου ποσοστού του μεθανίου.

Παρόλα αυτά το φαινόμενο της διαρροής δεν μπόρεσε να επιλυθεί αλλά υπήρχε ένας μικρός περιορισμός στην έκταση του καθώς και πάλι το άζωτο κατέλαβε το μεγαλύτερο ποσοστό του κενού χώρου στο εσωτερικού του καθοδικού θαλάμου.

Η εισροή του ατμοσφαιρικού αέρα στον θάλαμο είναι η αιτία που έχουμε αυτή την απότομη αύξηση του ποσοστού του αζώτου. Ο λόγος για τον οποίο δεν εμφανίζεται ανάλογο ποσοστό οξυγόνου είναι επειδή αυτό μπορεί να ανάγεται επίσης καθώς εισβάλλει στην κάθοδο της ΜΚΗ αλλά και επειδή μπορεί να καταναλώνεται από συγκεκριμένα είδη αερόβιων μικροοργανισμών που ίσως έχουν αναπτυχθεί στη βιοκάθοδο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι διαδικασίες και τα πειράματα που ακολουθήθηκαν κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας μας οδηγούν σε σημαντικά συμπεράσματα.

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων μπορεί να βρει εφαρμογή σε διαφορετικά πεδία και για ποικίλους σκοπούς. Η αξιοποίηση μικροοργανισμών για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να συμβάλλει θετικά στο περιβάλλον ως απάντηση στους εδραιωμένους μέχρι σήμερα τρόπους, οι οποίοι είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον και το οικοσύστημα. Παράλληλα με την παραγωγή ενέργειας, τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα μπορούν να επεξεργάζονται απόβλητα και να παράγουν χρήσιμα παραπροϊόντα στην κάθοδο.

Η αποτελεσματικότητα της MKK με στόχο τη παραγωγή ηλεκτρισμού στη λειτουργία διαλείποντος έργου είναι μεγαλύτερη με την αύξηση του οργανικού φορτίου στη τροφοδοσία από 0.5 g/L σε 1.5 g/L. Διατηρείται το πλατό του δυναμικού για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σταθερό επίπεδο και αυτό αποτυπώνεται στο Coulombic Efficiency το οποίο αυξήθηκε από 39% σε 55% αντίστοιχα. Επιπλέον, γίνεται επεξεργασία των λυμάτων με καλύτερη απομάκρυνση του οργανικού τους φορτίου, από 75% που ήταν με 0.5 g/L αρχικό COD στο απόβλητο, σε μεγαλύτερη του 90% όταν η αρχική συγκέντρωση του COD αυξήθηκε σε 1.5 g/L.

Στη συνέχεια η MKK μελετήθηκε ως προς την ικανότητα ανάκτησης μετάλλων μέσα από συνθετικά διαλύματα και επαληθεύτηκε με πραγματικό διάλυμα αποβλήτου, το οποίο προέκυψε από θερμική κατεργασία φωτοβολταϊκών.

Αρχικά, μελετήθηκαν ξεχωριστά και μεμονωμένα ο Άργυρος, ο Χαλκός και το Αλουμίνιο. Αρχικά, ο άργυρος εμφάνισε εντυπωσιακά αποτελέσματα αναγωγής και ανακτήθηκε εξ' ολοκλήρου σε λιγότερο από 3 ώρες, σε καθαρή μεταλλική μορφή. Αυτή παρατηρήθηκε μέσω SEM κατά κύριο λόγο σαν ίζημα αλλά και με εναπόθεση του στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Στο ίδιο χρονικό διάστημα, τα υπόλοιπα δύο μέταλλα ανακτήθηκαν με μεγαλύτερη δυσκολία και σε μικρότερα ποσοστά, με τον Χαλκό (36.6% ανάκτηση) να προηγείται του Αλουμινίου (11.3% ανάκτηση), λόγω του υψηλότερου πρότυπου δυναμικού οξειδοαναγωγής και της ταχύτερης κινητικής της αντιδράσης του. Επίσης, παρατηρήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ότι ο χαλκός και ο άργυρος απομακρύνθηκαν μερικώς από το απόβλητο με μορφή οξειδίων που εικολλήθηκαν στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Επιπλέον, για τους ίδιους λόγους, κατά τη διάρκεια ανάκτησης του αργύρου και του χαλκού παρατηρήθηκε μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου από το διάλυμα της ανόδου (55.9% και 56.1% αντίστοιχα), ενώ κατά την ανάκτηση του αλουμινίου στο ίδιο χρονικό διάστημα είχε απομακρυνθεί το 42% του αρχικού οργανικού φορτίου της ανόδου.

Αντίστοιχα είναι τα συμπεράσματα από τη χρήση της MKK για ανάκτηση των μετάλλων από το πραγματικό απόβλητο, όπου ο άργυρος ανακτήθηκε πλήρως μέσα σε διάστημα 6.5 ωρών. Ο χαλκός και ο άργυρος απομακρύνθηκαν σε μικρότερα ποσοστά (30% και 7% αντίστοιχα). Η διαδικασία αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η χρήση της MKK για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το απόβλητο των φωτοβολταϊκών είναι δυνατή. Ωστόσο η πολυπλοκότητα του αποβλήτου ως προς τα συστατικά του οδήγησε στο τέλος της ανάκτησης στη προσωρινή δηλητηρίαση των μικροοργανισμών του ηλεκτροδίου της ανόδου της MKK. Συγκεκριμένα, η μεγάλη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων, θερμοδυναμικά μη ανακτήσιμων με βάση την ενέργεια οξείδωσης της γλυκόζης, οδήγησε στην δημιουργία συμπλόκων ενώσεων. Επιπρόσθετα η υψηλή συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων στο διάλυμα της καθόδου και η μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα οδήγησαν στην δημιουργία αντίστροφου ρεύματος υδρογονοκατιόντων προς τον ανοδικό θάλαμο. Η δυνατότητα οξείδωσης των συμπλόκων, καθώς και η βαθμίδα συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων που αντέστρεψε το ιοντικό ρεύμα, οδήγησαν σε αντιστροφή δυναμικού του κελιού. Επιπλέον, παρατηρήθηκε διάχυση βαρέων και

τοξικών ιόντων μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων προς την άνοδο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μη βιώσιμων συνθηκών για τους μικροοργανισμούς. Η ανάκτηση των μετάλλων από το απόβλητο συνοδεύτηκε με εμφάνιση διαφοράς δυναμικού της τάξης των 0.23V η οποία όμως δεν διατηρήθηκε σε πλατό. Πιθανοί τρόποι αντιμετώπισης περιλαμβάνουν την χρήση διπολικής μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, ώστε να περιοριστεί η διάχυση υδρογονοκατιόντων προς την άνοδο, καθώς και η αλκαλική προεπεξεργασία του αποβλήτου πριν την χρήση του στην ΜΚΚ. Συμπερασματικά, η δράση της ΜΚΚ μπορεί να χαρακτηριστεί πολυδιάστατη καθώς καταφέρνει ταυτόχρονα να αποδεσμεύσει μολυσματικά βάρεια μέταλλα από το απόβλητο, να ανακτήσει σε αξιοποιήσιμη μορφή τα μέταλλα αυτά, να παράξει ηλεκτρική ενέργεια, να απομακρύνει οργανικό φορτίο από τα αστικά λύματα και χωρίς απαιτήσεις σε εξωτερική παροχή ενέργειας.

Παράλληλα, εγκλιματίστηκε βιοκάθοδος για χρήση σε Μικροβιακή Κυψελίδα Ηλεκτρόλυσης με στόχο την παραγωγή μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα. Η πειραματική διαδικασία έδειξε ότι ο τρόπος και οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για να γίνει ο εγκλιματισμός της βιοκαθόδου είχαν ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεθανίου στον καθοδικό θάλαμο, μέσω της αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό επιτεύχθηκε λόγω της παρεχόμενης ενέργειας από την οξείδωση της γλυκόζης στην άνοδο, την πρόσθετη παροχή ενέργειας από εξωτερική πηγή, καθώς και την καταλυτική δράση των μικροοργανισμών της βιοκαθόδου. Η ύπαρξη διαρροής ατμοσφαιρικού αέρα στο σύστημα της καθόδου δεν επέτρεψε την ποσοτική μελέτη της μετατροπής. Συγκεκριμένα, στην αρχή του κύκλου παραγωγής ο καθοδικός θάλαμος ήταν πληρωμένος με διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο από τη δεύτερη μέρα του κύκλου και μετά το μεγαλύτερο ποσοστό (περίπου 60%) άνηκε στο άζωτο, λόγω διαρροής. Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκε συνεχής αύξηση της περιεκτικότητας σε μεθάνιο από μέρα σε μέρα, ώσπου καταλάμβανε τελικά 8% του συνολικού ελεύθερου όγκου της καθόδου. Συμπεραίνεται η συνεχής παραγωγή μεθανίου και μείωση του διοξειδίου του άνθρακα ποιοτικά.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Μετά το πέρας της εκπόνησης της παραπάνω διπλωματικής εργασίας και λαμβάνοντας υπόψη τις πειραματικές μετρήσεις και τα συμπεράσματα, προκύπτει η ανάγκη για περαιτέρω μελέτη της τεχνολογίας των ΜΚΚ. Πιο συγκεκριμένα προτείνεται:

- Μελέτη της λειτουργίας της ΜΚΚ με οξειδοτικό μέσο το O_2 και σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας με ρυθμισμένη παροχή ανοδικού διαλύματος με στόχο την περαιτέρω αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου του συστήματος, τη μελέτη των προσαρμογών που απαιτούνται και τη προσέγγιση ενός βιοηλεκτροχημικού συστήματος σε πιλοτική κλίμακα.
- Πραγματοποίηση πειραμάτων ανάκτησης των μετάλλων Ag, Cu, Al σε διαφορετικές συστάσεις αρχικών διαλυμάτων, με στόχο την ανάδειξη του τρόπου που η αρχική συγκέντρωση επηρεάζει τη σειρά και ικανότητα ανάκτησης.
- Επανεξέταση της ικανότητας ανάκτησης από το απόβλητο φωτοβολταϊκών με προσαρμογές στο διάλυμα της ανόδου, με στόχο τη ρύθμιση του pH σε ασφαλή επίπεδα για τους μικροοργανισμούς και με μεμβράνη που δεν επιτρέπει τη μεταφορά υδρογονοκατιόντων και προς τις δύο κατευθύνσεις.
- Σειρά πειραμάτων με στόχο τη μελέτη της ικανότητας ανάκτησης περισσότερων μετάλλων από πραγματικά ή συνθετικά απόβλητα. Η συγκεκριμένη μελέτη θα μπορούσε να επεκταθεί και σε μέταλλα τα οποία είναι γνωστό ότι δεν μπορεί να γίνει αυθόρμητα η αντίδραση αναγωγής τους στη κάθοδο. Με αυτή την αφορμή, θα μπορούσε να ξεκινήσει και η μελέτη των ΜΚΚ ως προς την ανάκτηση μετάλλων και μάλιστα να γίνει χρήση ΜΚΚ για τη παροχή ενέργειας.

- Χρήση πανομοιότυπων ΜΚΚ για παροχή ενέργειας σε ΜΚΗ με στόχο την επίτευξη παραγωγής μεθανίου χωρίς να προσφέρεται ενέργεια από κοστοβόρα παροχή.
- Μελέτη διάταξης, υλικών κατασκευής, χρόνου παραμονής και παρεχόμενης ενέργειας στην ΜΚΗ, με στόχο τη παραγωγή μεθανίου ώστε να εξασφαλιστεί ο σταθερός όγκος στο χώρο της καθοδικού θαλάμου και να μπορέσει να γίνει ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων μετατροπής.
- Αξιοποίηση της ΜΚΗ για αναβάθμιση πραγματικού βιοαερίου από την έξοδο βιοαντιδραστήρα και την παρασκευή φυσικού αερίου υψηλής καθαρότητας σε μεθάνιο.

Βιβλιογραφία

(2020). Retrieved from wikipedia:

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%80%CE%BF%CF%81%CF%81%CE%AF>

- A. Kaushik, A. S. (2020). *Metal removal and recovery using bioelectrochemical technology: The major determinants and opportunities for synchronic wastewater treatment and energy production.*
- Ademola Adekunle, V. R. (2019). *A comparison of microbial fuel cell and microbial electrolysis cell biosensors for real-time environmental monitoring.*
- al(b), R. e. (2019). *Recent progress in TiO₂-and ZnO-based nanostructured hybrid photocatalysts for water purification and hydrogen generation.*
- All about energy* . (n.d.). Retrieved from Περιβάλλον και διαχείριση ενέργειας.
- Appenroth, K.-J. (2010). "What are "heavy metals" in Plant Sciences?" *Acta Physiologiae Plantarum.*
- AS, M. (2014). *Eco-affectionate face of microbial fuel cells.*
- Atieh Zabihallahpoor, a. M. (2015). *Sediment microbial fuel cells as a new source of renewable and sustainable energy: present status and future prospects .*
- B. Mansouri, R. B. (2012). *Acute toxicity bioassay of mercury and silver on Capoeta fusca (black fish)," Toxicology and Industrial Health.*
- Baatrup, E. (1991). *Structural and functional effects of heavy metals on the nervous system, including sense organs, of fish," Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology.*
- Barakat, M. A. (2011). *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater," Arabian Journal of Chemistry.*
- C.M.A. Brett and A.M. Oliveira-Brett, E. (1993). *Principles, Methods and Applications, Oxford University Press. New York .*
- Chai, W. L. (2012). *Purification of Laboratory Chemicals, 7th ed. Butterworth-Heinemann.*
- D. G. Sfakianakis, E. R. (2015). "Effect of heavy metals on fish larvae deformities: a review," *Environmental Research.*
- D.R, L. (2008). *The microbe electric: conversion of organic matter to electricity.*
- Das, 2. (2010). *Recovery of precious metals through biosorption - a review.*
- Denchak, M. (2018). *Fossil Fuels: The Dirty Facts. NRDC.*
- Dennis H. Evans, K. M. (1983). *J. Chem. Educ.*
- Du, Z. L. (2007). *In A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Biotechnology Advances.*

- Duffus, J. H. (2002). *Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report) Pure and Applied Chemistry.*
- Energy, B. S. (n.d.).
- Energy., E. T. (n.d.).
- Energy., V. S. (n.d.). Retrieved from <http://vaclavsmil.com/2016/12/14/energy-transitions-global-and-national-perspectives-second-expanded-and-updated-edition/> ; <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- Fan, Y. H. (2007). *Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration.*
- Faulkner, A. B. (1980). *Electrochemical Methods: Fundamentals and .* New York.
- GEOS-Chem, K. V. (2021). *Global mortality from outdoor fine particle pollution generated by fossil fuel combustion: Results from GEOS-Chem.*
- Gil, G. e. (2003). *In Operational parameters affecting the performannce of a mediator-less microbial fuel cell. Biosensors and Bioelectronics.*
- H. Ali, E. K. (2013). *Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications.*
- Habermann, W. E. (1991). *Biological fuel cells with sulphide storage capacity. Applied Microbiology and Biotechnology Advances.*
- Jong, B. e. (2006). *In Enrichment, performance, and microbial diversity of a thermophilic mediatorless microbial fuel cell. Environmental science amd technology.*
- Keller, J. (2007). *Brewing a sustainable energy solution. The University of Queensland, .*
- Khan, H. A. (2017). *Environmental chemistry in the twenty-first century, Environmental Chemistry Letters.*
- Khan, H. A. (2018). *"What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term' heavy metals'-proposal of a comprehensive definition,".*
- Lefebvre O., M. R. (2006). *In Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. Water Research.*
- Liu L, Y. Y. (2011). *In-situ Cr(VI) reduction with electrogenerated hydrogen peroxide driven by iron-reducing bacteria.*
- Liu, H. R. (2004). *In Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. Environmental Science and Technology.*
- Logan, B. (2008). *In Microbial Fuel Cells . New Jersey: John Wiley & Sons.*
- Logan, B. (2009). *In Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. Nature Reviews Microbiology.*
- Lyon, D. B.-M. (2010). *Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance, Bioelectrochemistry.*

- M. Jović, A. O. (2012). *Toxic metal health risk by mussel consumption,* " *Environmental Chemistry Letters*.
- Madjarov, J. e. (2016). *In The performance of microbial anodes in municipal wastewater: Pre-grown multispecies biofilm vs. natural inocula.* *Bioresource technology*.
- Maurya, D. S. (2014). *Heavy metal concentration in water, sediment, and tissues of fish species (Heteropneustis fossilis and Puntius ticto) from Kali River, India,* " *Toxicological & Environmental Chemistry*.
- Minh Hang Do, H. H. (2020). *Microbial fuel cell-based biosensor for online monitoring wastewater quality: A critical review.*
- Nam, J.-Y. e. (2010). *In Variation of power generation at different buffer types and .*
- O. Chalkiadaki, M. D.-S. (2014). *Bioconcentration of Cd and Ni in various tissues of two marine bivalves living in different habitats and exposed to heavily polluted seawater,* " *Chemistry and Ecology*.
- Oliveira, V. e. (2013). *In Overview on the developments of microbial fuel cells.* *Biochemical engineering journal*.
- Olivier, L. e. (2012). *In Effect of increasing anodic NaCl concentration on microbial fuel cell performance.* *Bioresource Technology* .
- OurWorldInData.org. (n.d.).
- Pandey, P. e. (n.d.). *In Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery.* *Applied Energy*.
- Pandit, S. S. ((2016). *In Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery.* *Applied Energy*.
- Pandit, S. S. (2011). *Performance of electron acceptors in catholyte.*
- Pandit, S. S. (2011). *Performance of electron acceptors in catholyte of a two-chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane.* . *Bioresource Technology*.
- Pant D., B. G. (2010). *In A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production.* *Bioresource Technology* .
- PECSOK, R. S. (1980). *Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση.* Αθήνα: Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός.
- Rabaey, K. A. (2010). *In Bioelectrochemical systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application.* 1st ed. London: IWA Publishing.
- Rabaey, K. L. (2005c). *Microbial fuel cells: performances and perspectives.* *Biofuels for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells.* London: IWA Publishing.
- Ramírez, R. (2013). *The gastropod Osilinus atrata as a bioindicator of Cd, Cu, Pb and Zn contamination in the coastal waters of the Canary Islands,* *Chemistry and Ecology*.
- REGAN, B. E. (2006). *MICROBIAL FUEL CELLS Challenges.*
- Ren, W. a. (2014). *Bioelectrochemical metal recovery from wastewater.*
- Schroder U., H. F. (2015). *Microbial electrochemistry and technology: terminology and classification.*

- Smil, V. (2017). *Energy Transitions: Global and national perspective*.
- Stefano Freguia 1, * . (2019). *Self-Powered Bioelectrochemical Nutrient Recovery*.
- Sun, R. e. (2014). *In Optimization of high-solid waste activated sludge concentration for hydrogen production in microbial electrolysis cells and microbial community diversity analysis. International journal of hydrogen energy*.
- Tang, X. D. (2010). *Anodic electron shuttle mechanism based on 1-hydroxy-4-aminoanthraquinone in microbial fuel cells. Electrochemistry Communications*.
- Tardy, G. L.-K. (2020). *Microbial fuel cell biosensor for the determination of biochemical oxygen demand of wastewater samples containing readily and slowly biodegradable organics*.
- Tartakovsky B, G. S. (2006). *A Comparison of air and hydrogenperoxide oxygenated microbial fuel cell reactors*.
- The energy Revolution . (2010). *Greenpeace*.
- Valery B. Agbor, N. C. (2011). *Biomass pretreatment: Fundamentals toward application Biotechnology Advances*.
- Wikipedia. (n.d.). Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Reducing_agent
- Yakhmi, M. a. (2014). *Microbial fuel cells to recover heavy metals*.
- Z. Fu, W. G. (2017). *Refocusing on nonpriority toxic metals in the aquatic environment in China,” Environmental Science & Technology, vol. 51, no. 6*.
- Zhang et al., 2. (2012). *Simultaneous reduction of Vanadium (V) and Chromium (VI) with enhanced energy recovery based on microbial fuel cell technology*.
- Zuo, Y. C. (2007). *Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells. Environmental Science and Technology 41*.
- A. Παππά. (2004). *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: χρωματογραφικές, θερμικές, ηλεκτρομετρικές, φασματομετρία μάζας*. Αθήνα : ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.
- Αγγελής, Γ. (2007). *Μικροβιολογία και Μικροβιακή Τεχνολογία*. Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλης ΑΕ.
- Μασαβέτας, Κ. (2005). *Εισαγωγή στη Χημική Θερμοδυναμική*. . Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ.
- Μπεμπέλης, Σ. (2001). *Σημειώσεις Ηλεκτροχημείας*. Πάτρα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
- Σαζού, Ι. Μ. (1994). *Ηλεκτροχημεία*. Εκδόσεις Ζήτη.
- Τρεμούλη, Α. (2013). *Ανάπτυξη καινοτόμου διεργασίας κυψελίδας καυσίμου για την ενεργειακή αξιοποίηση υγρών αποβλήτων*. ν. Πανεπιστήμιο Πατρών, Χημικών Μηχανικών, Πάτρα.