



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Μελέτη Διαφορετικών Υλικών Κατασκευής σε Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου

Διπλωματική Εργασία

Καστρίνης Ευάγγελος Μάριος
Υπεύθυνος Καθηγητής: Γεράσιμος Λυμπεράτος

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

Ευχαριστίες

Κατά την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε ορισμένα άτομα, χωρίς τη συμβολή των οποίων η παρούσα εργασία δε θα ήταν ποτέ εφικτή.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Γεράσιμο Λυμπεράτο που δέχτηκε να αναλάβει την εποπτεία της διπλωματικής μου εργασίας και μου διέθεσε τις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου του για την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους αυτής. Έπειτα τον υποψήφιο διδάκτορα Θεόφιλο Καμπερίδη για την πολύτιμη καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και το χρόνο που διέθεσε για να με βοηθήσει στο εγχείρημα αυτό. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Ασημίνα Τρεμούλη για τις συμβουλές της, οι οποίες υπήρξαν σημαντική βοήθεια για την καλύτερη κατανόηση και εκτέλεση του συνόλου της πειραματικής διαδικασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, τόσο για τη συνεργασία μας όλο αυτό το διάστημα όσο και για τις οδηγίες και τη βοήθεια που μου προσέφεραν, όλοι μαζί και ο καθένας ξεχωριστά, σε όλους τους τομείς της εργαστηριακής πρακτικής και διαδικασίας που απαιτήθηκε για την ολοκλήρωση των πειραμάτων και μετρήσεων της εργασίας μου.

Περίληψη

Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ) είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας. Πρόκειται για βιοαντιδραστήρες βασισμένους στις μεταβολικές δράσεις των ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών, οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να οξειδώνουν οργανικά υποστρώματα (απόβλητα) σε αναερόβιες συνθήκες. Η οξείδωση αυτή συνδιάζεται με την αναγωγή ενός δέκτη ηλεκτρονίων (όπως το οξυγόνο) και μέσω των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής επιτυγχάνεται η μετατροπή της χημικής ενέργειας που βρίσκεται στο υπόστρωμα σε ηλεκτρική. Ο σκοπός της έρευνας που πραγματοποιείται όσον αφορά τις ΜΚΚ είναι η εύρεση των κατάλληλων υλικών κατασκευής και διατάξεων για τη βελτιστοποίηση της απόδοσής τους και στη συνέχεια η αξιοποίηση αυτών για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων.

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η αξιολόγηση πέντε διαφορετικών Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου ενός θαλάμου ως προς τα διαφορετικά υλικά των καθοδικών ηλεκτροδίων και την επεξεργασία διαφορετικών υποστρωμάτων. Η ανοδική διάταξη διατηρήθηκε ίδια, καθώς σε όλες τις κυψελίδες χρησιμοποιήθηκαν κόκκοι άνθρακα και ράβδος άνθρακα. Ως καθοδικές διατάξεις χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες Μουλίτη με καταλύτη ενεργό άνθρακα, διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) ή σκόνη biochar και σωλήνες από Plexiglas τυλιγμένα με ύφασμα GORE-TEX καλυμμένο με αγωγή καταλυτική πάστα. Για τη σύνδεση με το εξωτερικό κύκλωμα χρησιμοποιήθηκαν χάλκινα καλώδια, αυτόνομα ή σε συνδιασμό με πλέγμα ανοξειδωτού χάλυβα. Οι διατάξεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία συνθετικού αποβλήτου γλυκόζης, αποβλήτου Condensate και εκροής αντιδραστήρα PABR.

Όλες οι κυψελίδες επεξεργάστηκαν επιτυχώς τα απόβλητα και εμφάνισαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού υποστρώματος. Κατά την επεξεργασία της γλυκόζης τη μεγαλύτερη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου εμφάνισε κυψελίδα που χρησιμοποιούσε ως καταλύτη σκόνη biochar (16.2%), ενώ κατά την επεξεργασία του Condensate κυψελίδα που χρησιμοποιούσε διοξείδιο του μαγγανίου, MnO_2 (21%). Το απόβλητο Condensate φάνηκε να δυσχεραίνει τη διεργασία σε μεγάλες συγκεντρώσεις, μειώνοντας την απόδοση, ενώ η εκροή του PABR δεν εμφάνισε υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου και επομένως παρουσίασε κύκλους λειτουργίας με μικρή διάρκεια, αλλά υψηλό συντελεστή απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (32.5%).

Abstract

Microbial Fuel Cells (MFC) are a promising technology used for the processing of organic waste and at the same time for energy production. They are bioreactors based on the metabolic processes of electrogenic microorganisms, which possess the ability to oxidize organic substrates in anaerobic conditions. The oxidization process combined by the reduction of an electron acceptor (like Oxygen) accomplishes the conversion of the substrate's chemical energy into electricity. The purpose of the study concerning MFC is to find the proper construction materials and architecture for the optimization of their efficiency and afterwards their utilization for the processing of wastewaters.

The aim of this study is the evaluation of five different one-chamber Microbial Fuel Cells as per the material of the cathode electrodes and the processing of different kinds of wastewater. The same anode electrode was used in all the cells, specifically graphite granules accompanied by a graphite rod. As for the cathode, Mucilite tubes with activated carbon, Manganese Dioxide (MnO_2) or biochar powder as a catalyst were used, and also Plexiglas tubes wrapped in GORE-TEX fabric covered in catalytic conductive paste. The connection with the outer circuit was accomplished through the use of copper wire, on its own or combined with stainless steel mesh. These MFCs were used for the processing of artificial glucose waste, Condensate wastewater and the outflow of a PABR.

All the cells successfully processed the wastewaters and showed high degrees of organic substrate removal. During the processing of the glucose waste the biochar MFC showed the highest Coulombic Efficiency (16.2%) and during the processing of the Condensate wastewater the Manganese Dioxide MFC (21%). The Condensate wastewater appeared to impede the process in high concentration, reducing its efficiency, while the PABR outflow showed low organic substrate concentrations, leading to operating cycles with a low duration but high Coulombic efficiency (32.5%).

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	2
Περίληψη	4
Abstract	5
Κατάλογος Εικόνων	8
Κατάλογος Πινάκων	9
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	10
A. Εισαγωγή.....	13
1. Ενεργειακό Ζήτημα, Διαχείριση Απορριμάτων και Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου	13
B. Θεωρητικό Μέρος	16
1. Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου	16
1.1 Αρχή λειτουργίας	16
2. Επιλογή των υλικών κατασκευής των ΜΚΚ.....	29
2.1 Υλικά της ανόδου	29
2.2 Υλικά της καθόδου	30
3. Υποστρώματα	31
3.1 Condensate	31
3.2 Διάλυμα Εξόδου ΡΑΒΡ	32
4. Εφαρμογές των ΜΚΚ.....	33
4.1 Επεξεργασία αποβλήτων.....	33
4.2 Ηλεκτρική ενέργεια	33
4.3 Βιοαισθητήρες	34
4.4 Μικροβιακές Κυψελίδες Αφαλάτωσης.....	34
Γ. Πειραματικό Μέρος.....	35
1. Οργανολογία και Αναλυτικές Μέθοδοι	35
1.1 Μετρήσεις pH	35
1.2 Μετρήσεις Αγωγιμότητας.....	35
1.3 Καταγραφή Δυναμικού	35
1.4 Μέτρηση Εξωτερικών Αντιστάσεων	35
1.5 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου.....	35
1.6 Προσδιορισμός VFAs (πτητικών λιπαρών οξέων).....	37
1.7 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός	38
1.8 Καμπύλη πόλωσης.....	38

1.9 Υπολογισμός CE (Coulombic Efficiency, απόδοση ηλεκτρικού φορτίου) ...	39
2. Πειραματική Διάταξη	39
2.1 Κυψελίδα 1	43
2.2 Κυψελίδα 2	45
2.3 Κυψελίδα 3	46
2.4 Κυψελίδα 4	46
2.5 Κυψελίδα 5	46
Δ. Αποτελέσματα	48
1. Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	48
1.1 Κυψελίδα 1	48
1.2 Κυψελίδα 2	52
1.3 Κυψελίδα 3	57
1.4 Κυψελίδα 4 (λειτουργία με condensate)	62
1.5 Κυψελίδα 5	77
1.6 Κυψελίδα 4 (λειτουργία με εκροή PABR).....	90
1.7 Σύνοψη αποτελεσμάτων	94
Ε. Συμπεράσματα.....	99
ΣΤ. Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	100
Ζ. Βιβλιογραφία.....	101

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Κατανάλωση ενέργειας ανά έτος και ανά πηγή (οι κυριότερες).....	13
Εικόνα 2: Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ανά χώρα.....	14
Εικόνα 3: Λειτουργία μιας τυπικής Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου.....	16
Εικόνα 4: Ενδεικτικές αντιδράσεις οξειδωσης υποστρωμάτων.....	17
Εικόνα 5: Αποδέκτες ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται τυπικά στις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου.....	18
Εικόνα 6: <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1.....	19
Εικόνα 7: Μικροοργανισμοί που μεταφέρουν ηλεκτρόνια άμεσα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.....	20
Εικόνα 8: Σχηματισμός βιοφίλμ.....	21
Εικόνα 9: Τυπική καμπύλη πόλωσης.....	25
Εικόνα 10: Εσωτερική απεικόνιση (αριστερά) και κάτοψη (δεξιά) αντιδραστήρα PABR.....	32
Εικόνα 11: Τυπική καμπύλη βαθμονόμησης διαλύματος διχρωμικού καλίου.....	37
Εικόνα 12: Τυπική Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου ενός θαλάμου υπό κατασκευή.....	40
Εικόνα 13: Συστάσεις διαλυμάτων ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή της τροφοδοσίας.....	41
Εικόνα 14: Τυπική Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου εν λειτουργία, όπου φαίνεται η σύνδεση των ηλεκτροδίων στο καταγραφικό της τάσης.....	42
Εικόνα 15: Κόκκοι γραφίτη διαμέτρου 1.5-5 mm προτού υποστούν καθαρισμό.....	44
Εικόνα 16: Κυψελίδα με κυλινδρικά ηλεκτρόδια μούλιτη υπό κατασκευή.....	45
Εικόνα 17: Επικάλυψη υφάσματος Gore-Tex με αγώγιμη πάστα.....	47

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 1.....	49
Πίνακας 2: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 1 με συνθετικό απόβλητο γλυκόζης.....	52
Πίνακας 3: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 2.....	53
Πίνακας 4: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 2.....	55
Πίνακας 5: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 2 με συνθετικό απόβλητο γλυκόζης.....	57
Πίνακας 6: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 3.....	58
Πίνακας 7: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 3.....	60
Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 3 με συνθετικό απόβλητο γλυκόζης.....	62
Πίνακας 9: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία 500 mg COD/L.....	63
Πίνακας 10: Τιμές pH και αγωγιμότητας για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με condensate συγκέντρωσης 500 mg COD/L.....	65
Πίνακας 11: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία συγκέντρωσης 500 mg/L COD.....	66
Πίνακας 12: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία 800 mg COD/L.....	68
Πίνακας 13: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 4 (800 mg/L COD).....	69
Πίνακας 14: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία συγκέντρωσης 800 mg/L COD.....	71
Πίνακας 15: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία διαφορετικής συγκέντρωσης COD.....	72
Πίνακας 16: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 4 (τροφοδοσία διαφορετικής συγκέντρωσης COD).....	74
Πίνακας 17: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD.....	77
Πίνακας 18: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία 500 mg COD/L.....	78
Πίνακας 19: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 5 (500 mg/L COD).....	79

Πίνακας 20: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 5 με τροφοδοσία συγκέντρωσης 500 mg/L COD.....	81
Πίνακας 21: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία 800 mg COD/L.....	82
Πίνακας 22: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 5 (800 mg/L COD).....	83
Πίνακας 23: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 5 με τροφοδοσία συγκέντρωσης 800 mg/L COD.....	85
Πίνακας 24: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσίες διαφορετικής συγκέντρωσης COD.....	86
Πίνακας 25: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 5 (τροφοδοσίες διαφορετικών συγκεντρώσεων COD).....	87
Πίνακας 26: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 5 με τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD.....	90
Πίνακας 27: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία εκροής PABR.....	91
Πίνακας 38: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 4 (εκροή PABR).....	92
Πίνακας 29: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία εκροή PABR.....	94
Πίνακας 30: Συγκεντρώσεις στερεών σωματιδίων για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία εκροή PABR).....	94
Πίνακας 31: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τον κύκλο κάθε κυψελίδας όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ισχύς (Κυψελίδες 1, 2, 3).....	95
Πίνακας 32: Μέση τιμή πυκνότητας ισχύος για τις Κυψελίδες 1, 2, 3.....	96
Πίνακας 33: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τον κύκλο κάθε κυψελίδας όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ισχύς (Κυψελίδες 4, 5).....	97
Πίνακας 34: Μέση τιμή πυκνότητας ισχύος για τις Κυψελίδες 4, 5.....	97
Πίνακας 35: Μέγιστη τιμή απόδοσης και έντασης ρεύματος για τις Κυψελίδες 1,2,3.....	98
Πίνακας 36: Μέγιστη τιμή απόδοσης και έντασης ρεύματος για τις Κυψελίδες 4,5.....	98

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 1.....	50
---	----

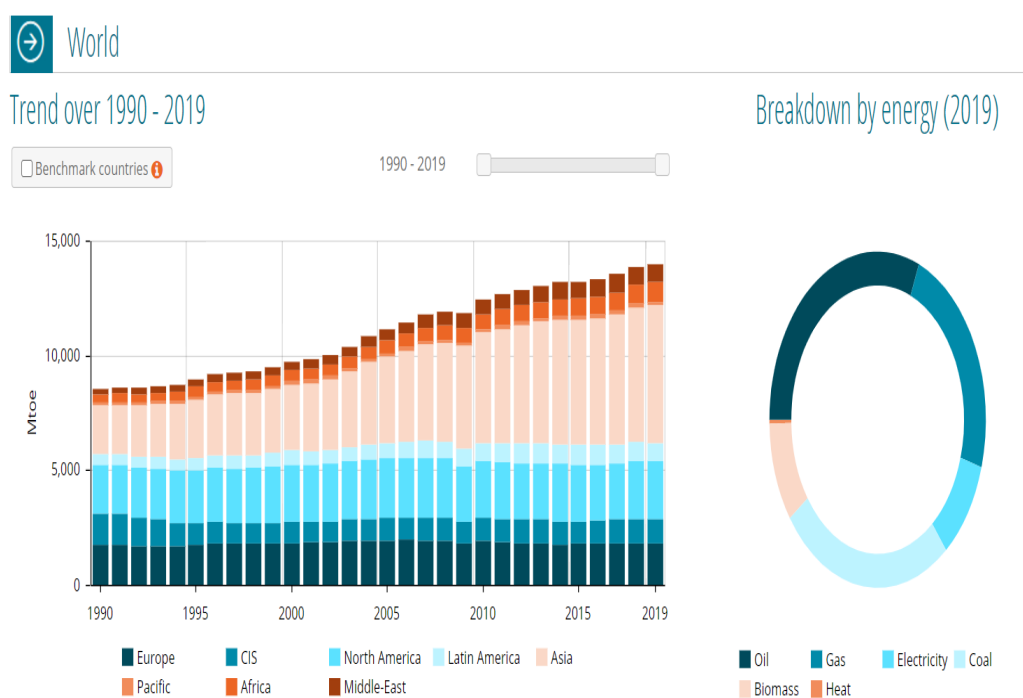
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 1.....	51
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 2.....	54
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 2.....	56
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 3.....	59
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 2.....	61
Διάγραμμα 7: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).....	64
Διάγραμμα 8: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).....	65
Διάγραμμα 9: Συγκέμτρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) συναρτήσε του χρόνου για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία 500 mg COD/L).....	67
Διάγραμμα 10: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 (τροφοδοσία 800 mg/L COD).....	69
Διάγραμμα 11: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία 800 mg/L COD).....	70
Διάγραμμα 12: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD).....	73
Διάγραμμα 13: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD). (1)....	75
Διάγραμμα 14: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD). (2)....	76

Διάγραμμα 15: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 5 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).....	79
Διάγραμμα 16: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).....	80
Διάγραμμα 17: Συγκέμτρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) συναρτήσει του χρόνου για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία 500 mg COD/L).....	81
Διάγραμμα 18: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 5 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).....	83
Διάγραμμα 19: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία 800 mg/L COD).....	84
Διάγραμμα 20: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 5 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD).....	87
Διάγραμμα 21: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD). (1)...	88
Διάγραμμα 22: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD). (2)...	89
Διάγραμμα 23: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 (τροφοδοσία εκροή PABR).....	92
Διάγραμμα 24: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία εκροή PABR).....	93
Διάγραμμα 25: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για τον κύκλο κάθε κυψελίδας όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ισχύς (Κυψελίδες 1, 2, 3).....	96
Διάγραμμα 26: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για τον κύκλο κάθε κυψελίδας όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ισχύς (Κυψελίδες 4, 5).....	97

A. Εισαγωγή

1. Ενεργειακό Ζήτημα, Διαχείριση Απορριμάτων και Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου

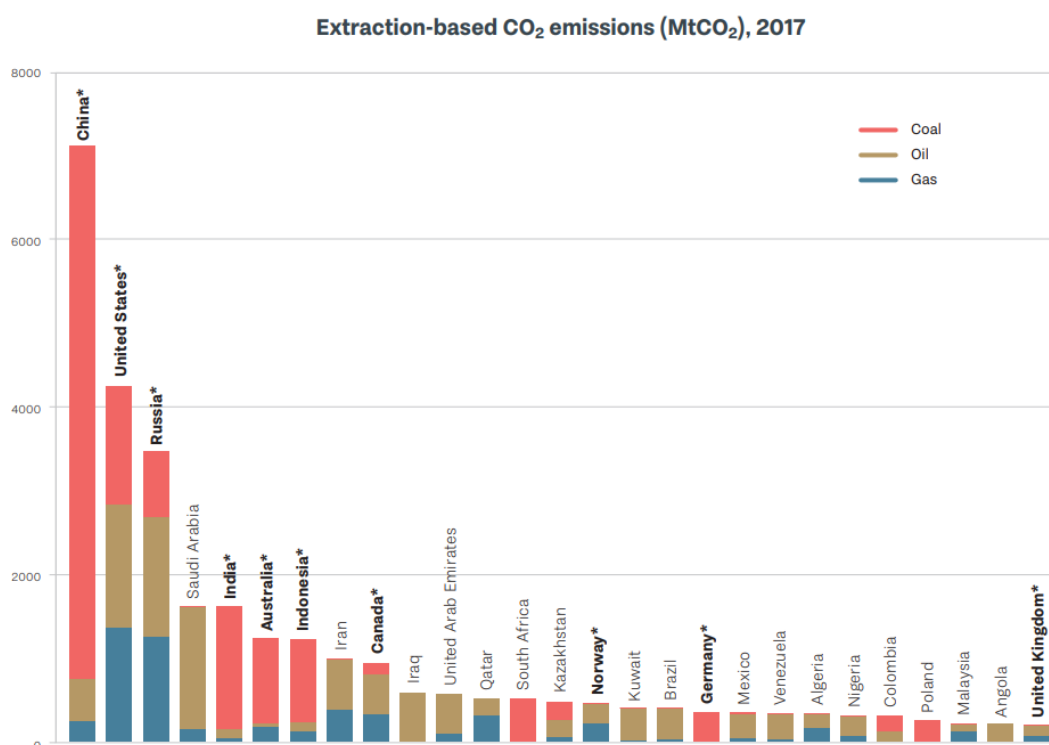
Στις αρχές του 21^{ου} αιώνα, η υπέρογκη αύξηση του πληθυσμού έχει ως φυσικό επακόλουθο την ανάλογη αύξηση των αγαθών και υπηρεσιών που παράγονται και καταναλώνονται καθημερινά. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω ενός εκτεταμένου συστήματος παραγωγής, οι ενεργειακές απαιτήσεις του οποίου παρουσιάζουν συνεχή αύξηση. Το πρόβλημα αυτό δεν είναι καινούριο, καθώς η ανθρωπότητα από τα αρχαία χρόνια προσπαθούσε να καλύψει τις συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της σε ενέργεια αξιοποιώντας τις πηγές ενέργειας που μπορούσε να εξασφαλίσει από τη φύση, για παράδειγμα καίγοντας ξύλα και άχυρο για θέρμανση ή κάρβουνο για τήξη μετάλλων. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στο παρελθόν στην ανάπτυξη τεχνολογιών-σταθμών στην ανθρώπινη ιστορία, όπως η ατμομηχανή, η εφεύρεση της οποίας ήταν ένας από τους παράγοντες που πυροδότησαν την πρώτη βιομηχανική επανάσταση. Στη σύγχρονη εποχή, όμως, το πρόβλημα αυτό έχει λάβει μια νέα διάσταση, η οποία προέρχεται από την υπέρογκη κατανάλωση των πηγών ενέργειας, όπως παρουσιάζεται παρακάτω:



Εικόνα 10: Κατανάλωση ενέργειας ανά έτος και ανά πηγή (οι κυριότερες) [1]

Οι κυριότερες πηγές που αξιοποιούνται σήμερα είναι τα ορυκτά καύσιμα. Αυτά είναι καύσιμα που προέρχονται από φυσικές διεργασίες, κατά κύριο λόγο την αναερόβια αποσύνθεση τμημάτων οργανισμών που παγιδεύονται στο υπέδαφος σε διάστημα χιλιάδων χρόνων. Μπορούν να υφίστανται σε διάφορες μορφές, από ελαφρά αέρια ως στερεά σώματα. Αποτελούν εξαιρετικές πηγές ενέργειας, καθώς με την καύση τους απελευθερώνονται μεγάλα ποσά αυτής, τα οποία βρίσκονται παγιδευμένα στη μάζα τους. Η ενέργεια αυτή προέρχεται κυρίως από τη χημική ενέργεια που βρισκόταν παγιδευμένη στους οργανισμούς από τους οποίους προέκυψαν τα καύσιμα.

Τα καύσιμα αυτά όμως είναι μια πηγή ενέργειας η οποία δεν είναι ανεξάντλητη ούτε ανανεώσιμη, και καθώς καταναλώνονται με γρήγορους ρυθμούς αναμένεται να εξαντληθούν μέσα στις επόμενες δεκαετίες, με μερικές εκτιμήσεις να προβλέπουν εξάντληση αυτών μέχρι και το 2060 [2]. Επιπροσθέτως, η χρήση τους ενέχει και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η καύση τους απελευθερώνει στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, κύριου αιτίου του φαινομένου του θερμοκηπίου και αντιπροσώπου του 64% του ποσοστού αυτού που προκαλείται από την ανθρωπότητα, καθώς και άλλων επικίνδυνων ρύπων [6]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, καθώς και επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων λόγω της ρύπανσης του ατμοσφαιρικού αέρα.



Source: The Production Gap: 2019 Report

Εικόνα 11: Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ανά χώρα [7]

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν οι σύγχρονες τεχνολογίες στρέφονται στην αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική ή αυτή που περιέχεται στα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Τα απόβλητα (ή απορρίματα) ορίζονται ως αντικείμενα τα οποία δεν εξυπηρετούν πλέον το σκοπό για τον οποίο κατασκευάστηκαν, όπως τα υπολείμματα τροφών. Η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων απορριμάτων είναι ένα ακόμη πρόβλημα το οποίο χρήζει αντιμετώπισης. Το 2016 παράχθηκαν παγκοσμίως 2 δισεκατομμύρια τόνοι απορριμάτων, ενώ ως το 2050 αναμένεται αύξηση της τάξης του 70% (3,4 δισεκατομμύρια τόνοι) [3]. Είναι προφανές πως η αποθήκευση αυτών, ιδιαίτερα σε χώρους όπου ελαχιστοποιούνται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της αποικοδόμησής τους, γίνεται ολοένα και πιο δύσκολη.

Τα ζυμώσιμα οργανικά υλικά είναι δυνατό να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας. Με βάση τον Εθνικό Σχεδιασμό Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (2003), στην Ελλάδα παράγονται περίπου 4,6 εκατομμύρια τόνοι αστικών αποβλήτων ετησίως, περίπου το 50% των οποίων είναι ζυμώσιμα [5]. Επιπλέον, το ένα τρίτο των παραγόμενων τροφίμων καταλήγουν ως απορρίματα, με παραγωγή κατά μέσο όρο 88 εκατομμυρίων τόνων απορριμάτων τροφίμων ετησίως μόνο στην Ευρωπαϊκή Ένωση [4]. Αυτό συνιστά περιττή κατανάλωση πόρων (κατανάλωση νερού, χρήση γης), οι οποίοι είχαν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή τους, και περιττές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου).

Επομένως τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στην αξιοποίηση του οργανικού κλάσματος των απορριμάτων, κατά κύριο λόγο για την παραγωγή ενέργειας, έχουν τη δυνατότητα να προσφέρουν λύσεις σε κάποια από τα σημαντικότερα προβλήματα της ανθρωπότητας στη σύγχρονη εποχή. Επιπροσθέτως, η εφαρμογή των τεχνολογιών αυτών οδηγεί σε μείωση της σπατάλης πόρων και πρώτων υλών και συμβαδίζει με την διαδεδομένη πλέον πρακτική της αντιμετώπισης των αποβλήτων όχι ως σκουπιδιών αλλά ενός ακόμη αξιοποιήσιμου πόρου. Μία από τις τεχνολογίες που παρουσιάζουν αυτά τα χαρακτηριστικά, και για το λόγο αυτό έχουν μελετηθεί -και εξακολουθούν να μελετώνται- ευρέως ως προς τη λειτουργία και τις πιθανές εφαρμογές τους, είναι οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου.

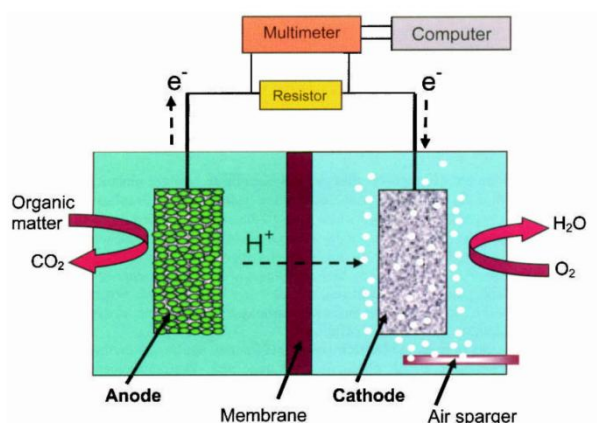
B. Θεωρητικό Μέρος

1. Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου

1.1 Αρχή λειτουργίας

Η βασική αρχή λειτουργίας των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (ΜΚΚ), συγκεκριμένα η παραγωγή ηλεκτρονίων από μικροοργανισμούς, ανακαλύφθηκε το 1911 από τον Potter. Ωστόσο για πολλά χρόνια δεν υπήρξαν ιδιαίτερες πρακτικές εφαρμογές, μέχρι και τη δεκαετία του 1990, όπου και η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου άρχισε να αναπτύσσεται ιδιαίτερα [9].

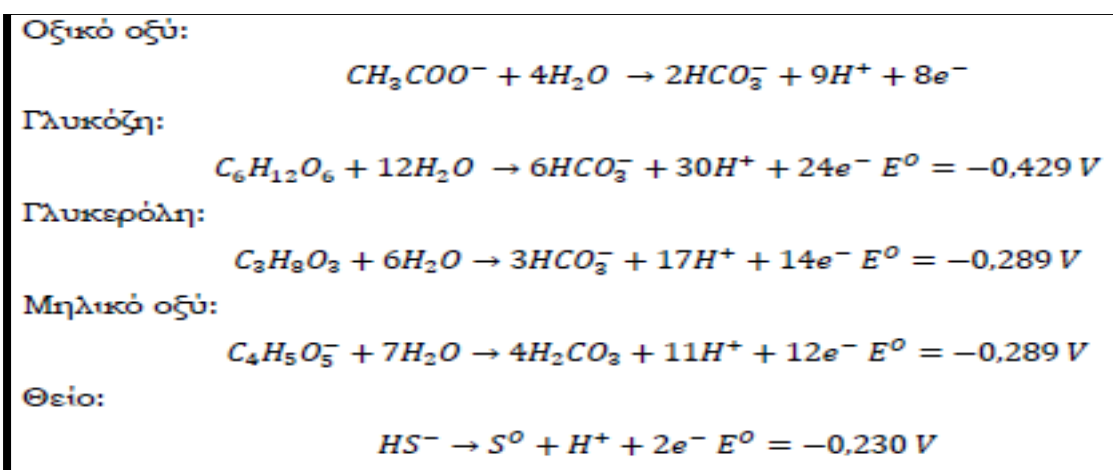
Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου είναι βιοηλεκτροχημικές συσκευές, όπου παράγεται ηλεκτρική ενέργεια με τη χρήση ηλεκτρονίων που λαμβάνονται από την αναερόβια οξείδωση ενός υποστρώματος. Όπως φαίνεται στην εικόνα 3, αυτές αποτελούνται από άνοδο και κάθοδο χωρισμένες από μια μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων και ηλεκτρονίων (Proton Exchange Membrane, PEM). Η οξείδωση εξελίσσεται στην άνοδο, όπου απελευθερώνονται πρωτόνια, ηλεκτρόνια και διοξείδιο του άνθρακα. Τα πρωτόνια περνούν από το θάλαμο της ανόδου στο θάλαμο της καθόδου μέσω της PEM, ενώ τα ηλεκτρόνια μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Η προσανατολισμένη μετακίνηση των ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο συνιστά κίνηση φορτισμένων σωματιδίων και άρα ηλεκτρικό ρεύμα [8].



Εικόνα 12: Λειτουργία μιας τυπικής Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου [9]

Η οξείδωση του υποστρώματος εκτελείται από ηλεκτροπαραγωγούς μικροοργανισμούς, δηλαδή αυτούς που εξασφαλίζουν ενέργεια μέσω αντιδράσεων που περιλαμβάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα δότη σε ένα δέκτη, όσο

μεγαλύτερη η διαφορά δυναμικού των οποίων τόσο περισσότερη ενέργεια κερδίζουν οι μικροοργανισμοί. Στις ΜΚΚ η οξείδωση εκτελείται από αναερόβιους μικροοργανισμούς, οι οποίοι προσκολλώνται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου σχηματίζοντας εκεί βιοφίλμ. Η ιδιαιτερότητα των βακτηρίων που χρησιμοποιούνται, και η οποία καθιστά εφικτή την όλη διαδικασία, είναι πως μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια σε δέκτη εξωτερικά των κυττάρων τους. Η μεταφορά μπορεί να συμβεί όχι απευθείας, αλλά μέσω του ηλεκτροδίου στο οποίο είναι προσκολλημένα, μέσω του οποίου αυτά ρέουν στην κάθοδο, όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή του δέκτη. Παράλληλα, τα πρωτόνια που παράγονται από την οξείδωση περνούν στην κάθοδο μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής, όπου και αντιδρούν με το δέκτη ηλεκτρονίων προς παραγωγή κάποιου προϊόντος. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά η αντίδραση των πρωτονίων σε περίπτωση που ο δέκτης είναι το οξυγόνο, καθώς και μερικές αντιδράσεις οξείδωσης ενδεικτικών ουσιών [8]:



Εικόνα 13: Ενδεικτικές αντιδράσεις οξείδωσης υποστρωμάτων [10]

1.1.2 Μικροοργανισμοί στις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου

Η λειτουργία των ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών είναι κεντρικής φύσεως για τη λειτουργία των κυψελίδων. Οι μικροοργανισμοί αυτοί, ως μέρος της διεργασίας του μεταβολισμού τους, μεταφέρουν ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων (χαμηλότερο δυναμικό) σε ένα δέκτη ηλεκτρονίων (υψηλότερο δυναμικό). Οι βασικές μεταβολικές τους οδοί είναι η ζύμωση, κατά την οποία ως αποδέκτες ηλεκτρονίων χρησιμοποιούνται μόρια του οργανικού υποστρώματος, και η αναπνοή, κατά την οποία χρησιμοποιούνται μόρια μη προερχόμενα από το υπόστρωμα. Πολλοί πιθανοί αποδέκτες έχουν ανακαλυφθεί, ενώ η έρευνα συνεχίζεται και για νέους, διότι κάθε αποδέκτης ηλεκτρονίων που ανακαλύπτεται δημιουργεί προοπτικές για νέες

εφαρμογές της εν λόγω τεχνολογίας, ενώ και η παραγωγή ενέργειας διαφέρει ανάλογα με τη διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε δότη και δέκτη ηλεκτρονίων [11].

Type of substrate	Type of cathodic electron acceptor	Maximum power density	References
Acetate	Hg ²⁺	433.1 mW/m ²	Wang et al., 2011
Potassium acetate	Ferric iron	0.86 W/m ²	Heijne et al., 2006
Potassium acetate	Ferric iron	1.2 W/m ²	Heijne et al., 2007
Glucose	Biologically mineralized manganese-oxides	126.7 ± 31.5 mW/m ²	Rhoads et al., 2005
Glucose	permanganate	115.60 mW/m ²	You et al., 2006
Glucose	hexachnoferrate	25.62 mW/m ²	You et al., 2006
Glucose and sodium acetate	FePO ₄	-	Fischer et al., 2011
Acetate	Potassium persulfate	83.9 mW/m ²	Li J. et al., 2009
Acetate	Potassium ferricyanide	166.7 mW/m ²	Li J. et al., 2009
Domestic wastewater	Nitrate	9.7 mW/m ²	Lefebvre et al., 2008
Sodium acetate	Nitrate	-	Lefebvre et al., 2008
Domestic wastewater	Nitrate	117.7 mW/m ²	Fang et al., 2011
Sodium acetate	Nitrate	8.15 ± 0.02 W/m ³	Virdis et al., 2010
Glucose	Ammonium	14 W/m ³	Xie et al., 2011
Glucose	Nitrate	7.2 W/m ³	Xie et al., 2011
Acetate	Nitrate	34.6 ± 1.1 W/m ³	Virdis et al., 2008
Glucose	Cu(II) sulfate	314 mW/m ³	Tao et al., 2011a
Sodium acetate	Cr(VI)	1,800 mW/m ²	Li et al., 2008
Acetate	Cr(VI)	-	Li Y. et al., 2009
Acetate	Cr(VI)	150 mW/m ²	Wang et al., 2008
Acetic acid	Triiodide (I ₃)	484.0 mW/m ²	Li J. et al., 2010
Glucose	H ₂ O ₂	22 mW/m ²	Tartakovsky and Guiot, 2006
Fatty acids and alcohols	CO ₂	-	Villano et al., 2010
Sodium acetate	CO ₂	750 mW/m ²	Cao et al., 2009
Acetate	ClO ₄	-	Butler et al., 2010
Sulfide and glucose	Vanadium (V)	572.4 ± 18.2 mW/m ²	Zhang B. et al., 2009
Glucose	Vanadium (V)	614.1 mW/m ²	Zhang et al., 2010
Acetate	Uranium (IV)	10 mW/m ²	Williams et al., 2010
Externally supplied voltage	Chlorinated aliphatic hydrocarbons	-	Aulenta et al., 2009
Acetate/Externally supplied voltage	2-chlorophenol	-	Strycharz et al., 2010

Εικόνα 14: Αποδέκτες ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται τυπικά στις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου [12]

Τα χρησιμοποιούμενα βακτήρια, με σκοπό να μεγιστοποιήσουν την ενέργεια την οποία κερδίζουν, επιλέγουν τον αποδέκτη ηλεκτρονίων με το μεγαλύτερο δυναμικό ανάμεσα σε αυτούς που είναι διαθέσιμοι στο διάλυμα. Υπάρχει όμως περίπτωση οι διαλυμένοι αποδέκτες ηλεκτρονίων να εξαντληθούν. Στην περίπτωση αυτή, τα βακτήρια είτε θα χρησιμοποιήσουν τη μεταβολική οδό της ζύμωσης είτε θα επιλέξουν κάποιο μη διαλυτό αποδέκτη, οπότε και θα μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια εκτός του κυττάρου. Στην περίπτωση των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου, το ηλεκτρόδιο της ανόδου δρα ως ο μη διαλυτός αποδέκτης, με αποτέλεσμα την προαναφερθείσα διαδικασία. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων συμβαίνει με μια διεργασία γνωστή ως εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων, η οποία συμβαίνει με δύο πιθανούς τρόπους, ως έμμεση ή άμεση μεταφορά [8].

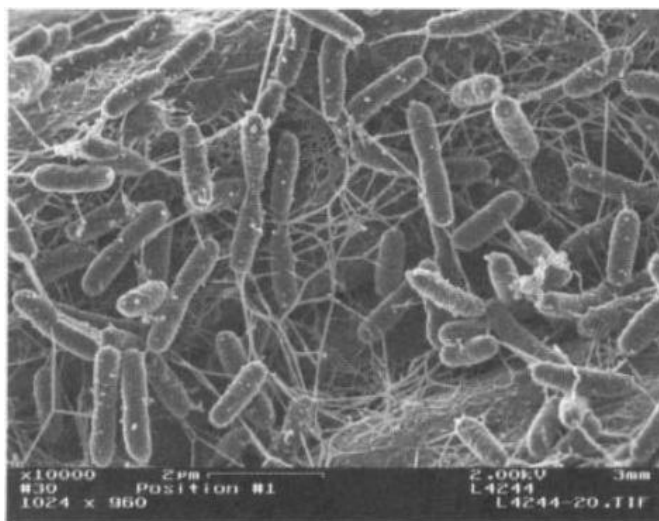
1.1.2.1 Έμμεση μεταφορά

Για να επιτευχθεί η έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων απαιτείται κάποιο μόριο το οποίο θα μεταφέρει τα ηλεκτρόνια στο μη διαλυτό δέκτη, το οποίο καλείται

διαμεσολαβητής. Ως διαμεσολαβητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόρια εξωτερικά του κυττάρου, τα οποία είτε ανάγονται είτε οξειδώνονται στο κύτταρο και στη συνέχεια, διαλυτά καθώς είναι στο διάλυμα που περιβάλλει το κύτταρο, διαχέονται προς τον αποδέκτη. Υπάρχει όμως και η περίπτωση να χρησιμοποιούνται ενδογενείς διαμεσολαβητές, δηλαδή μόρια που παράγονται από το ίδιο το κύτταρο και βοηθούν τα ηλεκτρόνια να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη. Ακόμη, είναι δυνατό να χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά ένζυμα οξειδαναγωγής, ακινητοποιημένα στην επιφάνεια του κυττάρου, τα οποία φέρνουν σε επαφή το κύτταρο με τον αδιάλυτο αποδέκτη [8].

1.1.2.2 Άμεση μεταφορά

Η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων στον αδιάλυτο αποδέκτη λαμβάνει χώρα μέσω ενζύμων δεσμευμένων στην κυτταρική μεμβράνη (π.χ. κυτοχρώματα) ή μέσω αγώγιμων τριχοειδών διόδων, τα οποία λειτουργούν ως «καλώδια» που συνδέουν τα κύτταρα των μικροοργανισμών με το ηλεκτρόδιο. Παρακάτω παρουσιάζονται παραδειγματικά οι αγώγιμοι δίοδοι που σχημάτισαν τα βακτήρια του γένους *Shewanella oneidensis* MR-1 για να συνδεθούν με την επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου [8].



Εικόνα 15: *Shewanella oneidensis* MR-1 [9]

Παρατηρείται πως οι αγώγιμες δίοδοι δεν αποκλείουν τη δυνατότητα άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα βακτήρια στο ηλεκτρόδιο, καθότι παρατηρούνται προεξοχές στην επιφάνειά τους που δεν είναι αγώγιμες δίοδοι, αλλά εικάζεται ότι είναι αγώγιμα σημεία επαφής βακτηρίων – ηλεκτροδίου. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις βακτηρίων που επιτυγχάνουν άμεση μεταφορά των ηλεκτρονίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο:

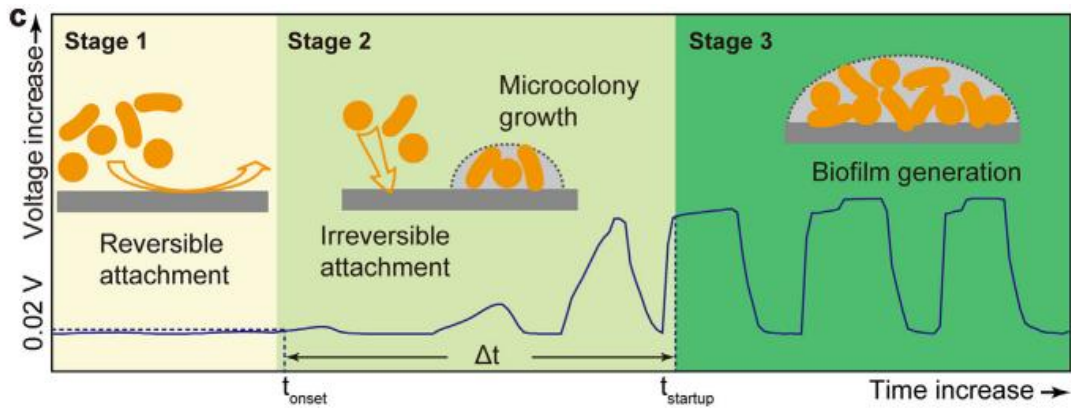
Year	Microorganism	Comment
1999	<i>Shewanella putrefaciens</i> IR-1 (REF. 30)	Direct proof of electrical current generation in an MFC by a dissimilatory metal-reducing bacterium (Gammaproteobacteria)
2001	<i>Clostridium butyricum</i> EG3	First Gram-positive bacterium shown to produce electrical current in an MFC (phylum Firmicutes)
2002	<i>Desulfuromonas acetoxidans</i> ⁵¹	Identified in a sediment MFC community and shown to produce power (Deltaproteobacteria)
	<i>Geobacter metallireducens</i> ⁵¹	Shown to generate electricity in a poised potential system (Deltaproteobacteria)
2003	<i>Geobacter sulfurreducens</i> ⁴⁰	Generated current without poised electrode (Deltaproteobacteria)
	<i>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> ³⁸	Psychrotolerant (Deltaproteobacteria)
	<i>Geothrix fermentans</i>	Produced an unidentified mediator (phylum Acidobacteria)
2006	<i>Shewanella oneidensis</i> DSP10 (REF. 33)	Achieved a high power density (2 W per m 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. 37)	Produced high power densities of 2.72 W per m ² compared with an acclimated waste-water inoculum (1.74 W per m ²) (Alphaproteobacteria)
	<i>Ochrobactrum anthropi</i> YZ-1 (REF. 11)	An opportunistic pathogen, such as <i>P. aeruginosa</i> (Alphaproteobacteria)
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ⁵⁶	Reduced sulphate when growing on lactate; resazurin in the medium was not thought to be a factor in power production (Deltaproteobacteria)
	<i>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 [†] (REF. 58)	The first time this species produced current without a mediator (Gammaproteobacteria)
	<i>Thermicola</i> sp. strain JR ⁵⁹	Phylum Firmicutes
	<i>Pichia anomala</i> [‡] (REF. 5)	Current generation by a yeast (kingdom Fungi).

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

Εικόνα 16: Μικροοργανισμοί που μεταφέρουν ηλεκτρόνια άμεσα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου [9]

1.1.2.3 Εγκλιματισμός

Για τη βέλτιστη λειτουργία των μεταβολικών διεργασιών τους, οι μικροοργανισμοί τείνουν να σχηματίζουν βιοφίλμ στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου, εξασφαλίζοντας έτσι σταθερή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ο σχηματισμός αυτός του βιοφίλμ, και επιπροσθέτως η προσαρμογή των μικροοργανισμών στο περιβάλλον της κυψελίδας, ονομάζεται εγκλιματισμός. Η δημιουργία του βιοφίλμ εξαρτάται από πληθώρα παραγόντων, όπως η θερμοκρασία, το υλικό του ηλεκτροδίου, η σύσταση του δότη ηλεκτρονίων. Γενικότερα για την ολοκλήρωση του εγκλιματισμού απαιτείται αρκετός χρόνος, τυπικά μία έως δύο εβδομάδες σε εργαστηριακή κλίμακα και περισσότερο από δύο μήνες σε βιομηχανική [13].



Εικόνα 17: Σχηματισμός βιοφίλμ [13]

Μέθοδοι επιτάγχυσης της διαδικασίας έχουν μελετηθεί, είτε με βελτιστοποίηση των συνθηκών ώστε να ευνοείται ο ταχύτερος σχηματισμός βιοφίλμ, είτε με πρότερο εγκλιματισμό των μικροοργανισμών σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές της κυψελίδας, είτε ακόμη και με μεταφορά μέρους του βιοφίλμ που έχει αναπτυχθεί σε ήδη υπάρχουσα κυψελίδα. Ενδεικτικά, μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Zhanga et al. (2019) πέτυχε τη μείωση του χρόνου εγκλιματισμού από 117 σε 43 ώρες με πρότερο εγκλιματισμό των μικροοργανισμών σε ιδανικές συνθήκες για διάστημα δύο εβδομάδων [13].

1.1.3 Θερμοδυναμική των MKK

Για να επιτευχθεί η παραγωγή ενέργειας από τις MKK, είναι απαραίτητο η διεργασία να ευνοείται θερμοδυναμικά. Για την αξιολόγηση της διεργασίας θα χρησιμοποιηθεί ως μέτρο η ηλεκτρεγερτική δύναμη της κυψελίδας (HEΔ), $E_{HE\Delta}$ (V). Η HEΔ ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου και σχετίζεται με το έργο W (J) που παράγεται από την κυψελίδα με την παρακάτω σχέση [8]:

$$W = E_{HE\Delta} Q = -\Delta G_r \quad (2)$$

όπου:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln(\Pi) \quad (3)$$

$$Q = n F \quad (4)$$

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

$$\Pi = \frac{[\text{προϊόντα}]^p}{[\text{αντιδρώντα}]^r} \quad (5)$$

Με συνδυασμό των προηγούμενων σχέσεων προκύπτει:

$$E_{\text{HE}\Delta} = \frac{-\Delta G_r}{nF} \quad (6)$$

Για πρότυπες συνθήκες ($\Pi = 1$) προκύπτει το πρότυπο ηλεκτροχημικό δυναμικό:

$$E_{\text{HE}\Delta}^0 = \frac{-\Delta G_r^0}{nF} \quad (7)$$

Και τελικά:

$$E_{\text{HE}\Delta} = E_{\text{HE}\Delta}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \quad (8)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση Nerst. Στην πραγματικότητα, αυτή ορίζει το ανώτερο όριο του δυναμικού της κυψελίδας, το οποίο είναι πάντοτε μικρότερο λόγω ηλεκτροχημικών απωλειών.

Για την επίλυση της εξίσωσης χρησιμοποιούνται τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είτε στο ανοδικό είτε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εκφρασμένα ως αντιδράσεις αναγωγής ιόντων και ορισμένα ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το κανονικό (ή πρότυπο) ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), είναι εκείνο για το οποίο, σε πρότυπες συνθήκες ($T=298.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$, $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$) η τιμή του δυναμικού του είναι ίση με το μηδέν.

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

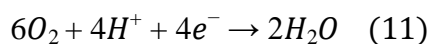
Ως παράδειγμα θα παρασταθεί εδώ η διαδικασία υπολογισμού του θεωρητικού δυναμικού της κυψελίδας όταν χρησιμοποιείται η γλυκόζη ως υπόστρωμα και το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. Η ημιαντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης στην άνοδο από τα βακτήρια είναι η εξής:



Η εξίσωση Nernst για την άνοδο:

$$E_{\text{αν}} = E_{\text{αν}}^0 - \frac{RT}{24F} \ln\left(\frac{[\text{CO}_2]^6 [\text{H}^+]^{24}}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}\right) \quad (10)$$

Η ημιαντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο είναι η ακόλουθη:



Η εξίσωση Nernst που προκύπτει εκφράζεται ως:

$$E_{\text{καθ}} = E_{\text{καθ}}^0 - \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{1}{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}\right) \quad (12)$$

Το θεωρητικό δυναμικό της κυψελίδας ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ καθόδου και ανόδου:

$$E_{HE\Delta} = E_{καθ} - E_{αν} \quad (13)$$

1.1.4 Ηλεκτροχημικές Απώλειες

Όπως προαναφέρθηκε, από την εξίσωση Nerst υπολογίζεται όχι το προαγματικό, αλλά το ανώτερο πιθανό δυναμικό της κυψελίδας. Αυτό συμβαίνει διότι σε μη ιδανικές, πραγματικές συνθήκες υπάρχουν διαφόρων ειδών εσωτερικές απώλειες που απομακρύνουν τις τιμές από αυτές της ιδανικής λειτουργίας. Αν αυτές ήταν αμελητέες, τότε το δυναμικό της κυψελίδας θα ισούταν με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος OCP (Open Circuit Potential), δηλαδή το δυναμικό του κυκλώματος όταν αυτό δε διαρρέεται από ρεύμα. Οι απώλειες αυτές οφείλονται στα λεγόμενα «εσωτερικά ρεύματα», τα οποία προκύπτουν από παρασιτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της κυψελίδας, κυρίως λόγω φαινομένων διάχυσης του αποδέκτη ηλεκτρονίων στην άνοδο ή του υποστρώματος στην κάθοδο [8, 14].

Για τον υπολογισμό της διαφοράς μεταξύ της θεωρητικής τιμής του δυναμικού και της πραγματικής έχει οριστεί ένα μέγεθος το οποίο αποκαλείται υπέρταση της κυψελίδας και υπολογίζεται ως εξής:

$$\eta = E_{HE\Delta} - U_{cell} \quad (14)$$

Η υπέρταση μπορεί να αναλυθεί στις κύριες συνιστώσες από τις οποίες απαρτίζεται και να υπολογιστεί μέσω αυτών. Έτσι, λοιπόν, ορίζεται ως το άθροισμα της αναπτυσσόμενης υπέρτασης στην άνοδο ($\Sigma\eta_{αν}$) και στην κάθοδο ($\Sigma\eta_{καθ}$) και της ωμικής υπέρτασης $\eta_{ohm} = IR_{\Omega}$, η οποία αντιστοιχεί στο άθροισμα των ωμικών απωλειών που υφίσταται το ηλεκτρικό ρεύμα (I) κατά τη διέλευσή του μέσω της ωμικής αντίστασης του συστήματος (R_{Ω}):

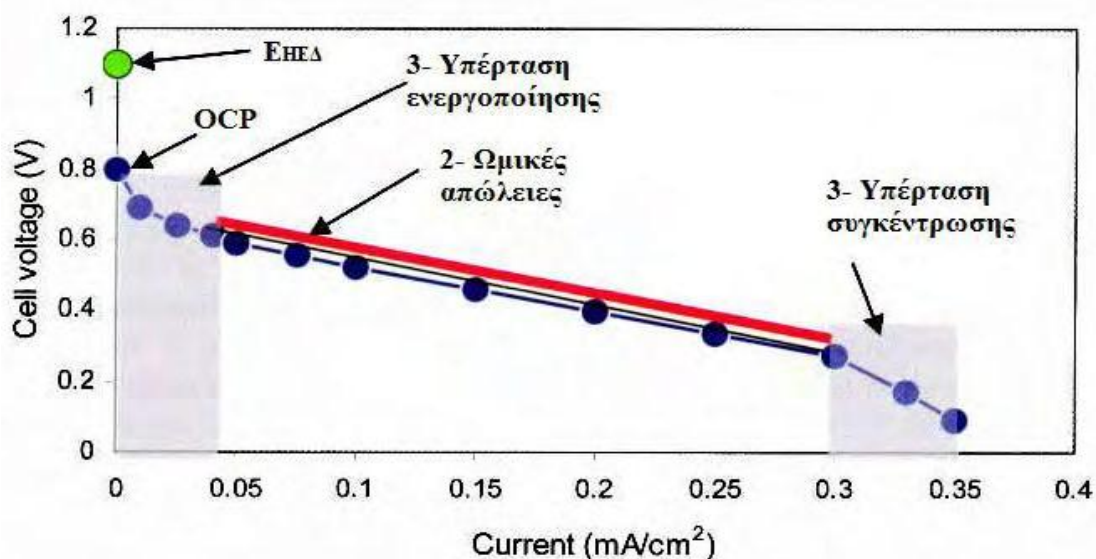
$$\eta = \Sigma\eta_{αν} + \Sigma\eta_{καθ} + \eta_{ohm} \quad (15)$$

Σε χαμηλές τιμές ρεύματος, η υπέρταση οφείλεται κυρίως στην ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται από τα αντιδρώντα προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση οξειδοαναγωγής. Φαινόμενα που περιλαμβάνουν ρόφηση ή εκρόφηση αυτών, ή τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των μικροοργανισμών στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, αυξάνουν την υπέρταση ενεργοποίησης. Στην περίπτωση αυτή, η μείωση της υπέρτασης επιτυγχάνεται με χρήση δραστικότερων καταλυτών ή με την αύξηση της φόρτισης αυτών στα ηλεκτρόδια. Εναλλακτικά μπορεί να γίνει με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων, μέσω αύξησης της τραχύτητας αυτών ή με χρήση τρισδιάστατων υλικών (π.χ. κόκκων γραφίτη).

Σε μεσαίες τιμές ρεύματος η υπέρταση οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αντίσταση μεταφοράς των ιόντων (πρωτονίων) μέσω του ηλεκτρολύτη και της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, και στην αντίσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων τόσο στα ηλεκτρόδια όσο και στα σημεία σύνδεσης του κυκλώματος. Η μείωση των απωλειών γίνεται με τη χρήση ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων μεγαλύτερης ιοντικής ισχύος (και επομένως και αγωγιμότητας), τη χρήση συστήματος ανταλλαγής πρωτονίων με χαμηλότερες αντιστάσεις, την ελάττωση της απόστασης των ηλεκτροδίων ή τη βελτιστοποίηση της αναλογίας μεγεθών ηλεκτρονίων-μεμβράνης, ενώ είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν και συλλέκτες ρεύματος [8].

Τέλος, σε υψηλές τιμές ρεύματος, η υπέρταση κυρίως προκαλείται λόγω μειωμένης ροής των αντιδρώντων προς το ανοδικό ηλεκτρόδιο ή των προϊόντων προς το καθοδικό (υπέρταση συγκέντρωσης), με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Το φαινόμενο αυτό αντιμετωπίζεται με την ανάδευση των διαλυμάτων και την αύξηση της πυκνότητας ή της αγωγιμότητας του βιοφίλμ, και επομένως τη διευκόλυνση της μεταφοράς μάζας εντός αυτού.

Η συνολική υπέρταση στο εσωτερικό της κυψελίδας οπτικοποιείται μέσω της καμπύλης πόλωσης, δηλαδή της παράστασης του δυναμικού του κελιού συναρτήσει της έντασης ή της πυκνότητας του ρεύματος, με κανονικοποίηση της έντασης ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ή του όγκου του ανοδικού διαλύματος.



Εικόνα 18: Τυπική καμπύλη πόλωσης [8]

Από την κλίση της καμπύλης αυτής, παράδειγμα της οποίας παρατίθεται παραπάνω, είναι δυνατό να υπολογιστεί η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας. Η εξάρτηση της έντασης του ρεύματος από το δυναμικό ορίζεται ως εξής:

$$U_{\text{cell}} = \text{OCP} - R_{\text{int}} I \quad (16)$$

όπου το γινόμενο $R_{int}I$ αντιπροσωπεύει το σύνολο των απωλειών λόγω εσωτερικής αντίστασης στην κυψελίδα.

Επιπροσθέτως, από την καμπύλη πόλωσης μπορεί να προσδιοριστεί η συμμετοχή των διαφορετικών ειδών υπερτάσεων στη λειτουργία της κυψελίδας, ενώ μπορεί να προσδιοριστεί και η καμπύλη ισχύος, με βάση την εξίσωση:

$$P = U_{cell} I \quad (17)$$

Με τα δεδομένα αυτά γνωστά, είναι εφικτός ο υπολογισμός της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας και με έναν ακόμη τρόπο, βασισμένο στη μέθοδο κορυφής της πυκνότητας ισχύος (Νόμος Jacobi), σύμφωνα με την οποία η παραγωγή ισχύος μεγιστοποιείται όταν η R_{int} είναι ίση με την εξωτερική αντίσταση της κυψελίδας (R_{ext}).

Με τη θεώρηση σύνδεσης σε σειρά για τις προαναφερθείσες αντιστάσεις, ισχύει:

$$R_t = R_{int} + R_{ext} \quad (18)$$

Η ισχύς θα υπολογιστεί από την προηγούμενη εξίσωση και το νόμο του Ohm ($U_{cell} = R_t I$):

$$P = \frac{U_{cell}^2}{R_t} \quad (19)$$

Και η μέγιστη δυνατή παραγωγή ισχύος:

$$P_{max, \text{δυν.}} = \frac{OCP^2}{R_t} \quad (20)$$

Όμως ισχύει ότι η μέγιστη παραγωγή ισχύος της κυψελίδας προκύπτει από τη σχέση:

$$P_{max} = \frac{OCP^2}{R_t} \frac{R_{ext}}{R_t} = \frac{OCP^2 R_{ext}}{R_t^2} \quad (21)$$

Από την εξίσωση αυτή είναι φανερό ότι η μέγιστη παραγωγή ισχύος της κυψελίδας εμφανίζεται όταν η R_{int} είναι ίση με την R_{ext} . Επομένως η R_{int} είναι δυνατό να υπολογιστεί εξισώνοντάς την με την R_{ext} στο μέγιστο σημείο της καμπύλης ισχύος (Νόμος Jacobi).

Πέρα από τις προαναφερθείσες, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι, οι οποίες μάλιστα έχουν τη δυνατότητα να προσδώσουν ακριβή ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό στις κυψελίδες. Μερικές από αυτές είναι η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (electrochemical impedance spectrometry - EIS), η μέθοδος διακοπής ρεύματος (current interrupt method) και η κυκλική βολταμετρία (cyclic voltammetry).

1.1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία των MFC

Η παραγωγή ενέργειας και η κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, οι οποίοι επομένως είναι αναγκαίο να ταυτοποιηθούν και να ρυθμιστούν κατάλληλα ώστε να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία της κυψελίδας. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν οι κυριότεροι:

1.1.5.1 Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι ο λόγος του όγκου του αντιδραστήρα προς τη ροή του υγρού που τροφοδοτείται σε αυτόν και αντιπροσωπεύει το χρόνο που το υγρό παμάνει στο εσωτερικό του αντιδραστήρα [15]. Έρευνες έχουν αναδείξει τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) ως μία από τις βασικές παραμέτρους που επηρεάζουν τη λειτουργία των MKK, καθώς επηρεάζει διάφορες παραμέτρους, όπως η πρόσβαση των μικροοργανισμών στο φρέσκο υπόστρωμα. Για τον υπολογισμό της μέγιστης τιμής του ανά περίπτωση προτείνεται η χρήση υπολογιστικής ρευστομηχανικής, ενός πεδίου που χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την ανάλυση βιολογικών συστημάτων όταν υφίσταται η ροή ως παράμετρος [16].

1.1.5.2 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει τη λειτουργία των MKK σε μεγάλο βαθμό, καθώς επηρεάζει πλήθος παραμέτρων, όπως την κινητική του συστήματος, τη μεταφορά μάζας εντός της κυψελίδας, τις θερμοδυναμικές παραμέτρους της διεργασίας και το είδος των μικροοργανισμών που επικρατεί, καθώς και τη λειτουργία αυτών. Μελέτες δείχνουν πως η απόδοση βελτιστοποιείται σε θερμοκρασίες 30-45°C, καθώς στην περιοχή αυτή οι μικροοργανισμοί παρουσιάζουν τη μέγιστη καταλυτική ικανότητα [17].

1.1.5.3 pH

Το pH στο εσωτερικό της κυψελίδας λαμβάνει τιμές γύρω στο 6-9, ενώ έρευνες δείχνουν ότι οι τιμές που μεγιστοποιούν την απόδοση είναι πιο κοντά στο 7. Αυτό συμβαίνει διότι οι τιμές αυτές είναι καταλληλότερες για την επιβίωση και το μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Το pH διατηρείται στις τιμές αυτές μέσω

ρυθμιστικού διαλύματος, το οποίο εξουδετερώνει την επίδραση σε αυτό των μεταβολικών προϊόντων των μικροοργανισμών [17, 18, 19, 20].

1.1.5.4 Δέκτης Ηλεκτρονίων

Ο τελικός αποδέκτης των ηλεκτρονίων, ή, πιο συγκεκριμένα, η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη, είναι από τους κύριους παράγοντες που καθορίζουν την ενέργεια που παράγεται σε μια ΜΚΚ. Ο πιο συνηθισμένος αποδέκτης ηλεκτρονίων και αυτός που χρησιμοποιείται στις περισσότερες εφαρμογές είναι το οξυγόνο, ωστόσο η έρευνα για νέους πιθανούς αποδέκτες που θα χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές εφαρμογές συνεχίζεται [21].

1.1.5.5 Αγωγιμότητα

Η αύξηση της αγωγιμότητας των διαλυμάτων του ανολύτη και του καθολύτη οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης των ΜΚΚ, με όριο το σημείο στο οποίο δυσχεραίνει τη λειτουργία ή και την επιβίωση των μικροοργανισμών. Αυτό συμβαίνει διότι η αύξηση της αγωγιμότητας, συνήθως με την προσθήκη αλάτων, μειώνει την ωμική αντίσταση του διαλύματος και άρα και την εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Z. Najafgholi, M. Rahimnejad και G. Najafpour, η μεταβολή της αγωγιμότητας έγινε σε στάδια από 1,037 mS/cm σε 44 mS/cm και το αποτέλεσμα της μεταβολής αυτής ήταν η μείωση της εσωτερικής αντίστασης από 490 σε 130 Ω και η αύξηση της παραγόμενης ενέργειας από 4,93 σε 28,2 mW/m² [21].

1.1.5.6 Μικροοργανισμοί

Οι μικροοργανισμοί διαδραματίζουν το ρόλο του βιοκαταλύτη στις ΜΚΚ, όπου καταλύουν την αντίδραση οξειδωσης του δότη ηλεκτρονίων. Είναι αναμενόμενο πως διαφορετικά είδη «καταλύουν» την αντίδραση με διαφορετικό ρυθμό. Επομένως είναι σημαντικό να εντοπιστούν είδη μικροοργανισμών που να παρουσιάζουν όσο το δυνατό μεγαλύτερη ηλεκτροπαραγωγική ικανότητα. Ένα είδος που φαίνεται πως πληροί αυτήν την προδιαγραφή είναι ο *Geobacter sulfurreducens*. Ωστόσο συνήθως προτιμώνται μικτές καλλιέργειες (πάνω από ένα είδος μικροοργανισμών) διότι έχουν την ικανότητα να μεταβολίζουν πιο σύνθετα υποστρώματα, έχουν μεγαλύτερη προσαρμοστικότητα σε μεταβολές του περιβάλλοντος και μεγαλύτερη σταθερότητα. Οι μικροοργανισμοί που θα επιλεγθούν θα πρέπει να έχουν σχέσεις συνεργασίας και όχι ανταγωνιστικές, και εξαρτάται από τις συνθήκες που θα επιλεγθούν ποια αποικία θα αναπτυχθεί περισσότερο ή θα επικρατήσει, γεγονός που τελικά θα επηρεάσει και την παραγωγή ενέργειας της κυψελίδας [22].

Οι ηλεκτροπαραγωγοί μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε ομάδες ανάλογα με τις μεταβολικές οδούς τους, ώστε να διευκολύνεται η επιλογή αυτών για διαφορετικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα υπάρχουν αυτοί που χρησιμοποιούν ως αποδέκτη ηλεκτρονίων νιτρικά (*Pseudomonas*, *Ochrobactrum*), μέταλλα (*Geobacter*, *Shewanella*, *Geopsychrobacter*, *Geothrix*) ή θειικά (*Desulfuromonas*, *Desulfobulbus*). Ακόμη, έχουν παρατηρηθεί περιπτώσεις όπου μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για ζύμωση (*Clostridium*, *Escherichia Coli*) δρουν ως ηλεκτροπαραγωγοί [23].

2. Επιλογή των υλικών κατασκευής των ΜΚΚ

Η ορθή επιλογή των υλικών των ηλεκτροδίων είναι ήσσονος σημασίας στη βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας των ΜΚΚ. Διαφορετικά υλικά μπορεί να αυξάνουν την παραγωγή ενέργειας ή ηλεκτρικού φορτίου, αλλά να είναι πιο ακριβά, ή να δυσχεραίνουν την εφαρμογή της τεχνολογίας σε μεγαλύτερη κλίμακα. Τελικά αυτοί είναι και οι παράγοντες που απαιτείται να εξεταστούν κάθε φορά στην επιλογή των υλικών, και, μαζί με τον καθορισμό της γεωμετρίας της κυψελίδας, αποτελούν τις προκλήσεις που αντιμετωπίζει σήμερα η έρευνα όσον αφορά την υπό μελέτη τεχνολογία.

Τα κύρια μέρη των κελιών είναι τα εξής:

- Το ηλεκτρόδιο της ανόδου, όπου οξειδώνεται το οργανικό υπόστρωμα
- Το ηλεκτρόδιο της καθόδου, όπου συμβαίνει η αναγωγή του οξυγόνου
- Η διαχωριστική μεμβράνη (αν χρησιμοποιείται), η οποία ρυθμίζει τη μεταφορά μάζας μεταξύ των διαλυμάτων της ανόδου και της καθόδου

Η μελέτη της ανόδου έχει φτάσει στο ανώτατο επίπεδο εξέλιξης, όσον αφορά τα ως σήμερα διαθέσιμα υλικά, με τη χρήση ηλεκτροδίων ιών γραφίτη. Η επιλογή στην κάθοδο, πάλι, είναι πιο περίπλοκη, λόγω της ανάγκης παρουσίας καταλύτη για την κατάλυση της αντίδρασης του οξυγόνου, για την οποία είναι αποτελεσματικοί κυρίως καταλύτες πολύτιμων μετάλλων, φαίνεται ωστόσο πως είναι πιθανό να χρησιμοποιηθούν και μέταλλα μετάβασης ή άλλα, φθηνότερα υλικά. Όσον αφορά τις μεμβράνες, η επιλογή είναι αρκετά δυσκολότερη λόγω του κόστους των υλικών και της τάσης της να αυξάνει την εσωτερική αντίσταση. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, η διαχωριστική μεμβράνη δε θα αναλυθεί περαιτέρω, καθότι μελετώνται κυψελίδες ενός θαλάμου και επομένως η παρουσία αυτής δεν απαιτείται, διότι τα πορώδη υποστηρικτικά υλικά που επιλέχθηκαν για την κατασκευή των ηλεκτροδίων ρυθμίζουν τα ίδια τη ροή μάζας και ιόντων, επιτελώντας το ρόλο του διαχωριστή. Έτσι, επιτυγχάνεται όχι μόνο μείωση του κόστους κατασκευής, αλλά προλαμβάνεται και η οξίνιση της ανόδου και η αλκαλοποίηση της καθόδου. Ωστόσο, δεν εξασφαλίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό η αποφυγή της διάχυσης του οξυγόνου από την κάθοδο στην άνοδο, και έτσι ένα μέρος του υποστρώματος καταναλώνεται από αερόβιες διεργασίες, και επομένως μειώνεται η παραγωγή ενέργειας από το σύστημα.

2.1 Υλικά της ανόδου

Ένα υλικό, για να χρησιμοποιηθεί ως ανοδικό ηλεκτρόδιο, πρέπει να πληροί ορισμένες προδιαγραφές. Συγκεκριμένα, πρέπει να είναι μη διαβρωτικό, να έχει υψηλό πορώδες αλλά να μη φράσσεται εντελώς από τα βακτήρια, να είναι φθινό, να είναι εύκολο να προσαρμοστεί σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, να έχει υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλή αγωγιμότητα. Η τελευταία ιδιότητα είναι και η πιο σημαντική, καθότι τα ηλεκτρόνια, κατά τη ροή τους από το σημείο όπου παράγονται από τα βακτήρια μέχρι το σημείο όπου συλλέγονται, δεν πρέπει να συναντούν μεγάλη εσωτερική αντίσταση, διότι αν συμβαίνει αυτό είναι δυνατό να μειωθεί σημαντικά η παραγόμενη ισχύς. Επομένως απαιτούνται υψηλά αγωγή υλικά, η επιλογή των

οποίων όμως περιορίζεται και από τις υπόλοιπες απαιτήσεις. Τα μέταλλα είναι αναγκαίο να εξαιρεθούν, καθώς παρουσιάζουν υψηλή διαβρωτικότητα, ενώ υλικά που δεν έχουν καλή επαφή με τα βακτήρια, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, δεν επιτυγχάνουν καλή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Εν τέλει η πιο συχνή επιλογή είναι ο άνθρακας, ο οποίος χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρονίων σε διάφορες μορφές, όπως το χαρτί και οι τσόχες από άνθρακα (carbon paper και carbon cloth) ή ο δικτυωτός υαλώδης άνθρακας (reticulated vitreous carbon, RVC). Τέτοιου είδους υλικά πληρούν αρκετές από τις προδιαγραφές, παρουσιάζουν καλή ειδική αγωγιμότητα και είναι κατάλληλα για την ανάπτυξη των βακτηρίων. Το carbon paper, παρότι σχετικά άκαμπτο και εύθραυστο, μπορεί να συνδεθεί με σύρμα με τη χρήση εποξικής κόλλας, με την οποία καλύπτονται και όλες οι εκτεθειμένες επιφάνειες του σύρματος. Προτιμώνται σύρματα ανοξείδωτου χάλυβα ή τιτανίου, καθότι το σύρμα χαλκού τείνει να διαβρώνεται με την πάροδο του χρόνου, απελευθερώνοντας χαλκό στο διάλυμα της ανόδου (τοξικού για τα βακτήρια) ή προκαλώντας την αποκόλληση του ηλεκτροδίου από το σύρμα. Επίσης, χρησιμοποιείται και το carbon felt, το οποίο έχει υψηλότερο πορώδες και είναι πιο εύκαμπτο. Τα αφρολέξ άνθρακα, παρότι δε χρησιμοποιούνται συχνά, έχουν μελετηθεί ως προς τη χρήση τους στις MKK, διότι τείνουν να παρουσιάζουν ικανοποιητική αγωγιμότητα και μεγαλύτερο πάχος, διαθέτοντας μεγαλύτερη επιφάνεια για τη βακτηριακή ανάπτυξη, είναι όμως αρκετά εύθραυστα, χαρακτηριστικό που εμποδίζει τη χρήση τους σε πρακτικές εφαρμογές.

Μια άλλη μορφή του άνθρακα που χρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές είναι ο γραφίτης. Οι ράβδοι γραφίτη είναι αρκετά αγωγίμες, ενώ τα φύλλα γραφίτη είναι διαθέσιμα σε μια ποικιλία προδιαγραφών πάχους και η επίπεδη επιφάνειά τους αποτελεί εξαιρετικό περιβάλλον για την ανάπτυξη και ανάλυση βιοφίλμ, η αγωγιμότητά τους όμως είναι μικρότερη από του αφρολέξ. Οι κόκκοι γραφίτη είναι αγωγιμοί, αλλά απαιτείται καλή επαφή μεταξύ τους ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική αγωγιμότητα στη συνολική κλίνη, και λόγω του σχήματός τους και του πορώδους της κλίνης εφάπτονται σε κλάσμα μόνο της συνολικής επιφάνειάς τους. Τέλος, η μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής και το μεγαλύτερο πορώδες επιτυγχάνονται με τη χρήση ηλεκτροδίων ινών γραφίτη.

2.2 Υλικά της καθόδου

Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου υπάρχουν συνήθως τρεις φάσεις: στερεή (στερεός καταλύτης), υγρή (πρωτόνια) και αέρια (οξυγόνο). Ο καταλύτης πρέπει να βρίσκεται σε επαφή με την αγωγίμη επιφάνεια, αλλά και με το νερό και με την αέρια φάση, ώστε τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια σε όλες αυτές τις φάσεις να οδηγηθούν στο ίδιο σημείο. Το υλικό της καθόδου έχει μεγαλύτερη συμμετοχή στον υπολογισμό των ωμικών υπερτάσεων και επομένως υπάρχει περίπτωση να περιορίζει αρκετά την παραγωγή ισχύος. Γενικά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του όμοια υλικά με αυτά του ηλεκτροδίου της ανόδου, με πιο συνηθισμένα τα carbon paper και carbon cloth. Απαιτείται όμως και καταλύτης για την αναγωγή του οξυγόνου, ο οποίος προσκολλάται στο carbon paper ή το εκάστοτε ηλεκτρόδιο, και συχνά είναι αρκετά

ακριβός, με πιο διαδεδομένο την πλατίνα. Συνεπώς, για τη μείωση του κόστους κατασκευής, γίνονται προσπάθειες για αντικατάσταση του καταλύτη από φθηνότερα μέταλλα, ή με τη χρήση βακτηρίων ως καταλύτες.

Στις ΜΚΚ η αέρια φάση παραλείπεται, καθώς η αντίδραση που εξελίσσεται στην κυψελίδα είναι αναερόβια και επομένως η παρουσία οξυγόνου στο εσωτερικό της αντενδύκνεται.

3. Υποστρώματα

Όπως προαναφέρθηκε, στις ΜΚΚ τα βακτήρια καταναλώνουν το διαθέσιμο σε αυτά υπόστρωμα προς παραγωγή ενέργειας. Πολλές διεργασίες οδηγούν στην παραγωγή προϊόντος πλούσιου σε οργανικές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα από τους μικροοργανισμούς, είτε ως προϊόν της διεργασίας είτε και ως απόβλητο αυτής. Αυτό μπορεί να τροφοδοτηθεί σε μία ΜΚΚ, με σκοπό είτε την παραγωγή ενέργειας είτε τον καθαρισμό του από το οργανικό κλάσμα προτού αποβληθεί στο περιβάλλον. Ως υποστρώματα θα χρησιμοποιηθούν διάλυμα γλυκόζης, με αναλογίες που θα αναφερθούν παρακάτω, και τα διαλύματα εξόδου δύο διεργασιών, οι οποίες αποτελούν παραδείγματα αυτών που περιγράφηκαν παραπάνω.

3.1 Condensate

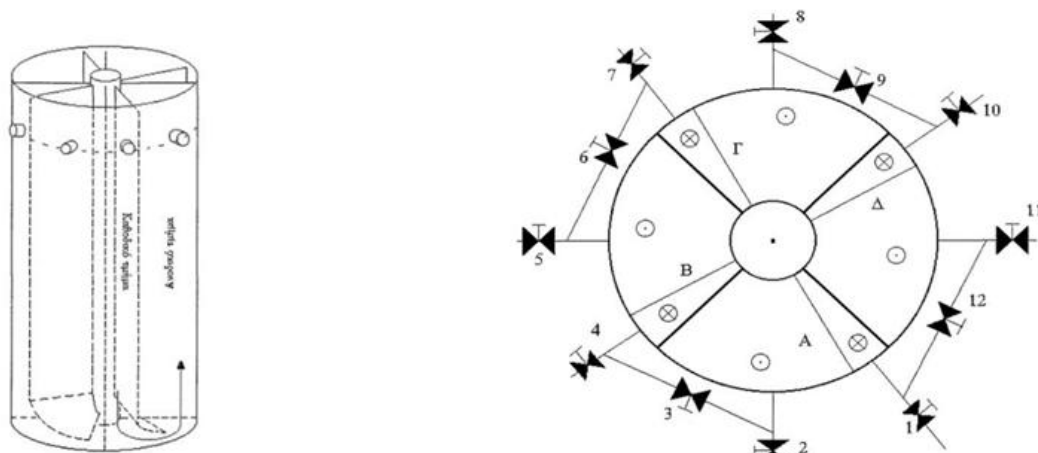
Η παραγωγή του αποβλήτου condensate ξεκινά στο Χαλάνδρι ως αποτέλεσμα του προγράμματος Waste4Think. Το Ευρωπαϊκό αυτό πρόγραμμα, το οποίο προωθείται από μια ομάδα οργανώσεων η οποία ηγείται από το Πανεπιστήμιο του Deustro και συγκεκριμένα από τη μονάδα της DeustroTech, έχει ως σκοπό τη βελτίωση της διαχείρισης των απορριμμάτων με εφαρμογή της διαδικασίας που ονομάζεται “Integrated Solid Waste Management” [25]. Η ιδέα αυτή προτάθηκε το 1962 από τον W.R. Lynn με σκοπό να ορίσει τη διαχείριση αποβλήτων ως ένα πρόβλημα που αποτελείται από έν πλήθος λειτουργιών και διεργασιών, οι οποίες όμως είναι αλληλένδετες. Μέσα στα επόμενα χρόνια εξελίχθηκε μέχρι που τελικά απέκτησε τον ορισμό «μια διαδικασία αλλαγής στην οποία η ιδέα της διαχείρισης αποβλήτων διευρύνεται ώστε τελικά να περιλαμβάνει τον αναγκαίο έλεγχο όλων των αέριων, υγρών και στερεών ροών μάζας στο ανθρώπινο περιβάλλον» από την Economic Commission for Europe το 1991. Στα πλαίσια του προγράμματος αυτού, μέσω μιας περίπλοκης διαδικασίας που περιλαμβάνει την κατασκευή ενός συστήματος συλλογής αποβλήτων με τη συμμετοχή των πολιτών, ένα σύστημα πληροφοριών στο εσωτερικό του δήμου και ανακάλυψης και αξιολόγησης ευκαιριών βελτιστοποίησης της διαδικασίας διαχείρισης των αποβλήτων, ζυμώσιμα οργανικά απόβλητα, κυρίως τροφικά, συλλέγονται και υφίστανται επεξεργασία [24]. Τελικό στάδιο της επεξεργασίας αυτής αποτελεί η ξήρανση.

Κατά τη διεργασία της ξήρανσης, το νερό που βρίσκεται παγιδευμένο σε στερεό υλικό (όπως τα υπολείμματα τροφίμων) απομακρύνεται σε μορφή υδρατμών μέσω θερμικών ή μηχανικών μέσων. Σε μη ιδανικές συνθήκες όμως σπάνια κατά τη διεργασία της ξήρανσης αποβάλλονται καθαροί υδρατμοί. Επομένως το συμπύκνωμα (condensate) των υδρατμών που απομακρύνονται από τα ζυμώσιμα οργανικά

απόβλητα περιέχει και άλλες ενώσεις. Στην πραγματικότητα αυτό είναι πλούσιο σε οργανικές ενώσεις και πτητικά λιπαρά οξέα, δεν περιέχει όμως καθόλου άζωτο. Επομένως είναι ιδανικό υπόστρωμα για τροφοδοσία στις MKK, όχι όμως για αναερόβια χώνευση υπό διαφορετικές συνθήκες.

3.2 Διάλυμα Εξόδου PABR

Ο Περιοδικός Αναερόβιος Χωνευτήρας Εναλλασσόμενης Καθοδικής και Ανοδικής Ροής (PABR) είναι ένας αντιδραστήρας εξαιρετικής ευελιξίας, καθώς παρουσιάζει τη δυνατότητα, με κατάλληλη μεταβολή των λειτουργικών του παραμέτρων, να λειτουργεί με οποιονδήποτε εκ των δύο ιδανικών τύπων ροής (εμβολική και πλήρους ανάμιξης) και όλους τους ενδιάμεσους αυτών. Αποτελείται από δύο ομόκεντρους κυλίνδρους, ο ενδιάμεσος χώρος των οποίων είναι μοιρασμένος σε διαμερίσματα με κατακόρυφα χωρίσματα. Το προς επεξεργασία απόβλητο κατέρχεται στο καθοδικό τμήμα του πρώτου διαμερίσματος και ανέρχεται στο ανοδικό τμήμα, και στη συνέχεια προωθείται στο επόμενο διαμέρισμα μέσω εξωτερικών σωληνώσεων, όπου ακολουθεί την ίδια πορεία. Όμως οποιοδήποτε διαμέρισμα μπορεί να δρα ως είσοδος ή έξοδος του αποβλήτου, και έτσι τα σημεία τροφοδοσίας και εκροής έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλονται κατά βούληση. Όταν η συχνότητα εναλλαγής είναι μηδενική, ο αντιδραστήρας συμπεριφέρεται ως εμβολικής ροής, ενώ όταν τείνει στο άπειρο συμπεριφέρεται ως πλήρους ανάμιξης [26].



Εικόνα 10: Εσωτερική απεικόνιση (αριστερά) και κάτοψη (δεξιά) αντιδραστήρα PABR [26].

Τα τεμαχισμένα τροφικά απορρίμματα αποτελούν απόβλητο που έχει τη δυνατότητα να εισέρχεται στον PABR και να υφίσταται αναερόβια χώνευση. Το υγρό που λαμβάνεται στην έξοδο του αντιδραστήρα διαθέτει οργανικό κλάσμα που μπορεί να καταναλωθεί από τα βακτήρια των MKK, και έτσι υπάρχει η δυνατότητα να τροφοδοτηθεί σε αυτές, ώστε το απόβλητο να καθαριστεί από το όποιο οργανικό κλάσμα έχει απομείνει, το οποίο καταναλώνεται προς παραγωγή ενέργειας.

4. Εφαρμογές των MKK

Οι MKK αποτελούν διατάξεις στις οποίες μικροοργανισμοί καταναλώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα και παράγουν δυναμικό και ηλεκτρική ενέργεια. Επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπου απαιτείται να αφαιρεθούν από διάλυμα οργανικές ουσίες, όπως στην επεξεργασία αποβλήτων, ή να παραχθεί ενέργεια, η οποία στη συνέχεια μπορεί να αποθηκευτεί ή να αξιοποιηθεί επιτόπου. Πέραν αυτών, έχουν ανακαλυφθεί και άλλες πιθανές χρήσεις τους, οι οποίες βασίζονται στην εφαρμογή δυναμικού, την ανίχνευση οργανικών ουσιών ή σε άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αυτής της σχετικά νέας αλλά πολλά υποσχόμενης τεχνολογίας.

4.1 Επεξεργασία αποβλήτων

Καθότι οι MKK έχουν τη δυνατότητα να μεταβολίσουν οργανικά υποστρώματα, κρίνονται κατάλληλες για την επεξεργασία πλήθους οργανικών αποβλήτων. Νέα είδη κυψελίδων, κατάλληλων για την επεξεργασία διαφορετικών ειδών αποβλήτων, κατασκευάζονται συνεχώς, με χαρακτηριστικά παραδείγματα απόβλητα από βιομηχανίες όπως αυτές της επεξεργασίας πατάτας, από μύλους κασάβας, μύλους ρυζιού, επεξεργασίας τροφίμων, χοιροστασιών, γαλακτοκομίας, ζυθοποιίας κ.ά. Άλλο ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι πετρελαιοβιομηχανίες, τα απόνερα των οποίων περιέχουν συχνά οργανικό κλάσμα που είναι δυνατό να μεταβολιστεί. Τα απόνερα των βιομηχανιών αυτών (produced water, PW) περιλαμβάνουν το νερό που χρησιμοποιείται σε πολλά μέρη του συστήματος απομόνωσης των υδρογονανθράκων και θεωρούνται το κύριο απόβλητο της βιομηχανίας αυτής, ενώ είναι ιδανικό υπόστρωμα για τη μελέτη των MKK λόγω του ότι μπορεί να περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις οργανικών αλλά και ιόντα που βοηθούν τις μεταβολικές διεργασίες των μικροοργανισμών. Αξίζει να σημειωθεί, τέλος, ότι η ενέργεια που παράγεται κατά το μεταβολισμό διαφόρων ειδών απόνερων σε πολλές περιπτώσεις είναι αρκετή για την τροφοδοσία του συστήματος επεξεργασίας τους, καθιστώντας έτσι το σύστημα ενεργειακά αυτόνομο [8, 9, 27].

4.2 Ηλεκτρική ενέργεια

Η παραγωγή ενέργειας στις MKK προκύπτει από τη μετατροπή της χημικής ενέργειας των οργανικών ενώσεων άμεσα σε ηλεκτρική, χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της θερμικής. Η παράκαμψη αυτού του σταδίου μειώνει τις απώλειες (εντροπικές και άλλες) και έχει ως αποτέλεσμα μετατροπή με αποδοτικότητα μεγαλύτερη του 70%. Σε διάφορες μελέτες έχουν παρατηρηθεί μετατροπές της τάξης του 80 % [31] και ακόμη και του 97% [32]. Ο ρυθμός ανάκτησης ηλεκτρονίων από τη βιομάζα είναι χαμηλός, επομένως συνήθως η παραγωγή ισχύος δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή. Ωστόσο υπάρχουν εφαρμογές όπου οι MKK μπορούν να αξιοποιηθούν ως συσκευές παροχής ενέργειας, κυρίως όπου δεν υπάρχουν μεγάλες απαιτήσεις ισχύος. Παραδείγματα αποτελούν η ηλεκτροδότηση συστημάτων ασύρματων αισθητήρων χαμηλής ισχύος, όπως οι μετεωρολογικοί αισθητήρες θερμοκρασίας σε απομακρυσμένες περιοχές, η ηλεκτροδότηση τοπικών χρηστών, αλλά και η τροφοδότηση ενέργειας σε συσκευές εμφυτευμένες στο ανθρώπινο σώμα, με εμφύτευση των MKK και αξιοποίηση των

θρεπτικών του ανθρώπινου σώματος ως υπόστρωμα. Πειράματα έχουν διεξαχθεί, όπου οι MKK χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές ενέργειας για ένα σύστημα αισθητήρων πλοίων στο Pearl Harbor [29] ή αυτόματων ρομπότ, των επονομαζόμενων Ecobots [33], ενώ πραγματοποιήθηκε και μία απόπειρα παραγωγής ενέργειας με χρήση του θαλασσινού νερού ως ηλεκτρολυτικού διαλύματος [30]. Τα πειράματα αυτά είχαν διάφορους βαθμούς επιτυχίας και η έρευνα στο συγκεκριμένο τομέα συνεχίζεται, με τις MKK να βρίσκουν όλο και περισσότερες πιθανές εφαρμογές [8, 28].

4.3 Βιοαισθητήρες

Οι αισθητήρες είναι διατάξεις που αποκρίνονται σε κάποια φυσική ή χημική διέγερση ή σε κάποια συγκεκριμένη κίνηση και αποδίδουν το αποτέλεσμα με τη μορφή ώσης. Δηλαδή, ένας αισθητήρας αναγνωρίζει ένα εξωτερικό σήμα και παράγει ένα εσωτερικό, μετρήσιμο σήμα ως απόκριση, ανάλογο του σήματος που ο ίδιος δέχτηκε. Οι βιοαισθητήρες, συγκεκριμένα, επιτελούν τη λειτουργία αυτή χρησιμοποιώντας κάποιο βιολογικό υλικό ως μόριο αναγνώρισης του σήματος.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των MKK τους δίνουν τη δυνατότητα να δρουν ως βιοαισθητήρες, συνήθως για τη μέτρηση μεγθών όπως το Βιολογικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD), το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD), το διαλυμένο οξυγόνο σε ένα διάλυμα (DO), τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), την τοξικότητα κ.ά. Το ιδιαίτερο πλεονέκτημά τους ως βιοαισθητήρες είναι πως μπορούν να λειτουργήσουν χωρίς εξωτερική πηγή ενέργειας ή μετατροπέα σήματος. Έτσι, λαμβάνουν χώρα μετρήσεις BOD ή COD με το οργανικό υλικό να δρα ως υπόστρωμα και το μετρούμενο μέγεθος να είναι το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα, τοξικότητας με γνωστή παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος να ελλατώνεται ως αποτέλεσμα της θανάτωσης των μικροοργανισμών κλπ [34].

4.4 Μικροβιακές Κυψελίδες Αφαλάτωσης

Η έλλειψη νερού που παρατηρείται παγκοσμίως έχει αυξήσει την ανάγκη για ανάπτυξη μεθόδων αφαλάτωσης, με σκοπό την αξιοποίηση κάθε διαθέσιμου υδατικού πόρου. Μία τέτοια μέθοδος είναι οι Μικροβιακές Κυψελίδες Αφαλάτωσης. Σε αυτές οι ηλεκτροπαραγωγοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούνται για την παραγωγή δυναμικού, το οποίο αφαιρεί τα ιόντα των διαλυμένων αλάτων οδηγώντας τα σε διαφορετικό διάλυμα μέσω μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων. Αν το οργανικό υπόστρωμα που θα τροφοδοτηθεί στις κυψελίδες είναι απόνερα, τότε αυτές μπορούν να επιτελέσουν τριπλό σκοπό: αφαλάτωση, παραγωγή ενέργειας και επεξεργασία αποβλήτων. Αξίζει να σημειωθεί πως η αφαλάτωση θεωρείται μια αρκετά ενεργοβόρος διεργασία, της οποίας όμως το ενεργειακό κόστος μπορεί να μειωθεί ή και να καλυφθεί εξ' ολοκλήρου από την παραγόμενη ενέργεια της κυψελίδας [35, 36, 37].

Γ. Πειραματικό Μέρος

1. Οργανολογία και Αναλυτικές Μέθοδοι

1.1 Μετρήσεις pH

Οι μετρήσεις pH πραγματοποιήθηκαν με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου βαθμονομημένου ηλεκτρονικού pH-μέτρου (WTW INOLAB PH720) σε ποσότητα δείγματος (περίπου 10 mL)..

1.2 Μετρήσεις Αγωγιμότητας

Οι μετρήσεις αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν με την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου βαθμονομημένου ηλεκτρονικού αγωγιμόμετρου (WTW INOLAB COND1) σε ποσότητα δείγματος (περίπου 10 mL).

1.3 Καταγραφή Δυναμικού

Η καταγραφή του δυναμικού των κυψελίδων πραγματοποιούταν με σύστημα ανάκτησης δεδομένων (KEYSIGHT 34972A LXI Data Acquisition / Data Logger Switch Unit) συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή, το οποίο μετρούσε και κατέγραφε το δυναμικό ανά διαστήματα 2 λεπτών. Από το δυναμικό υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές της ισχύος, οι οποίες στη συνέχεια ανάχθηκαν σε τιμές πυκνότητας ισχύος ανηγμένες ως προς την καθοδική επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

1.4 Μέτρηση Εξωτερικών Αντιστάσεων

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

1.5 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου

Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) σημαίνει μέτρηση του συνολικού οξυγόνου που απαιτείται για να οξειδωθούν οι οργανικές ενώσεις του δείγματος μιας ουσίας παρουσία ισχυρού οξειδωτικού μέσου. Αποτελεί ένα δείκτη του συνολικού οργανικού φορτίου που εμπεριέχεται σε μια ουσία, και ένας από τους κύριους σκοπούς της πειραματικής διαδικασίας είναι ο υπολογισμός της μείωσης του οργανικού φορτίου (αντίστοιχα, του COD) με το χρόνο. Θα χρησιμοποιηθεί ο τύπος:

$$\text{Απομ. ΧΑΟ (\%)} = \frac{\text{ΧΑΟ}_{\text{αρχή}} - \text{ΧΑΟ}_{\text{τέλος}}}{\text{ΧΑΟ}_{\text{αρχή}}} * 100\% \quad (24)$$

Όπου:

- $\text{ΧΑΟ}_{\text{αρχή}}$: το ΧΑΟ του διαλύματος στην αρχή του κύκλου.
- $\text{ΧΑΟ}_{\text{τέλος}}$ το ΧΑΟ του διαλύματος στο τέλος του κύκλου.

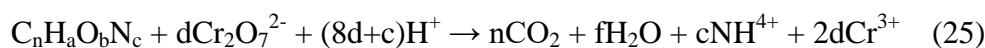
Για τον προσδιορισμό του COD κάθε δείγματος ακολουθήθηκε η διαδικασία που υποδεικνύεται στο εγχειρίδιο «Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater» (1976), και συγκεκριμένα η μέθοδος της κλειστής επαναρρόης με

φωτομέτρηση των παραγόμενων ιόντων Cr^{3+} στα 600 nm κατά την οξείδωση διηθήματος οργανικού δείγματος (5220D) [38].

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν έχουν ως εξής:

- Αντιδραστήριο χώνευσης (διχρωμικό κάλιο): 10,216 gr $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, αφού υποστούν ξήρανση στους 103°C , προστίθενται σε 500 mL απιονισμένο νερό, 167 mL πυκνό H_2SO_4 και 33,3 gr HgSO_4 . Το διάλυμα αναμιγνύεται, αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και αραιώνεται με απιονισμένο νερό ως συνολικής ποσότητας 1 L.
- Καταλύτης θειικού οξέος: Ag_2SO_4 προστίθεται σε πυκνό H_2SO_4 (σε αναλογία 5,5 gr Ag_2SO_4 ανά kg H_2SO_4) και αφήνεται μία ως δύο ημέρες για να διαλυθεί.

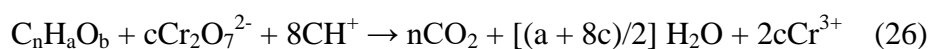
2,8 mL καταλύτη θειικού οξέος και 1,2 mL διαλύματος διχρωμικού καλίου τοποθετούνται σε δοκιμαστικό σωλήνα, με προσοχή να μην αναμιχθούν καθόλου αλλά να δημιουργήσουν δύο φάσεις. Στη συνέχεια τοποθετούνται 2 mL διηθημένου δείγματος, σε δύο σωλήνες που δρουν ως επαναλήψεις για κάθε ξεχωριστό δείγμα, και αυτά μαζί με ένα δοκιμαστικό σωλήνα όπου απιονισμένο νερό λαμβάνει τη θέση του δείγματος ώστε να κατασκευαστεί το διάλυμα αναφοράς («τυφλό» διάλυμα, blank), τοποθετούνται σε φούρνο HACH COD REACTOR στους 148°C για δύο ώρες. Στο διάστημα αυτό, οι οργανικές ενώσεις του δείγματος θα οξειδωθούν παρουσία του καταλύτη σε ισχυρά όξινο περιβάλλον με βάση τη γενική αντίδραση:



Όπου:

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

Ή, αν στο οργανικό φορτίο δεν περιέχεται άζωτο:



Όπου:

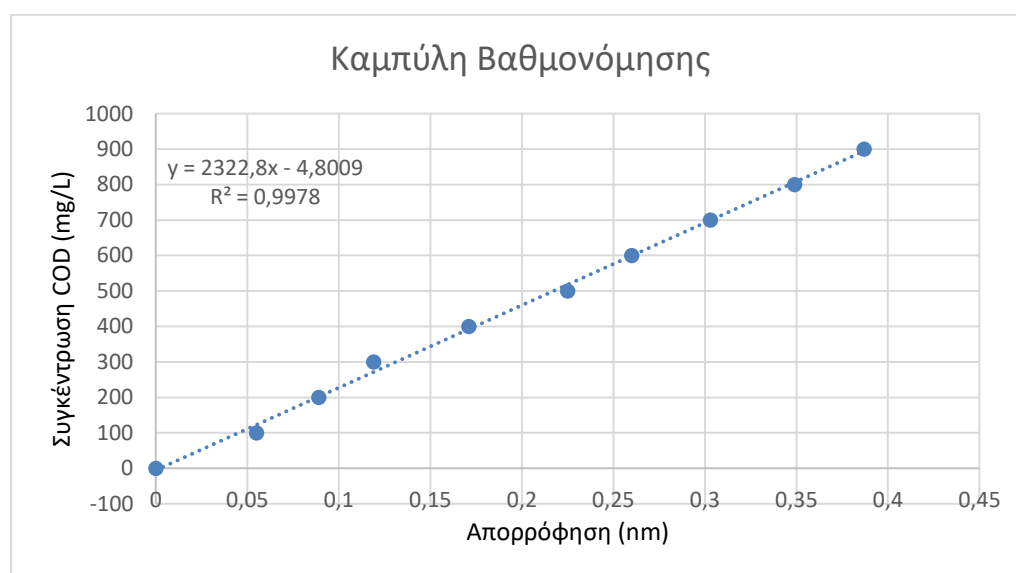
$$c = \frac{2n}{3} + \frac{n}{6} - \frac{b}{3}$$

Το HgSO_4 προστίθεται ώστε να αποφευχθεί η δέσμευση των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα, που συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, τα οποία τείνουν να συμπλοκοποιούνται με τα ανιόντα αλογόνων και να σχηματίζουν ίζημα.

Στη συνέχεια τα δείγματα φωτομετρούνται σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (Hach DR 6000) στα 600 nm, ώστε να μετρηθούν τα παραγόμενα ιόντα Cr^{3+} . Γνωρίζοντας το γενικό τύπο της αντίδρασης είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί αυτή η πληροφορία για

να υπολογιστεί, με αναγωγή, το ποσό των οργανικών που αντέδρασαν. Η αναγωγή αυτή θα γίνει με τη βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία έχει κατασκευαστεί με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού διαλυτού COD (KHP). Νέα καμπύλη κατασκευάστηκε για κάθε νέα παρτίδα διαλύματος διχρωμικού καλίου που παρασκευάστηκε, πάντα όμως θα έχει τη μορφή $y = a \cdot x + b$, όπου y η συγκέντρωση του COD σε mg/L και x η ένδειξη του φωτόμετρου σε nm.

Ως παράδειγμα παρατίθεται παρακάτω μία από τις εν λόγω καμπύλες:



Εικόνα 11: Τυπική καμπύλη βαθμονόμησης διαλύματος διχρωμικού καλίου

Για την παρασκευή του πρότυπου διαλύματος KHP αρχικά το προπαρασκευασμένο KHP (potassium hydrogen phthalate) ξηραίνεται για δύο ώρες στους 120 °C. Στη συνέχεια 850 mg από αυτό αναμιγνύονται με απιονισμένο νερό μέχρι ο όγκος του διαλύματος να είναι 1L. Από το διάλυμα που προκύπτει, και με κατάλληλες αραιώσεις, παρασκευάζονται τουλάχιστον πέντε πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης με COD από 20 έως 900 mg O₂/L, τα οποία ακολουθούν την προαναφερθείσα διαδικασία οξείδωσης και φωτομέτρησης προκειμένου να προσδιοριστεί η καμπύλη κάθε νέας παρτίδας διαλύματος διχρωμικού καλίου.

1.6 Προσδιορισμός VFAs (πτητικών λιπαρών οξέων)

Τα πτητικά λιπαρά οξέα αποτελούν παραπροϊόντα της διεργασίας που εκτυλίσσεται στο εσωτερικό των MKK, τα οποία υπάρχει περίπτωση να μειώσουν την τιμή του pH σε μη αποδεκτά επίπεδα αν η ποσότητά τους στο διάλυμα αυξηθεί ανεξέλεγκτα. Εκτός αυτού, η κατανάλωσή τους από τους μικροοργανισμούς είναι δυνατό να προκαλέσει ανακρίβειες στους υπολογισμούς αν δε ληφθεί υπ' όψιν σε αυτούς. Επομένως η συγκέντρωσή τους είναι απαραίτητο να παρακολουθείται.

Τα προς ανάλυση δείγματα διηθούνται και στη συνέχεια 1 mL από κάθε δείγμα αναμιγνύεται με 30 μL H₂SO₄ 20% v/v. Ακολουθεί ανάδευση για να διαχωριστούν τα σχηματιζόμενα θειικά ιζήματα και τελικά το μίγμα μεταφέρεται με μικροσύριγγα σε ειδικό φιαλίδιο (septum vial).

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η μέτρηση των VFAs με αέρια χρωματογραφία. Ποσότητα μίγματος (10 μL) τοποθετείται σε αέριο χρωματογράφο SHIMADZU GC-2010 plus με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού, τριχοειδή στήλη διαχωρισμού (Agilent Technologies HP-FFAP, 30 m μήκος x 0,53 mm εσωτερική διάμετρος x 1 μm φιλμ) και αυτόματο δειγματολήπτη τύπου SHIMADZU AOC-20s. Ο θάλαμος της στήλης θερμαίνεται από αρχική θερμοκρασία 105 $^{\circ}\text{C}$ ως τους 160 $^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και έπειτα ως τους 225 $^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, και διατηρεί αυτή τη θερμοκρασία για 3 min. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το Ήλιο (με παροχή 30 mL/min) και η θερμοκρασία του ανιχνευτή είναι σταθερή στους 230 $^{\circ}\text{C}$. Έτσι προκύπτει το χρωματογράφημα που αντιστοιχεί στο δείγμα και στη συνέχεια πραγματοποιείται ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών λιπαρών οξέων του δείγματος με τη βοήθεια πρότυπων καμπυλών.

1.7 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

Η εσωτερική αντίσταση των MKK (R_{int}) υπολογίστηκε με βάση τη μέθοδο της μέγιστης κορυφής της πυκνότητας ισχύος, δηλαδή το γεγονός πως τη στιγμή που παράγεται στα κελιά η μέγιστη ισχύς η εσωτερική αντίσταση θα είναι ίση με την εξωτερική (R_{ext}) που θα έχει επιβληθεί. Για τον προσδιορισμό της κορυφής της καμπύλης ισχύος πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός μέσω πειραμάτων Βολταμετρίας Γραμμικής Σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry, LSV). Στις μεθόδους βολταμετρίας εφαρμόζεται σε ένα σύστημα τάση και μετράται η ένταση του παραγόμενου ρεύματος. Κατά την LSV, η τάση μεταβάλλεται γραμμικά κατά μία σταθερή τιμή και καταγράφονται τα δεδομένα έντασης ρεύματος που παράγεται ως απόκριση [39].

Τα πειράματα βολταμετρίας λαμβάνουν χώρα αφότου η κυψελίδα τροφοδοτηθεί και αφεθεί για τρεις ώρες ώστε η παραγόμενη τιμή του δυναμικού να σταθεροποιηθεί στην τιμή που λαμβάνει όταν το κύκλωμα είναι ανοιχτό (Open Circuit Voltage, OCV), η οποία αντιστοιχεί σε μηδενισμό της έντασης του παραγόμενου ρεύματος.

1.8 Καμπύλη πόλωσης

Οι καμπύλες πόλωσης κατασκευάζονται στην αρχή κάθε κύκλου τροφοδοσίας των MKK, δηλαδή κατά την προσθήκη νέας τροφοδοσίας. Σε κάθε περίπτωση τα πειράματα ξεκινούν αφότου επιτευχθεί σταθερό δυναμικό στην κυψελίδα. Η εξωτερική αντίσταση της κυψελίδας μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 0 Ω – 1M Ω και παράλληλα το δυναμικό και η ένταση του ρεύματος καταγράφονται σε κάθε περίπτωση αφού το κελί επανέλθει σε ψευδο-μόνιμη κατάσταση. Δηλαδή για κάθε μεταβολή της εξωτερικής αντίστασης αφήνεται αρκετός χρόνος ώστε το σύστημα να σταθεροποιηθεί και στη συνέχεια πραγματοποιείται η επόμενη μεταβολή αφότου καταγραφούν οι τιμές δυναμικού και έντασης ρεύματος. Με τα δεδομένα που προκύπτουν κατασκευάζονται οι καμπύλες πόλωσης (δυναμικό συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος) και πυκνότητας ισχύος (πυκνότητα ισχύος συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος). Πριν την έναρξη των πειραμάτων η εξωτερική αντίσταση της

κυψελίδας αφαιρείται ώστε να αποκτήσει δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Στο τέλος των πειραμάτων η εξωτερική αντίσταση ρυθμίζεται και πάλι στα 100 Ω.

1.9 Υπολογισμός CE (Coulombic Efficiency, απόδοση ηλεκτρικού φορτίου)

Ως απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (coulombic efficiency) ορίζεται ο λόγος του πραγματικού φορτίου που μεταφέρεται από το υπόστρωμα στην άνοδο προς το μέγιστο φορτίο που θα είχε μεταφερθεί αν όλο το καταναλωθέν υπόστρωμα είχε χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ρεύματος. Είναι αδιάστατο μέγεθος και βασίζεται σε μετρήσεις διαλυτού COD, σύμφωνα με τη σχέση (για συνθήκες διαλείποντος έργου):

$$CE = \frac{M \int_0^{t_b} I dt}{F b V \Delta COD} \quad (28)$$

Όπου:

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

Για συνθήκες συνεχούς λειτουργίας:

$$CE = \frac{M I}{F b q \Delta COD} \quad (29)$$

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

2. Πειραματική Διάταξη

Στη μελέτη των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της επιρροής στην απόδοση παραγόντων όπως το μέγεθος, το σχήμα και τα υλικά κατασκευής. Στα πειράματα που διεξήχθησαν ως μέρος της παρούσας μελέτης εξετάζεται η επιρροή των υλικών κατασκευής της ανόδου, της καθόδου και της σύνδεσης με το καταγραφικό.



Εικόνα 12: Τυπική Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου ενός θαλάμου υπό κατασκευή

Η λειτουργία των κυψελίδων λαμβάνει χώρα σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Το πρώτο στάδιο είναι ο εγκλιματισμός των μικροοργανισμών, όπου εισάγεται στις κυψελίδες αναερόβια ιλύς, πλούσια σε μικροοργανισμούς, η οποία προέρχεται από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης. Ως θρεπτικό υπόστρωμα (δότης ηλεκτρονίων) εισάγεται σε κάθε κυψελίδα διάλυμα γλυκόζης, φρέσκο θρεπτικό μέσο από ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών και ανθρακικού νατρίου ($4,8 \text{ g/L NaH}_2\text{PO}_4$, $3,4472 \text{ g/L Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0,16 \text{ g/L KCl}$, $5 \text{ g/L Na}_2\text{CO}_3$) και 1% v/v από τρία διαλύματα ιχνοστοιχείων Α, Β, Γ, με συστάσεις που απεικονίζονται παρακάτω:

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

Εικόνα 13: Συστάσεις διαλυμάτων ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή της τροφοδοσίας [47].

Μετά τον εγκλιματισμό ακολουθούν κύκλοι λειτουργίας με οργανικό υπόστρωμα, η κατανάλωση του οποίου παρακολουθείται. Στις κυψελίδες εισάγεται τροφοδοσία 150 mL του διαλύματος που αναφέρθηκε παραπάνω, η οποία για τους τρεις πρώτους κύκλους τροφοδοσίας (εγκλιματισμός) εμπλουτίζεται με 10% αναερόβια ιλύ, ενώ στη συνέχεια τροφοδοτείται αυτούσιο. Οι κύκλοι τροφοδοσίας αυτοί αποτελούν ένα είδος «πρότυπου δείγματος» με συνθετικό απόβλητο, δηλαδή κύκλων που εξελίσσονται με ιδανικό απόβλητο, χωρίς προσμίξεις, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως σημείο αναφοράς για την αξιολόγηση των κύκλων με διαφορετικές τροφοδοσίες. Σε κάποιες από τις κυψελίδες ακολουθούν κύκλοι με Condensate (συμπύκνωμα ξήρασης ζυμώσιμων οικιακών αποβλήτων, περιγράφεται παραπάνω), επίσης εμπλουτισμένο με το ρυθμιστικό διάλυμα που περιγράφηκε παραπάνω, ή με το διάλυμα της εξόδου του αντιδραστήρα PABR που λειτουργεί στο Μηχανολογικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Στο απόβλητο Condensate προστίθεται ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (4,8 g/L NaH₂PO₄, 3,4472 g/L Na₂HPO₄·2H₂O, 0,16 g/L KCl), διότι το Condensate διαθέτει υψηλό οργανικό φορτίο αλλά χαμηλό pH και αγωγιμότητα και έτσι απαιτούνται τιμές πιο ευνοϊκές για τους μικροοργανισμούς. Παρακάτω παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της κάθε τροφοδοσίας. Επισημαίνεται ότι το Condensate απαιτεί νέες αναλύσεις σε κάθε κύκλο λειτουργίας, και έτσι οι τιμές που παρουσιάζονται είναι ο μέσος όρος των κάθε φορά υπολογισμένων, ενώ δεν περιέχει στερεά, καθότι είναι συμπύκνωμα ατμών.

Χαρακτηρισμός Αναερόβιας Ιλύος

COD _{tot} (g/L)	COD _{sol} (mg/L)	TSS (g/L)	VSS (g/L)	pH	Conductivity(μS/cm)
13.6	245	45	19.7	7.4	499

Όπου:

- CODtot(g/L): Το ολικό COD σε g/L
- CODsol(mg/L): Το διαλυτό COD σε mg/L
- TSS (g/L): Τα ολικά αιωρούμενα στερεά σε g/L
- VSS (g/L): Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά σε g/L
- Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$): Η αγωγιμότητα σε $\mu\text{S}/\text{cm}$

Χαρακτηρισμός Condensate

CODtot(mg/L)	pH	Conductivity($\mu\text{S}/\text{cm}$)
9948	3.2	241

Μετά από κάθε τροφοδοσία λαμβάνει χώρα η διαδικασία του «*sparging*», όπου αδρανές αέριο (N) διοχετεύεται στο εσωτερικό της κυψελίδας με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου που πιθανώς εισέρχεται κατά την τροφοδότηση. Νέα τροφοδοσία εισάγεται στις κυψελίδες όταν το δυναμικό τους, το οποίο είναι δείκτης της παρουσίας και κατανάλωσης οργανικού υποστρώματος, μειώνεται ώστε να προσεγγίσει το μηδέν.



Εικόνα 14: Τυπική Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου εν λειτουργία, όπου φαίνεται η σύνδεση των ηλεκτροδίων στο καταγραφικό της τάσης

2.1 Κυψελίδα 1

Η κυψελίδα 1 είναι δομημένη σύμφωνα με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που χρησιμοποιήθηκαν στην πλειοψηφία των πειραματικών διατάξεων, όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω.

Συγκεκριμένα, οι κυψελίδα είναι ορθογωνίου σχήματος (μήκος 8 cm, πλάτος 8 cm, ύψος 12 cm εκ του οποίου ενεργό ύψος 9 cm, συνολικός όγκος 576 mL), κατασκευασμένη από Plexiglas, σφραγισμένη με κάλυμμα φτιαγμένο επίσης από Plexiglas. Τέσσερις οπές διαμέτρου 2 cm υπάρχουν στο κάλυμμα και στον πάτο του κελιού, από όπου διέρχονται ηλεκτρόδια στη μορφή τεσσάρων σωλήνων, και άλλες δύο οπές, διαμέτρου 0.8 cm, από τις οποίες διέρχονται οι ειδικοί σωλήνες τροφοδοσίας και δειγματοληψίας. Τέλος, από μία ακόμη οπή διαμέτρου 0.8 cm διέρχεται σωλήνας που επιτρέπει την παροχή αερίου που αφαιρεί το οξυγόνο από το διάλυμα, ώστε να εξασφαλιστούν οι αναερόβιες συνθήκες στο εσωτερικό της κυψελίδας, το οποίο στη συνέχεια εξέρχεται από την κυψελίδα μέσω του σωλήνα δειγματοληψίας. Κάθε οπή σφραγίζεται ενδελεχώς με Teflon και οι σωλήνες τροφοδοσίας και δειγματοληψίας με ειδικό σφράγισμα, ώστε να διατηρούνται αναερόβιες συνθήκες στο εσωτερικό των κυψελίδων.

Ως άνοδος χρησιμοποιούνται κόκκοι γραφίτη συνολικού βάρους 250 gr, καθώς και ράβδος γραφίτη που στερεώνεται κάθετα στο κέντρο της κυψελίδας και πορευέχει από αυτήν από μία ακόμη οπή που ανοίγεται στο κάλυμμα. Η κάθοδος αποτελείται από τέσσερις κυλινδρικούς σωλήνες από μολύβη, οι οποίοι διαπερνούν τις οπές διαμέτρου 2 cm και στο εσωτερικό τους εφαρμόζεται επικάλυψη με μογιά γραφίτη αναμειγμένη με ενεργό άνθρακα. Η άνοδος συνδέεται με το καταγραφικό μέσω χάλκινου σύρματος στερεωμένου στη ράβδο γραφίτη και η κάθοδος μέσω λεπτού πλέγματος ανοξειδωτού χάλυβα στερεωμένου στο εσωτερικό των σωληνών μολύβη με τη βοήθεια της στερεοποιημένης αγωγίμης μογιάς.

2.1.1 Άνοδος

Οι κόκκοι γραφίτη που χρησιμοποιούνται ως άνοδος έχουν διάμετρο από 1.5 έως 5 mm (type 00514, Le Carbone, Belgium) και συνολική ειδική επιφάνεια 817- 2720 m²/m³. Το υλικό αυτό είναι αρκετά αγωγίμο ώστε να επιτελέσει το ρόλο της ανόδου, ενώ προσφέρει ικανοποιητική επιφάνεια για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, καθώς και μηχανική στήριξη του σχηματιζόμενου βιοφίλμ.

Επειδή είναι πιθανό να περιέχουν ανεπιθύμητα συστατικά (ίχνη μετάλλων, θείου) ή να έχουν αναπτυχθεί μικροοργανισμοί πέρα των επιθυμητών στην επιφάνειά τους, πριν τη χρήση τους υφίστανται κατεργασία (καθαρισμό) με διάλυμα HCl (32 %).



Εικόνα 15: Κόκκοι γραφίτη διαμέτρου 1.5-5 mm προτού υποστούν καθαρισμό.

Καθώς η κόκκοι δεν ενδείκνυται να πληρώσουν την κυψελίδα μέχρι το κάλυμμα, απαιτείται ένας άλλος τρόπος μεταφοράς των ηλεκτρονίων στον τελικό αποδέκτη (το οξυγόνο) αλλά και στο τροφοδοτικό, για την καταγραφή των δεδομένων. Για το σκοπό αυτό τοποθετείται στο κέντρο της κυψελίδας, από το κάλυμμα ως τη βάση, αγωγή ράβδος γραφίτη ύψους 13 cm και διαμέτρου 7 mm.

2.1.2 Κάθοδος

Ο μουλίτης ($Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$, $x \sim 0.4$) είναι κεραμικό υλικό με ιδιότητες που το καθιστούν κατάλληλο για τη δομική υποστήριξη της καθόδου. Είναι ανθεκτικό, άκαμπτο, έχει σκληρότητα 6-7 στην κλίμακα Mohs και σχετική πυκνότητα 3.11-3.26, ενώ θεωρείται γενικά κεραμικό υψηλής απόδοσης με πολλές πρακτικές εφαρμογές, όπως σε αναμικτήρες θερμών μετάλλων και επαγωγικούς κλιβάνους χαμηλής συχνότητας. Ακόμη, παρουσιάζει ικανοποιητική θερμική σταθερότητα και χαμηλή θερμική διαστολή, χαμηλή αγωγιμότητα και αντοχή στη διάβρωση. Έτσι, εξασφαλίζονται σταθερές συνθήκες στο εσωτερικό της κυψελίδας και ανταλλαγή ηλεκτρονίων στο εσωτερικό των σωλήνων υπό ελεγχόμενες συνθήκες [40, 41].



Εικόνα 16: Κυψελίδα με κυλινδρικά ηλεκτρόδια μουλίτη υπό κατασκευή

Στην εσωτερική πλευρά των ηλεκτροδίων λαμβάνει χώρα αναγωγή του οξυγόνου, η οποία υποβοηθάται από σκόνη καταλύτη στερεωμένη σε μογιά άνθρακα (αγώγιμη μογιά, YSHIELD, HSF54, βασισμένη στο γραφίτη). Ο καταλύτης στην προκειμένη περίπτωση είναι ο ενεργός άνθρακας, δηλαδή άνθρακας που έχει υποστεί επεξεργασία και έχει ενεργοποιηθεί χημικά με φυσικές (ατμός, CO_2) ή χημικές διεργασίες (έντονα αντιδραστικές χημικές ουσίες, όπως ZnCl_2 , NaOH , KOH , H_3PO_4). Ο ενεργός άνθρακας χαρακτηρίζεται από εξαιρετική προσροφητική ικανότητα λόγω της πορώδους δομής του, της μεγάλης ειδικής επιφάνεια ($500\text{-}3000\text{ m}^2/\text{g}$) και της χημικά δραστικής επιφάνειάς του. Παράλληλα, το κόστος του είναι σημαντικά μικρότερο από αυτό των καταλυτών που έχουν ως βάση πολύτιμα μέταλλα, όπως η πλατίνα [42].

2.2 Κυψελίδα 2

Η κυψελίδα 2 είναι όμοια γεωμετρικά με την κυψελίδα 1. Το ηλεκτρόδιο της καθόδου αποτελείται από σωλήνες μουλίτη μέσα στους οποίους υπάρχει καταλύτης και μογιά γραφίτη, παρόμοια με την 1, σε αυτήν την περίπτωση όμως ο καταλύτης είναι σκόνη διοξειδίου του μαγγανίου (MnO_2). Όσον αφορά την άνοδο, χρησιμοποιούνται κόκκοι γραφίτη με παρόμοιο τρόπο με την 1. Η σύνδεση της ανόδου στο καταγραφικό πραγματοποιείται με καλώδιο χαλκού, όπως στην 1, και της καθόδου με πλέγμα ανοξείδωτου χάλυβα συνδεδεμένου με τη στερεοποιημένη μογιά γραφίτη.

Το διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) έχει μελετηθεί ως καταλύτης με σκοπό την αντικατάσταση ακριβότερων καταλυτών βασισμένων σε πολύτιμα μέταλλα. Μελέτες που έχουν διεξαχθεί απέδειξαν ότι η κρυσταλλική του δομή, η μέθοδος σύνθεσής του και το υποστηρικτικό υλικό που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε εφαρμογή

επιηρεάζουν την καταλυτική του ικανότητα. Ανάμεσα στις κρυσταλλικές μορφές α - MnO_2 , β - MnO_2 και γ - MnO_2 η β - MnO_2 προτιμάται ως καταλύτης στις MKK επιτυγχάνοντας μέγιστη πυκνότητα ισχύος $466 \pm 19 \text{ mW/m}^3$. Το μειονέκτημά του είναι ότι η χαμηλή διασπορά και ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρουσιάζει μειώνουν την καταλυτική του ικανότητα, ωστόσο τα προβλήματα αυτά είναι δυνατό να επιλυθούν με την ανάμιξή του με ένα ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό και την χρήση του μίγματος ως ηλεκτρόδιο, όπου το αγώγιμο υλικό χρησιμοποιείται και ως υποστηρικτικό. Ένα τέτοιο υλικό, και αυτό που, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιείται στην προκειμένη περίπτωση, είναι η μπογιά γραφίτη [43].

2.3 Κυψελίδα 3

Η κυψελίδα 3 είναι παρόμοια με την κυψελίδα 1 γεωμετρικά και χρησιμοποιεί παρόμοια ηλεκτρόδια για την κάθοδο, για την κατασκευή των οποίων χρησιμοποιείται ως καταλύτης σκόνη biochar. Όσο για το ηλεκτρόδιο της ανόδου, και σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιούνται κόκκοι γραφίτη με παρόμοιο τρόπο με τις προηγούμενες κυψελίδες. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος συνδέονται με το καταγραφικό με καλώδιο από χαλκό.

Το biochar είναι παραπροϊόν της θερμικής αποσύνθεσης αποβλήτων βιομάζας, συνήθως γεωργικών ή αυτών που προκύπτουν κατά την παραγωγή της ξυλείας, και επομένως είναι χαμηλού κόστους (51-381 δολάρια ανά τόνο το 2011), ως και δέκα φορές μικρότερο από αυτό αντίστοιχων υλικών από άνθρακα. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτροδίων ως μέρος της προσπάθειας να αξιοποιηθούν σε αυτά υλικά που προέρχονται από απόβλητα βιομάζας, για τα οποία δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα όσον αφορά τα οικονομικά πλεονεκτήματα της χρήσης τους ή τη βιωσιμότητα αυτής, αλλά φαίνεται να διαθέτουν χαρακτηριστικά τα οποία τα καθιστούν ελκυστικά ως επιλογές, συγκεκριμένα την αφθονία στη διαθεσιμότητά τους, το εξαιρετικά χαμηλό τους κόστος και την περιβαλλοντική τους βιωσιμότητα (παραγωγή ηλεκτρονίων από ανανεώσιμες πηγές-αξιοποίηση των αποβλήτων) [44].

2.4 Κυψελίδα 4

Η κυψελίδα 4 είναι παρόμοια με την κυψελίδα 2 τόσο γεωμετρικά όσο και αναφορικά με τα ηλεκτρόδια και τον καταλύτη που χρησιμοποιούνται. Η μόνη διαφορά είναι πως για τη σύνδεση της καθόδου στο καταγραφικό χρησιμοποιείται καλώδιο χαλκού αντί για πλέγμα ανοξειδωτού χάλυβα. Η σύνδεση της ανόδου είναι όμοια με αυτήν της κυψελίδας 2.

2.5 Κυψελίδα 5

Η γεωμετρία της κυψελίδας είναι όμοια με αυτήν των προηγούμενων διατάξεων. Η άνοδος αποτελείται από κόκκους γραφίτη συνολικού βάρους 250 gr και ράβδο γραφίτη που διευκολύνει τη σύνδεση με το καταγραφικό, με παρόμοιο τρόπο με αυτόν που περιγράφηκε στην κυψελίδα 1.

Για την κατασκευή των ηλεκτροδίων της καθόδου θα χρησιμοποιηθεί η μέθοδος μετατροπής ενός μη αγώγιμου υλικού σε ηλεκτρικά αγώγιμο και καταλυτικά ενεργό,

όπως περιγράφεται από τους Zhuang et al. [45]. Το εν λόγω υλικό είναι το ύφασμα Gore-Tex. Το ύφασμα Gore-Tex αποτελείται από στρώσεις πολυτετραφθοροαιθυλενίου και διαθέτει ιδιότητες που το καθιστούν ιδανικό για το διαχωρισμό του αγωγίμου ηλεκτροδίου από το υγρό μίγμα του εσωτερικού της κυψελίδας, καθώς είναι βιοσυμβατό, αδρανές χημικά, έχει υψηλό πορώδες, θερμική ανθεκτικότητα και δε διαπερνάται από υγρά [46].

Κατά τη διεργασία κατασκευής των ηλεκτροδίων κομμάτια υφάσματος (10 cm x 13 cm) επικαλύπτονται από αγωγή καταλυτική πάστα. Η πάστα παρασκευάζεται ως εξής: 12 g αγωγίμης μπογιάς (YSHIELD, HSF54) και 3 g MnO₂ (TOSOH HELLAS A.I.C.) διαλύονται σε 6 ml μίγματος διαλύτη (50% αιθανόλη, 50% 1,2 ξυλένιο). Το μίγμα ομογενοποιείται με χρήση επεξεργαστή υπερήχων (Sonic Vibracell) για 25 λεπτά και στη συνέχεια απλώνεται ομοιόμορφα στη μη αδιάβροχη πλευρά του υφάσματος, καλύπτοντας επιφάνεια διαστάσεων 56.25 cm² (7.5 cm x 7.5 cm). Στην επιφάνεια του υφάσματος τοποθετείται, επίσης, «γυμνό» τμήμα καλωδίου, το οποίο καλύπτεται και αυτό από την πάστα και παραμένει όταν αυτή στερεοποιηθεί. Η αδιάβροχη πλευρά του υφάσματος βρίσκεται σε άμεση επαφή με το υγρό του ανοδικού θαλάμου.



Εικόνα 17: Επικάλυψη υφάσματος Gore-Tex με αγωγή πάστα.

Στη συνέχεια το ύφασμα τυλίγεται εξωτερικά γύρω από σωλήνα Plexiglas (ύψος 17 cm, εξωτερική διάμετρος 2 cm, πάχος τοιχώματος 0.2 cm), διάτρητο ομοιόμορφα στην επιφάνειά του με οπές διαμέτρου 0.2 cm (1306 οπές / σωλήνα), ο οποίος δρα ως δομικό στήριγμα του υφάσματος. Τέσσερα συνολικά τέτοια ηλεκτρόδια θα κατασκευαστούν και θα χρησιμοποιηθούν στην κυψελίδα, επομένως θα υπάρχει συνολική γεωμετρική επιφάνεια διαθέσιμη για την μεταφορά πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο ίση με 201 cm².

Η σύνδεση της καθόδου στο καταγραφικό πραγματοποιείται με τη βοήθεια χάλκινων καλωδίων.

Δ. Αποτελέσματα

1. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα της μελέτης των κυψελίδων λαμβάνονται ανά κύκλο τροφοδοσίας. Κάθε κύκλος τροφοδοσίας ξεκινά με την τροφοδοσία της κυψελίδας με οργανικό υπόστρωμα (και με ανάλογη αύξηση του δυναμικού που παράγεται) και τελειώνει όταν μετρήσεις του οργανικού φορτίου και του δυναμικού αποκαλύψουν πως αυτά έχουν μειωθεί αρκετά ώστε να εξαχθεί το συμπέρασμα πως ο κύκλος λειτουργίας έχει ολοκληρωθεί.

Οι κυψελίδες 1, 2 και 3 τροφοδοτούνται με συνθετικό απόβλητο γλυκόζης, η σύσταση του οποίου αναφέρεται παραπάνω, ενώ στους πρώτους τρεις κύκλους κάθε κυψελίδας προστίθεται ποσότητα 10% αναερόβιας λάσπης. Σκοπός των κύκλων λειτουργίας των Κυψελίδων 1, 2 και 3 είναι η σύγκριση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται σε αυτές ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην επεξεργασία του αποβλήτου και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι κυψελίδες 4 και 5 τροφοδοτούνται με απόβλητο Condensate αραιωμένο σε ρυθμιστικό διάλυμα, η συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στο οποίο επισημαίνεται σε κάθε κύκλο πειραμάτων, ενώ η Κυψελίδα 4 εκτελεί κύκλους λειτουργίας και με την εκροή του PABR. Σκοπός των κύκλων λειτουργίας είναι η σύγκριση του μουλίτη και του υφάσματος GORE-TEX ως διαχωριστές, καθώς και η μελέτη της αποτελεσματικότητας των κυψελίδων στην επεξεργασία διαφορετικών αποβλήτων.

Σημειώνεται πως η λειτουργία των κυψελίδων δεν ξεκινά ταυτόχρονα, ούτε κάθε κύκλος έχει την ίδια διάρκεια με τον προηγούμενο ή με αυτούς των υπόλοιπων κυψελίδων.

1.1 Κυψελίδα 1

Η κυψελίδα λειτούργησε για 17 κύκλους, συνολικά 2051 ώρες, ενώ η αλλαγή του κύκλου πραγματοποιείται όταν καταγραφεί χαμηλή ένταση ρεύματος και μετρηθεί αρκετά χαμηλή η τιμή των COD σε σχέση με την τιμή της τροφοδοσίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως πίνακας ο οποίος περιλαμβάνει δεδομένα κατανάλωσης οργανικού φορτίου ανά κύκλο και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ανά κύκλο (Πίνακας 1). Έπειτα παρουσιάζεται διάγραμμα έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, το οποίο συνοδεύεται από παρουσίαση της συγκέντρωσης COD (σε mg/l), συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 1). Στη συνέχεια παρατίθενται δεδομένα pH και αγωγιμότητας για κάθε κύκλο τροφοδοσίας. Τέλος παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης της κυψελίδας σε γραφήματα δυναμικού και πυκνότητας

ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας έντασης του ρεύματος (Πίνακας 2). Για την καλύτερη σύγκριση των δεδομένων παρουσιάζονται η ισχύς και η ένταση του ρεύματος ανηγμένες ως προς την επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων.

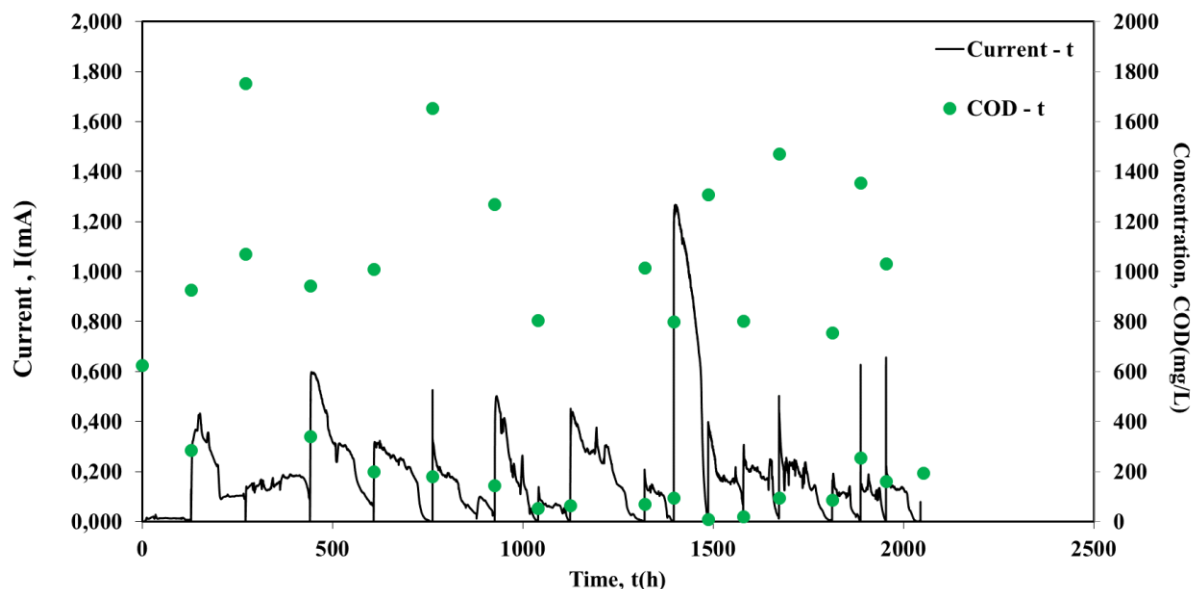
Σημειώνεται πως στα δεδομένα που παρουσιάζονται για τις μέσες τιμές των μεγεθών εξαιρούνται οι τρεις πρώτοι κύκλοι τροφοδοσίας, καθώς στη διάρκεια αυτών η κυψελίδα εγκλιματίζεται.

Πίνακας 1: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 1.

Αριθμός Κύκλου	CODin (mg/L)	Διάρκεια (h)	Removal (%)	CE(%)
1	625	128	54.4	0.5
2	928	143	-	-
3	1754	169	80.6	1.8
4	943	167	78.7	6.8
5	1008	154	81.9	3.6
6	1652	163	91.2	1.3
7	1270	113	95.8	2.0
8	806	84	92.1	0.6
9	2772	82	97.4	1.5
10	1016	76	90.7	0.8
11	799	90	98.8	9.5
12	1307	91	98.5	1.4
13	803	94	88.1	2.3
14	1472	139	94.2	1.5
15	756	74	66.3	1.3
16	1356	66	88.2	0.6
17	1031	97	81.2	1.0

Από τα αποτελέσματα της λειτουργίας της Κυψελίδας 1 για τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού (προσθήκη αναερόβιας λάσπης στην τροφοδοσία) παρατηρήθηκε αύξηση της κατανάλωσης του οργανικού φορτίου (54.4% - 80.6%) και αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (0.5% - 1.8%). Η διάρκεια των κύκλων της κυψελίδας μετά την περίοδο του εγκλιματισμού παρουσίασε μείωση, ανεξάρτητα από την κυμαινόμενη συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία (756 - 2772 mg COD/L). Επίσης η απομάκρυνση του οργανικού υποστρώματος κατά τη λειτουργία της Κυψελίδας 1, μετά το πέρας του εγκλιματισμού, ήταν υψηλή (89% ± 7%). Ο δείκτης απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου παρουσίασε μέγιστη τιμή 9.5% (κύκλος 11, Πίνακας 1), όμως οι τιμές του παρουσίασαν μεγάλες διακυμάνσεις, όπως παρατηρείται στον Πίνακα 1. Αφού η Κυψελίδα 1 παρουσίασε μεγάλη απομάκρυνση οργανικού υποστρώματος (89%) και χαμηλό συντελεστή απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (2.5% ± 1.8%) συμπεραίνεται πως η κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος πραγματοποιήθηκε και από ανταγωνιστικούς μικροοργανισμούς (όχι

ηλεκτροχημικά ενεργούς), οι οποίοι δε συνεισέφεραν στην παραγωγή ρεύματος. Το διάγραμμα έντασης ρεύματος, συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ως προς το χρόνο παρατίθεται παρακάτω:

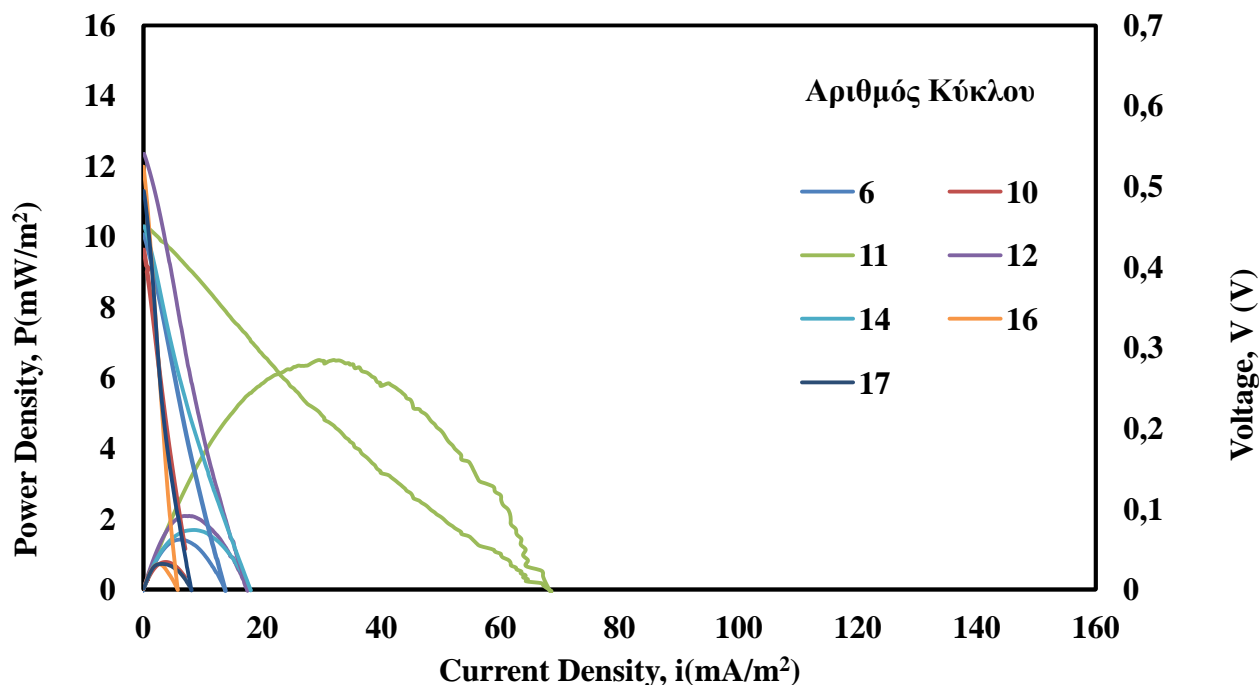


Διάγραμμα 1: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 1.

Στον πρώτο κύκλο λειτουργίας η ένταση του ρεύματος είναι σχεδόν μηδενική (0.03 mA), καθώς είναι ο πρώτος κύκλος του εγκλιματισμού. Παρά το γεγονός αυτό παρατηρήθηκε κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος κατά 54% (Πίνακας 1). Στη συνέχεια καταγράφηκε αύξηση της παραγωγής ρεύματος στους επόμενους κύκλους με μέγιστη επιτυγχανόμενη τιμή καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας 1.3 mA. Η Κυψελίδα 1 στην αρχή του κύκλου λειτουργίας παρουσιάζει αύξηση του παραγόμενου ρεύματος μέχρι μια μέγιστη τιμή η οποία έπειτα μειώνεται σταδιακά παράλληλα με την κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος. Από το Διάγραμμα 2 παρατηρείται πως δεν παρουσιάζονται επαναλήψιμοι κύκλοι λειτουργίας της Κυψελίδας 1, καθώς δεν επιτυγχάνεται η ίδια μέγιστη τιμή του ρεύματος και η ίδια διάρκεια των κύκλων λειτουργίας. Από τις διακυμάνσεις που παρατηρούνται στις τιμές ρεύματος σε συνδιασμό με τις τιμές του συντελεστή απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου εξάγεται το συμπέρασμα ότι η λειτουργία της κυψελίδας δυσχεραίνεται από την ύπαρξη ανταγωνιστικών μικροοργανισμών, τον καταλύτη αναγωγής του οξυγόνου (ενεργός άνθρακας) και από τη συνδεσμολογία. Για την Κυψελίδα 1 χρησιμοποιήθηκε τροφοδοσία συνθετικού αποβλήτου γλυκόζης με ρυθμισμένες τιμές pH και αγωγιμότητας (pH εισόδου: 7.2 ± 0.3 , αγωγιμότητα εισόδου: 11.2 ± 1.4 mS/cm). Μετά το πέρας του κάθε κύκλου λειτουργίας παρατηρήθηκε αύξηση στην τιμή pH της εξόδου και αγωγιμότητας της εξόδου (pH εξόδου: 8.1 ± 0.3 , αγωγιμότητα εξόδου: 13.5 ± 1.1 mS/cm). Εξαιτίας της μεγάλης διάρκειας των κύκλων λειτουργίας (>80 h) της Κυψελίδας 1 παρουσιάστηκε η αύξηση στο pH του ανοδικού διαλύματος.

Επιπλέον η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται στη διάσπαση των ενώσεων από το βιοφίλμ και στην παρουσία των διαλυμάτων των ιχνοστοιχείων.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry – LSV).



Διάγραμμα 2: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές $V - i$) για την Κυψελίδα 1.

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των LSV πειραμάτων, πυκνότητα ισχύος (αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας) για τους συγκεκριμένους κύκλους στους οποίους πραγματοποιήθηκαν. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (6.5 mW/m²) καταγράφηκε στον ενδέκατο κύκλο λειτουργίας με αρχική συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος 800 mg COD/L (Πίνακας 1). Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν στα υπόλοιπα πειράματα παρουσίασαν παραπλήσιες τιμές (μέγιστες πυκνότητες ισχύος για όλους τους κύκλους), χαμηλότερες από τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος που καταγράφηκε σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της Κυψελίδας 1.

Το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος που επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 1 πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων LSV κυμάνθηκε από 420 - 540 mV. Η επίτευξη του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος υποδεικνύει την παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ. Σε συνδιασμό με τις μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν γίνονται αντιληπτές ηλεκτροχημικές απώλειες που παρεμποδίζουν τη λειτουργία της Κυψελίδας 1 και εξαιτίας αυτών δεν παρουσιάζονται επαναλήψιμοι κύκλοι λειτουργίας (Διάγραμμα $i-t$). Από τις καμπύλες $V - i$ του Διαγράμματος 2 μπορεί να εξαχθεί ο τύπος των ηλεκτροχημικών απωλειών που παρουσιάζονται στο κελί.

Εξαιτίας της γραμμικότητάς τους φαίνεται να επικρατούν ωμικές απώλειες και από την κλίση των $V - i$ καμπυλών μπορεί να υπολογιστεί η εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 1 για κάθε κύκλο λειτουργίας σύμφωνα με το νόμο του Jacobi. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η κλίση της καμπύλης αυξάνεται και η εσωτερική ωμική αντίσταση και αντίστοιχα μειώνεται η πυκνότητα ισχύος της Κυψελίδας 1. Αναλυτικά παρουσιάζονται οι μετρήσεις των LSV πειραμάτων στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 1 με συνθετικό απόβλητο γλυκόζης.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	P _{max} (mW/m ²)	OCV (mV)	R _{int} (Ω)
6	1652	1.4	440	1498
10	1016	0.8	421	2241
11	799	6.5	449	253
12	1307	2.1	540	1414
14	1472	1.7	450	914
16	1356	0.7	524	4207
17	1031	0.7	494	2875

Στον Πίνακα 2 παρατηρείται πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αναπτύχθηκε από την Κυψελίδα 1 (6.5 mW/m²) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 253 Ω. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις που επιτεύχθηκαν μικρότερες μέγιστες πυκνότητες ισχύος οι εσωτερικές αντιστάσεις της Κυψελίδας 1 που υπολογίστηκαν ήταν μεγαλύτερες. Στην εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 1 συνεισέφερε η ύπαρξη του βιοφίλμ (ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων και ανταγωνιστικών μικροοργανισμών), το συνθετικό απόβλητο γλυκόζης, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, καθώς και η εξωτερική συνδεσμολογία του κελιού. Η αυξημένη εσωτερική αντίσταση που παρατηρήθηκε στους υπόλοιπους κύκλους (914 – 4207 Ω) σε σχέση με την ελάχιστη τιμή (253 Ω) υποδεικνύει πως η Κυψελίδα 1 είχε τη δυνατότητα να λειτουργήσει πιο αποτελεσματικά. Αυτό όμως δεν πραγματοποιήθηκε εξαιτίας των ηλεκτροχημικών απωλειών της Κυψελίδας 1, οι οποίες οφείλονται στους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω.

1.2 Κυψελίδα 2

Η κυψελίδα λειτούργησε για 2594 ώρες, οι οποίες χωρίζονται σε 17 κύκλους λειτουργίας, η αλλαγή των οποίων συμβαίνει όταν καταγραφεί χαμηλή ένταση ρεύματος και μετρηθεί αρκετά χαμηλή η τιμή των COD σχετικά με την τιμή της τροφοδοσίας. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζονται παρακάτω με παρόμοιο τρόπο με αυτά της Κυψελίδας 1. Συγκεκριμένα, αρχικά

παρουσιάζονται δεδομένα κατανάλωσης οργανικού φορτίου ανά κύκλο και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ανά κύκλο (Πίνακας 3). Στη συνέχεια παρατίθεται διάγραμμα έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, συνοδευόμενο από δεδομένα συγκέντρωσης COD (σε mg/L) συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 3). Έπειτα παρουσιάζονται πίνακες δεδομένων pH και αγωγιμότητας για κάθε κύκλο τροφοδοσίας (Πίνακας 4). Στο τέλος παρατίθενται οι καμπύλες πόλωσης της Κυψελίδας 2, όπως αυτές προέκυψαν από πειράματα LSV, ως γραφήματα δυναμικού και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας έντασης του ρεύματος (Διάγραμμα 4, Πίνακας 5). Η ισχύς και η ένταση του ρεύματος θα παρουσιαστούν ανηγμένες ως προς την επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων, ώστε να διευκολυνθεί η σύγκριση των αποτελεσμάτων.

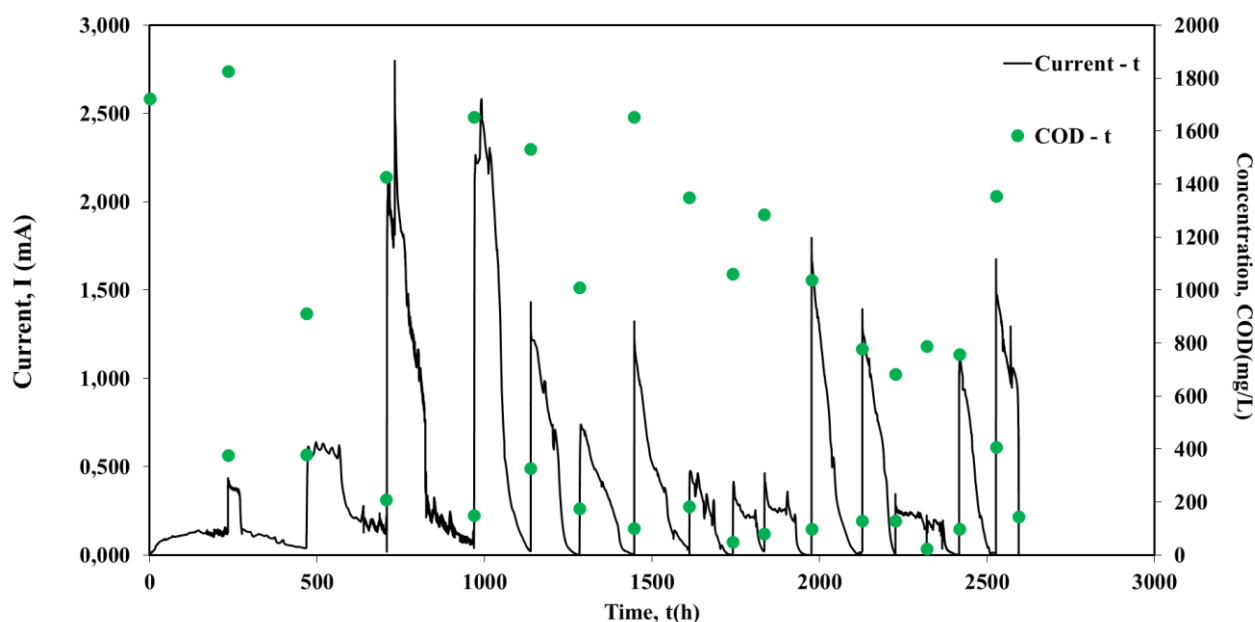
Και στην περίπτωση αυτή οι τιμές των πρώτων τριών κύκλων αγνοήθηκαν στους υπολογισμούς των μέσων όρων των μελετώμενων μεγεθών, καθώς κατά τους κύκλους αυτούς λαμβάνει χώρα ο εγκλιματισμός της κυψελίδας.

Πίνακας 3: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 2.

Αριθμός Κύκλου	CODin (mg/L)	Διάρκεια (h)	Removal (%)	CE(%)
1	1723	233	78.1	1.8
2	1826	234	79.2	2.2
3	913	238	76.9	12.5
4	1425	261	89.5	15.6
5	1654	169	80.3	14.4
6	1532	145	88.4	6.1
7	1008	163	89.8	5.9
8	1652	164	88.8	4.8
9	1351	129	96.4	2.1
10	1060	93	92.5	1.9
11	1284	140	92.3	2.2
12	1039	151	87.5	9.2
13	778	98	83.4	10.1
14	683	93	96.4	3.4
15	787	96	87.6	1.6
16	756	110	46.2	13.4
17	1356	68	89.2	6.9

Οι τρεις πρώτοι κύκλοι λειτουργίας αποτελούν τους κύκλους εγκλιματισμού, όπου προστίθεται αναερόβια λάσπη στην τροφοδοσία. Κατά τη διάρκεια αυτών η τιμή της κατανάλωσης του οργανικού φορτίου παραμένει σταθερή (78.1% - 76.9%), παρουσιάζει όμως αύξηση στον αμέσως επόμενο κύκλο (89.5%), η οποία διατηρείται στους επόμενους κύκλους λειτουργίας, η μέση τιμή της απομάκρυνσης των οποίων ισούται με $86.3\% \pm 7.0\%$. Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου της Κυψελίδας 2 κατά τους κύκλους του εγκλιματισμού παρουσιάζει αύξηση (1.8% - 12.5%), στη συνέχεια

όμως φθίνει και πάλι, ώστε τελικά η μέση τιμή της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ισούται με $6.9\% \pm 4.1\%$. Από το χαμηλό συντελεστή απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου που παρατηρείται, και δεδομένου ότι η κατανάλωση οργανικού φορτίου παρουσιάζει υψηλές τιμές, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η κατανάλωση οφείλεται και σε ανταγωνιστικούς, μη ηλεκτροπαραγωγούς μικροοργανισμούς. Η διάρκεια των κύκλων λειτουργίας προοδευτικά ελατώνεται, δεν παρουσιάζει όμως εξάρτηση από την κυμαινόμενη συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία (683 - 1654 mg COD/L). Το διάγραμμα έντασης ρεύματος και συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ως προς το χρόνο παρουσιάζεται παρακάτω:



Διάγραμμα 3: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 2.

Κατά τη διάρκεια των πρώτων δύο κύκλων του εγκλιματισμού, και παρά το γεγονός ότι η κατανάλωση οργανικού υποστρώματος είναι υψηλή (περίπου 78%, Πίνακας 3) η ένταση του ρεύματος είναι χαμηλή (μέγιστη τιμή 0.6 mA). Στους επόμενους κύκλους η παραγωγή ρεύματος αυξήθηκε και παρουσίασε τη μέγιστη τιμή που έλαβε καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας της (2.8 mA) στον τρίτο κύκλο λειτουργίας. Επομένως η σταθεροποίηση της λειτουργίας της Κυψελίδας 2 χρειάστηκε δύο κύκλους συνολικής διάρκειας 467 ωρών. Στη συνέχεια η ένταση μειώθηκε και πάλι, ενώ παρουσίασε νέα αύξηση στους τελευταίους κύκλους. Από το Διάγραμμα 3 καθίσταται εμφανές πως η Κυψελίδα 2 δεν εμφανίζει επαναληψιμότητα όσον αφορά την ένταση του ρεύματος και τη διάρκεια λειτουργίας των κύκλων. Όσον αφορά τη συμπεριφορά της έντασης του ρεύματος κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου λειτουργίας, εμφανίζεται αύξηση στη μέγιστη τιμή κάθε κύκλου και στη συνέχεια ελάττωση καθώς καταναλώνεται το οργανικό υπόστρωμα. Οι τιμές ρεύματος παρουσιάζουν διακυμάνσεις, οι οποίες αποδίδονται σε παράγοντες που δυσχεραίνουν τη λειτουργία της Κυψελίδας 2, συγκεκριμένα στην ύπαρξη ανταγωνιστικών μικροοργανισμών (το

οποίο συμπεραίνεται και από τις χαμηλές τιμές απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου) και στη συνδεσμολογία.

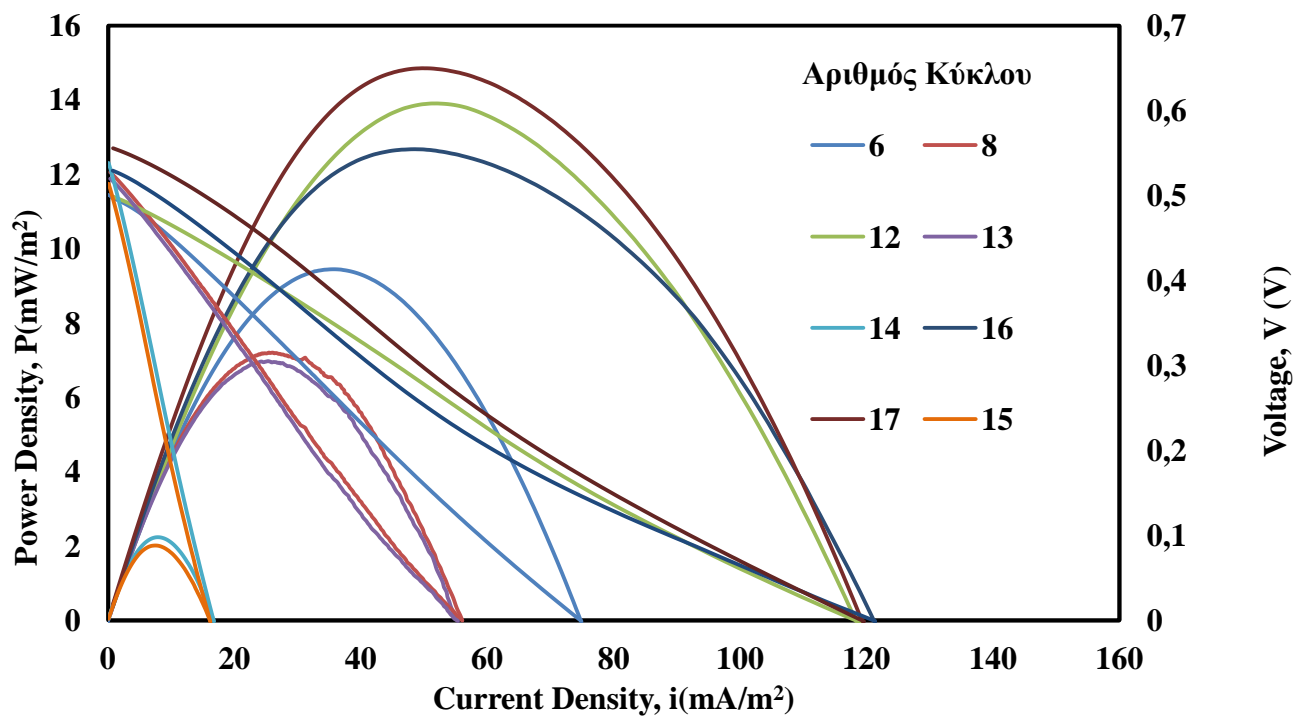
Παρακάτω παρουσιάζονται δεδομένα pH-αγωγιμότητας για όλους τους κύκλους λειτουργίας της Κυψελίδας 2:

Πίνακας 4: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 2.

Αριθμός Κύκλου	pH_{in}	pH_{out}	COND_{in} (mS/cm)	COND_{out} (mS/cm)
1	7.0	8.1	9.3	11.9
2	7.1	8.4	12.7	15.3
3	7.1	7.9	9.2	14.1
4	7.6	6.2	8.3	19.3
5	7.0	6.8	15.0	15.4
6	7.3	7.2	10.8	13.0
7	6.8	7.0	7.8	11.2
8	7.6	7.4	12.9	12.5
9	7.6	7.9	12.9	14.2
10	7.5	7.9	13.7	14.9
11	7.8	8.0	11.3	15.6
12	7.2	7.9	12.1	14.4
13	7.1	7.0	11.3	12.8
14	6.9	7.8	11.5	12.2
15	7.1	8.1	11.4	12.6
16	7.3	7.9	13.1	14.2
17	6.9	7.4	11.3	12.3

Η Κυψελίδα 2 τροφοδοτήθηκε με συνθετικό απόβλητο γλυκόζης με ρυθμισμένες τιμές pH και αγωγιμότητας (pH εισόδου: 7.3 ± 0.3 , αγωγιμότητα εισόδου: 11.7 ± 1.4 mS/cm). Οι τιμές της αγωγιμότητας στην έξοδο φαίνεται να έχουν αυξηθεί σχετικά με αυτές στην είσοδο, και μάλιστα σε μεγαλύτερο βαθμό όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια του εκάστοτε κύκλου λειτουργίας (αγωγιμότητα εξόδου: 13.9 ± 1.5 mS/cm). Η αύξηση αυτή της αγωγιμότητας οφείλεται στη διάσπαση του υποστρώματος από τους μικροοργανισμούς και στην παρουσία των διαλυμάτων των ιχνοστοιχείων. Οι τιμές του pH παρουσιάζουν αύξηση από την είσοδο στην έξοδο κατά τη διάρκεια του εγκλιματισμού και έπειτα μείωση στους κύκλους με μεγαλύτερη διάρκεια, η οποία στη συνέχεια ελλατώνεται καθώς μειώνεται η διάρκεια των κύκλων και τελικά παρουσιάζεται αύξηση της τιμής όταν η διάρκεια μειωθεί επαρκώς (<151 h). Τελικά η μέση τιμή του pH εξόδου διαμορφώνεται ως $7,5 \pm 0,5$.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων γραμμικής βολταμμετρίας σάρωσης (LSV) για την Κυψελίδα 2:



Διάγραμμα 4: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 2.

Στο Διάγραμμα 4 εμφανίζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων LSV με την εξής μορφή: πυκνότητα ισχύος (αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας), για τους κύκλους στους οποίους πραγματοποιήθηκαν τα εν λόγω πειράματα. Οι τιμές της μέγιστης πυκνότητας ισχύος παρουσιάζουν διακυμάνσεις, ενώ η μέγιστη τιμή (14.9 mW/m^2) καταγράφηκε στο δέκατο έβδομο κύκλο λειτουργίας (αρχική συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος 1356 mg COD/L , Πίνακας 3).

Οι τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCV) που παρουσίασε η Κυψελίδα 2 πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών $498 - 555 \text{ mV}$, επομένως επιβεβαιώνεται η παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ. Με βάση την παρατήρηση αυτή και τις τιμές μέγιστης πυκνότητας ισχύος που μετρήθηκαν γίνονται αντιληπτές ηλεκτροχημικές απώλειες που παρεμποδίζουν τη λειτουργία της Κυψελίδας 2 εξαιτίας των οποίων δεν εμφανίζεται επαναληψιμότητα μεταξύ των κύκλων λειτουργίας (Διάγραμμα i-t). Από τη μορφή των καμπυλών V – i του Διαγράμματος 4 συμπεραίνεται πως επικρατούν οι ωμικές απώλειες, συμπέρασμα που εξάγεται από τη γραμμικότητα των καμπυλών, ενώ από την κλίση τους και το νόμο του Jacobi είναι δυνατό να υπολογιστεί η εσωτερική αντίσταση σε κάθε κύκλο λειτουργίας (Πίνακας 5). Παρατηρείται πως η αύξηση της κλίσης της καμπύλης συνεπάγεται αύξηση της τιμής της εσωτερικής αντίστασης, η οποία συνεπάγεται μείωση της πυκνότητας ισχύος του αντίστοιχου κύκλου λειτουργίας.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 2 με συνθετικό απόβλητο γλυκόζης.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	P _{max} (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
6	1532	9.4	512	298
8	1652	7.2	527	445
12	1039	13.9	498	204
13	778	6.9	519	435
14	683	2.2	538	1446
15	787	2.0	513	1443
16	756	12.7	529	214
17	1356	14.9	555	240

Από τις τιμές του Πίνακα 5 παρατηρείται πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που σημειώθηκε για τη συνολική λειτουργία της Κυψελίδας 2 (14.9 mW/m^2) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 240 Ω. Στους υπόλοιπους κύκλους, με εξαίρεση τον κύκλο 16, παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες τιμές εσωτερικής αντίστασης (298 – 1446 Ω) και επομένως χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ισχύος. Εξάγεται επομένως το συμπέρασμα πως η Κυψελίδα 2 δε λειτούργησε με τη μέγιστη αποτελεσματικότητά της εξαιτίας παραγόντων που οδήγησαν σε αύξηση των εσωτερικών αντιστάσεων. Οι παράγοντες αυτοί είναι η ύπαρξη του ίδιου του βιοφίλμ (τόσο των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων όσο και των ανταγωνιστικών μικροοργανισμών), το συνθετικό απόβλητο γλυκόζης, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και η εξωτερική συνδεσμολογία του κελιού.

1.3 Κυψελίδα 3

Η λειτουργία της κυψελίδας διήρκεσε για 2352 ώρες, οι οποίες κατανέμονται σε 16 κύκλους λειτουργίας. Η αλλαγή του κύκλου πραγματοποιείται όταν καταγραφεί χαμηλή ένταση ρεύματος και μετρηθεί αρκετά χαμηλή η τιμή των COD συγκριτικά με την τιμή τροφοδοσίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω. Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται δεδομένα κατανάλωσης οργανικού φορτίου ανά κύκλο και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ανά κύκλο. Στη συνέχεια παρατίθεται διάγραμμα έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, συνοδευόμενο από παρουσίαση της συγκέντρωσης COD (σε mg/l), συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 5). Έπειτα παρουσιάζονται πίνακες με δεδομένα pH και αγωγιμότητας για κάθε κύκλο τροφοδοσίας (Πίνακας 7). Τέλος παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης της κυψελίδας σε γραφήματα δυναμικού και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας έντασης του ρεύματος (Διάγραμμα 6, Πίνακας 8) όπου η ισχύς και η ένταση του ρεύματος παρουσιάζονται ανηγμένες ως προς την επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων ώστε να διευκολυνθεί η σύγκριση των δεδομένων που προκύπτουν. Οι τιμές των τριών πρώτων κύκλων εξαιρούνται από τους υπολογισμούς

των μέσων όρων των μελετώμενων μεγεθών, καθότι αποτελούν το διάστημα εγκλιματισμού της κυψελίδας.

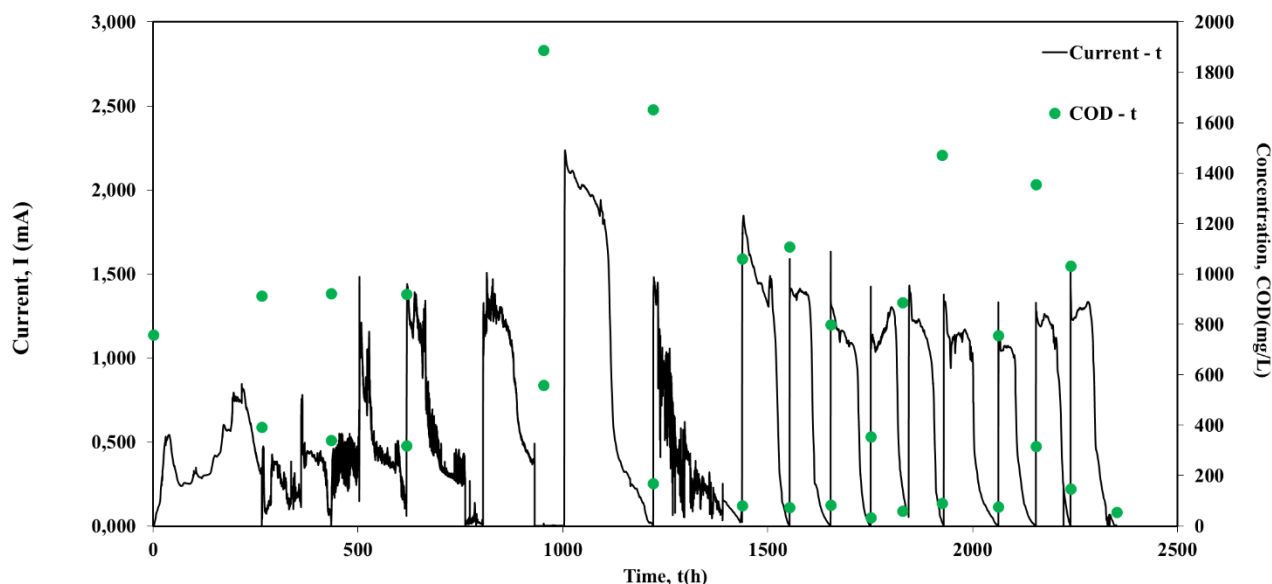
Πίνακας 6: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 3.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	Διάρκεια (h)	ΔCOD (mg/L)	Removal (%)	CE(%)
1	758	265	366	48.3	30.4
2	913	170	572	62.7	19.5
3	923	184	604	65.4	18.5
4	920	335	361	39.2	30.9
5	1887	50	-	-	-
6	974	217	805	82.7	13.8
7	1652	217	1570	95.0	7.1
8	1060	116	987	93.1	11.3
9	1109	100	1026	92.5	10.9
10	799	98	767	95.9	14.5
11	353	79	294	83.1	37.9
12	887	95	798	89.9	14.0
13	1472	138	1397	94.9	8.0
14	757	92	440	58.1	25.3
15	1356	84	1207	89.0	9.2
16	1032	113	977	94.7	11.4

Κατά τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού της Κυψελίδας 3 (προσθήκη αναερόβιας λάσπης στην τροφοδοσία) παρατηρήθηκε αύξηση της κατανάλωσης οργανικού φορτίου (48.3% - 65.4%) και μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (30.4% - 18.5%). Η διάρκεια των κύκλων της κυψελίδας μετά την περίοδο του εγκλιματισμού παρουσίασε μείωση, ανεξάρτητα από την κυμαινόμενη συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία (353 - 1887 mg COD/L). Η απομάκρυνση του οργανικού υποστρώματος κατά τη λειτουργία της Κυψελίδας 3, μετά το στάδιο του εγκλιματισμού, ήταν υψηλή (84% ± 12%). Η απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με τις άλλες κυψελίδες που τροφοδοτούνται με συνθετικό απόβλητο γλυκόζης (16.2% ± 7.6%), ενώ η μέγιστη τιμή της εμφανίζεται στον ενδέκατο κύκλο (37,9%), και παρουσιάζει διακυμάνσεις που φαίνεται να συνδέονται με την ποσότητα οργανικού φορτίου στην τροφοδοσία. Συγκεκριμένα, η αύξηση του οργανικού φορτίου οδηγεί σε μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου. Από αυτό εξάγεται το συμπέρασμα πως η διεργασία παρεμποδίζεται από την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων οργανικού υποστρώματος στο εσωτερικό της Κυψελίδας 3. Καθώς η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου παρουσιάζει χαμηλές τιμές συγκριτικά με την κατανάλωση οργανικού φορτίου, συμπεραίνεται πως ανταγωνιστικοί, μη ενεργοί

ηλεκτροχημικά, μικροοργανισμοί συνεισφέρουν στην κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος.

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα έντασης ρεύματος και συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου:



Διάγραμμα 5: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 3.

Η παραγωγή ρεύματος παρουσιάζει χαμηλές τιμές κατά τους κύκλους του εγκλιματισμού (μέγιστη τιμή περίπου 0.8 mA για τον πρώτο και δεύτερο κύκλο) και στη συνέχεια σημειώνεται αύξηση αυτής και μεγάλες διακυμάνσεις των τιμών έντασης στη διάρκεια κάθε κύκλου, οι οποίες αποδίδονται σε παρεμπόδιση της λειτουργίας της Κυψελίδας 3 λόγω της ύπαρξης ανταγωνιστικών μικροοργανισμών, του καταλύτη αναγωγής του οξυγόνου (biochar) και της συνδεσμολογίας. Στον έκτο κύκλο η ένταση του ρεύματος παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή που λαμβάνει κατά τη λειτουργία της Κυψελίδας 3 (2.2 mA), ενώ παράλληλα μειώνονται οι διακυμάνσεις, μέχρι που εμφανίζεται πιο σταθερή λειτουργία μετά τον όγδοο κύκλο. Παράλληλα εμφανίζεται μείωση της διάρκειας των κύκλων από τον όγδοο κύκλο και μετά. Επομένως η λειτουργία της Κυψελίδας 3 δυσχεραίνεται κατά κύριο λόγο εξαιτίας της παρουσίας ανταγωνιστικών μικροοργανισμών και σταθεροποιείται μετά το σχηματισμό του ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ. Για τη σταθεροποίηση της λειτουργίας της Κυψελίδας 3 απαιτήθηκαν 7 κύκλοι λειτουργίας συνολικής διάρκειας 1438 ωρών. Από το Διάγραμμα 5 συμπεραίνεται πως οι κύκλοι λειτουργίας δεν εμφανίζουν επαναληψιμότητα, καθώς δεν επιτυγχάνεται η ίδια μέγιστη τιμή του ρεύματος και η ίδια διάρκεια των κύκλων λειτουργίας.

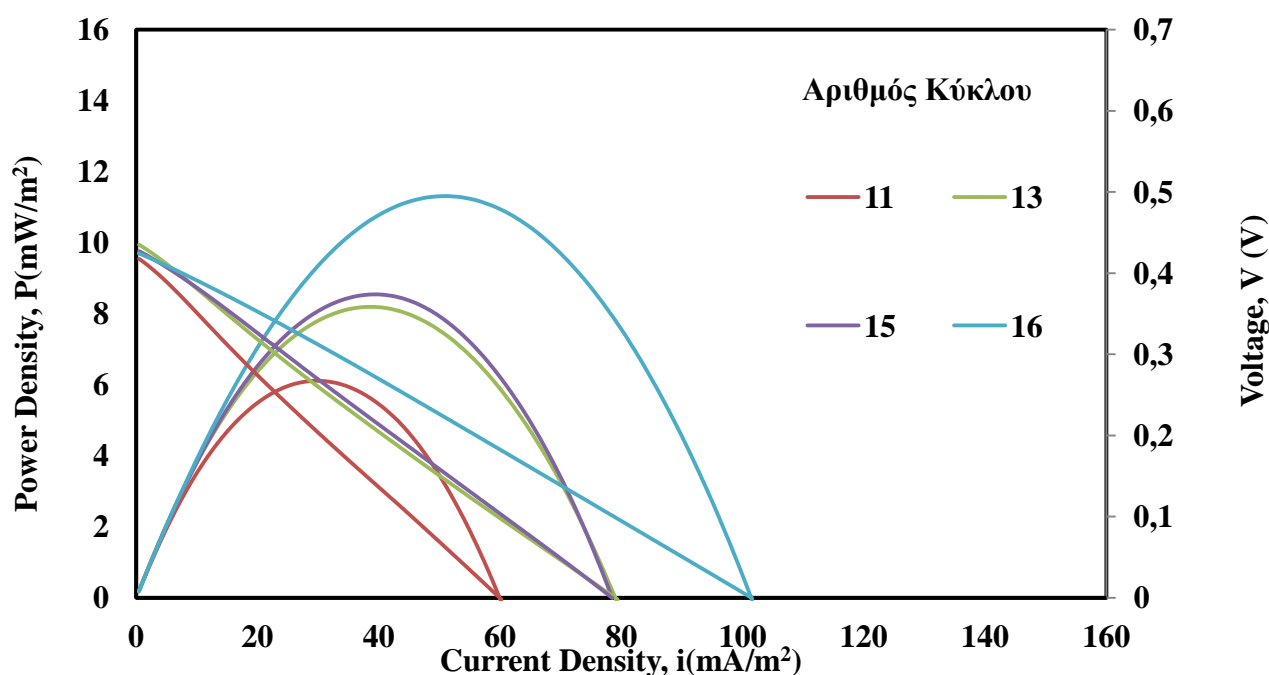
Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν δεδομένα pH και αγωγιμότητας για τους κύκλους λειτουργίας της Κυψελίδας 3.

Πίνακας 7: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 3.

Αριθμός Κύκλου	pH _{in}	pH _{out}	COND _{in} (mS/cm)	COND _{out} (mS/cm)
1	7.2	7.8	9.3	9.4
2	7.1	7.6	9.2	13.5
3	7.0	7.3	9.1	15.2
4	7.1	7.2	9.4	15.3
5	7.4	7.5	15.2	15.5
6	7.1	7.9	11.9	11.5
7	7.6	7.9	12.9	12.4
8	7.5	7.9	13.7	15.8
9	7.2	8.2	12.1	13.9
10	7.1	7.1	11.3	12.3
11	6.9	7.7	11.5	11.4
12	7.1	7.5	11.4	11.1
13	7.1	8.0	10.9	11.3
14	7.3	8.3	13.1	13.4
15	6.9	7.8	11.3	12.2
16	7.2	8.3	11.4	12.1

Ως τροφοδοσία της Κυψελίδας 3 χρησιμοποιήθηκε τροφοδοσία συνθετικού αποβλήτου γλυκόζης με ρυθμισμένες τιμές pH και αγωγιμότητας (pH εισόδου: 7.2 ± 0.2 , αγωγιμότητα εισόδου: 11.9 ± 1.1 mS/cm). Μετά την ολοκλήρωση κάθε κύκλου λειτουργίας σημειώθηκε αύξηση στην τιμή εξόδου, τόσο στο pH (pH εξόδου: 7.8 ± 0.3) όσο και στην αγωγιμότητα (αγωγιμότητα εξόδου: 12.9 ± 1.4 mS/cm). Η αύξηση των τιμών φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του τροφοδοτούμενου οργανικού φορτίου και της διάρκειας των κύκλων λειτουργίας της Κυψελίδας 3. Η αύξηση της τιμής της αγωγιμότητας αποδίδεται στη διάσπαση των ενώσεων από το βιοφίλμ και στην παρουσία των διαλυμάτων των ιχνοστοιχείων, ενώ η αύξηση στην τιμή του pH στη μεγάλη διάρκεια των κύκλων λειτουργίας (>80 h).

Ακολουθούν καμπύλες πόλωσης που προέκυψαν από πειράματα γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης (LSV):



Διάγραμμα 6: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 3.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων LSV παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6 με τη μορφή πυκνότητας ισχύος (αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας) για τους κύκλους στους οποίους πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η πυκνότητα ισχύος παρουσιάζει αύξηση από κάθε κύκλο στον επόμενο και λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της (11.3 mW/m²) στο δέκατο έκτο κύκλο, ο οποίος τροφοδοτήθηκε με συνθετικό απόβλητο αρχικής συγκέντρωσης οργανικού υποστρώματος 1032 mg COD/L (Πίνακας 6). Η αύξηση των τιμών ισχύος φαίνεται ανεξάρτητη της τροφοδοσίας και της διάρκειας των κύκλων λειτουργίας.

Οι τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος που έλαβε η Κυψελίδα 3 πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων LSV κυμάνθηκαν από 366 - 435 mV. Η επίτευξη των τιμών αυτών υποδεικνύει την παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ στην άνοδο της Κυψελίδας 3. Αν ληφθεί υπ' όψιν το γεγονός αυτό σε συνδιασμό με τις τιμές μέγιστης πυκνότητας ισχύος που μετρήθηκαν εξάγεται το συμπέρασμα πως υφίστανται ηλεκτροχημικές απώλειες οι οποίες παρεμποδίζουν τη λειτουργία της Κυψελίδας 3, εξαιτίας των οποίων δεν παρουσιάζονται επαναλήψιμοι κύκλοι λειτουργίας (Διάγραμμα i-t). Λόγω της γραμμικότητας των καμπυλών V – i του Διαγράμματος 6 συμπεραίνεται πως οι απώλειες που επικρατούν είναι ωμικές. Από την κλίση των V – i καμπυλών και το νόμο Jacobi μπορεί να υπολογιστεί η εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 3 για κάθε κύκλο λειτουργίας. Η εσωτερική ωμική αντίσταση παρουσιάζει αύξηση όσο αυξάνεται η κλίση των καμπυλών, ενώ η πυκνότητα ισχύος παρουσιάζει, αντίστοιχα, μείωση. Οι μετρήσεις των πειραμάτων LSV και οι υπολογισθείσες αντιστάσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 3 με συνθετικό απόβλητο γλυκόζης.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	P _{max} (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
7	1652	1.2	366	1380
11	353	6.1	417	276
13	1472	8.2	435	226
15	1356	8.6	427	216
16	1032	11.3	424	173

Από τις τιμές που εμφανίζονται στον Πίνακα 8 παρατηρείται πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (11.3 mW/m²) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 173 Ω. Στους υπόλοιπους κύκλους οι εσωτερικές αντιστάσεις είναι υψηλότερες (216-1380 Ω) και αντίστοιχα οι μέγιστες τιμές πυκνότητας ισχύος χαμηλότερες. Επομένως η Κυψελίδα 3 είχε τη δυνατότητα να λειτουργήσει αποτελεσματικότερα, παρεμποδίστηκε όμως η λειτουργία της από παράγοντες που συνεισέφεραν στην εσωτερική αντίσταση, συγκεκριμένα από την ύπαρξη του βιοφίλμ (ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων και ανταγωνιστικών μικροοργανισμών), το συνθετικό απόβλητο γλυκόζης, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και η εξωτερική συνδεσμολογία του κελιού.

1.4 Κυψελίδα 4 (λειτουργία με condensate)

Θα παρουσιαστούν αποτελέσματα που αφορούν τροφοδοσία της κυψελίδας με condensate διαφορετικών συγκεντρώσεων COD. Συγκεκριμένα απεικονίζονται οι μετρήσεις για 5 κύκλους λειτουργίας με 500 mg/L, 4 κύκλους λειτουργίας με 800 mg/L και 8 κύκλους λειτουργίας με τροφοδοσίες διαφορετικών συγκεντρώσεων (400, 500, 600, 800, 1200, 1400, 3000, 4000 mg/L αντίστοιχα). Η αλλαγή του κύκλου πραγματοποιείται όταν καταγραφεί χαμηλή ένταση ρεύματος και μετρηθεί αρκετά χαμηλή η τιμή των COD συγκριτικά με την τιμή στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως πίνακες που περιλαμβάνουν δεδομένα οργανικού φορτίου ανά κύκλο και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ανά κύκλο (Πίνακας 9, 12 και 15). Στη συνέχεια παρουσιάζονται διαγράμματα τάσης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου συνοδευόμενα από παρουσίαση της συγκέντρωσης COD (σε mg/l) συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 7, 10 και 12). Έπειτα παρατίθενται πίνακες δεδομένων pH και αγωγιμότητας για κάθε κύκλο τροφοδοσίας (Πίνακας 10, 13 και 16). Τέλος παρατίθενται καμπύλες πόλωσης που αφορούν στη λειτουργία της Κυψελίδας 4 ως γραφήματα δυναμικού και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας έντασης του ρεύματος (Διάγραμμα 8, 11, 13, 14). Σημειώνεται πως η ισχύς και η ένταση του ρεύματος παρουσιάζονται ανηγμένες ως προς την επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων με σκοπό να διευκολυνθεί η σύγκριση των δεδομένων.

1.4.1 500 mg/L

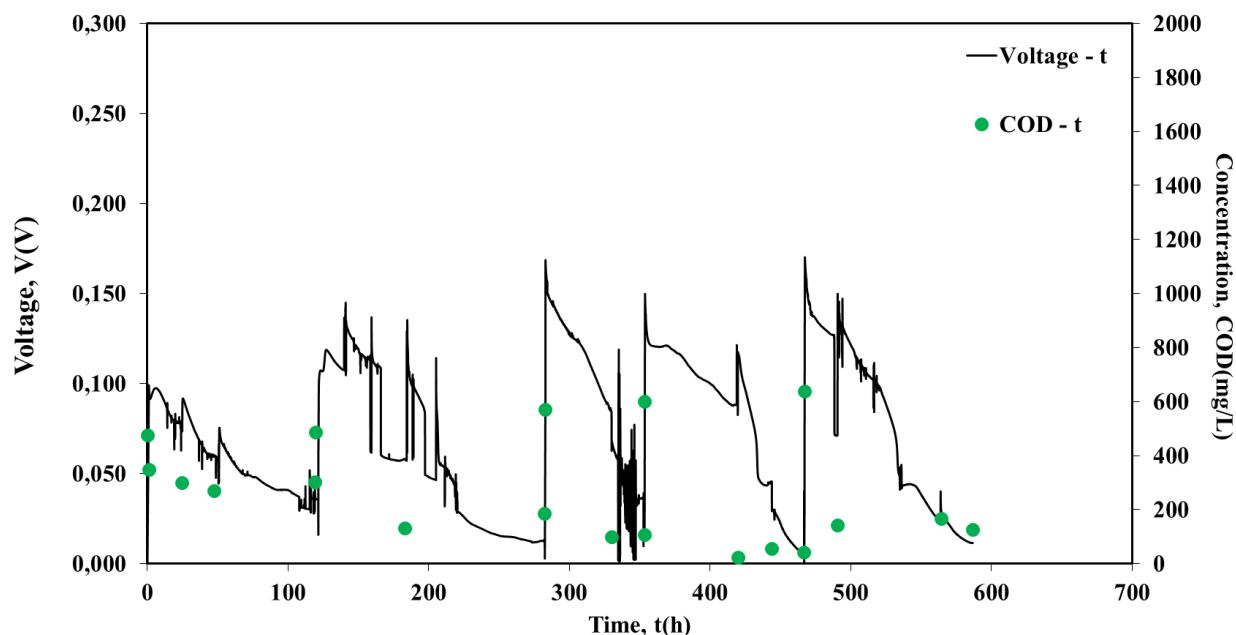
Η κυψελίδα λειτουργεί με condensate 500 mg/L COD για 586 ώρες χωρισμένες σε 5 κύκλους λειτουργίας. Τα αποτελέσματα των κύκλων αυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 8:

Πίνακας 9: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία 500 mg COD/L.

Αριθμός Κύκλου	CODin (mg/L)	Διάρκεια (h)	Removal (%)	CE(%)
1	475	119	36.3	107.5
2	487	162	61.7	61.7
3	571	70	81.1	40.1
4	600	113	93.1	33.3
5	638	119	80.3	36.2

Η διάρκεια των κύκλων της κυψελίδας φαίνεται ανεξάρτητη της συγκέντρωσης οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία. Η κατανάλωση οργανικού φορτίου φαίνεται να αυξάνεται για τους τέσσερις πρώτους κύκλους ανάλογα με τη συγκέντρωση οργανικού φορτίου που τροφοδοτείται, ενώ αποκτά υψηλές τιμές μετά τον τρίτο κύκλο (μέση τιμή για τους κύκλους 1 ως 5 $70.5\% \pm 17.2\%$). Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου παρουσιάζει μείωση για τους κύκλους 2-4, ενώ ο πρώτος κύκλος θα εξαιρεθεί από τις μετρήσεις, καθώς η τιμή του οφείλεται πιθανώς σε πειραματικά σφάλματα (μέση τιμή για τους κύκλους 2 ως 5 $42.8\% \pm 9.4\%$). Φαίνεται πως η αύξηση της συγκέντρωσης του condensate οδηγεί σε μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου.

Το διάγραμμα τάσης ρεύματος και συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ως προς το χρόνο παρατίθεται παρακάτω:



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).

Η τιμή της τάσης σε κάθε κύκλο λειτουργίας παρουσιάζει αύξηση μέχρι μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια σταδιακή μείωση παράλληλη με την κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος. Η μέγιστη τάση σε κάθε κύκλο παρουσιάζει αύξηση, με τη μέγιστη τιμή που σημειώνεται κατά τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τη συγκεκριμένη τροφοδοσία (0.17 V) να σημειώνεται στον πέμπτο κύκλο λειτουργίας. Οι κύκλοι λειτουργίας δε φαίνεται να είναι επαναλήψιμοι, καθότι δεν επιτυγχάνεται η ίδια μέγιστη τιμή της τάσης και η ίδια διάρκεια των κύκλων. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στις τιμές της τάσης κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου, σε συνδιασμό με τις τιμές απόδοσης που παρουσιάστηκαν παραπάνω, εξάγεται το συμπέρασμα πως η λειτουργία της Κυψελίδας 4 δυσχεραίνεται από την ανάπτυξη ανταγωνιστικών μικροοργανισμών και τη σύσταση του τροφοδοτούμενου condensate.

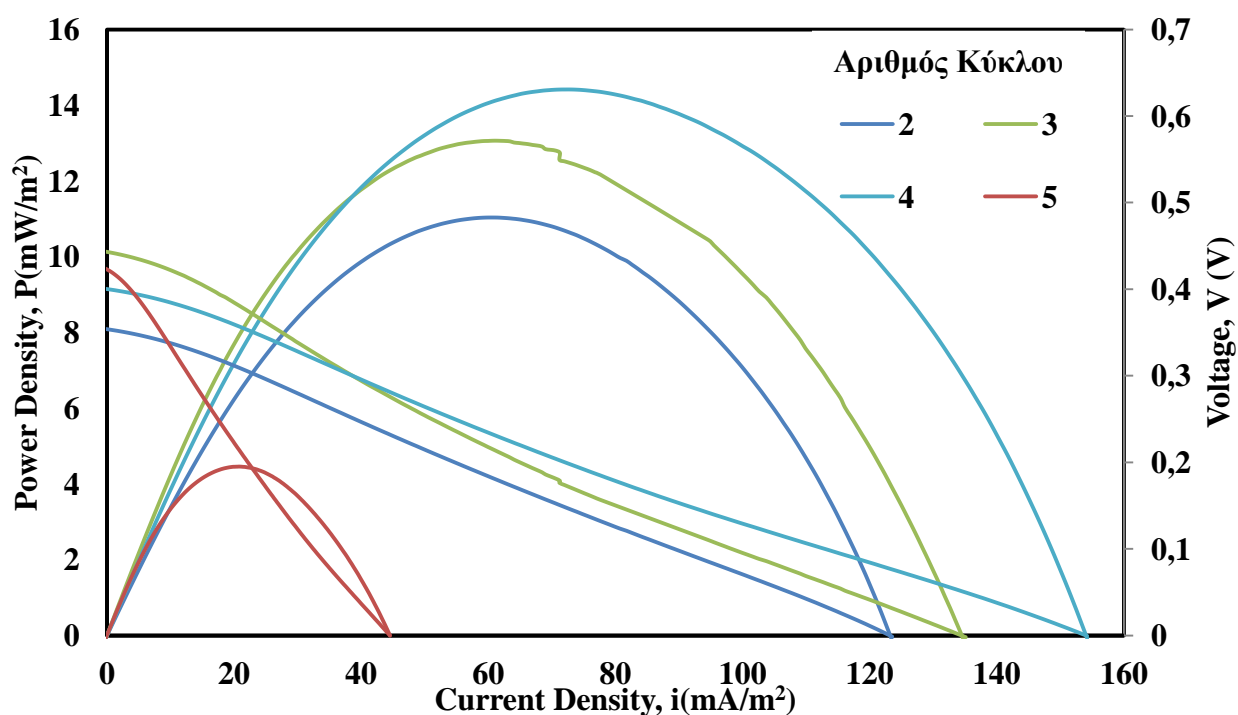
Παρακάτω παρουσιάζονται δεδομένα pH-αγωγιμότητας για κάθε κύκλο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία της αναφερόμενης συγκέντρωσης mg COD/L:

Πίνακας 10: Τιμές pH και αγωγιμότητας για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με condensate συγκέντρωσης 500 mg COD/L.

Αριθμός Κύκλου	pH _{in}	pH _{out}	COND _{in} (mS/cm)	COND _{out} (mS/cm)
1	6.7	5.6	5.4	4.3
2	6.3	5.8	6.4	4.5
3	6.7	5.8	4.9	4.5
4	6.6	6.7	4.9	6.1
5	6.5	5.9	4.9	2.6

Οι τιμές pH και αγωγιμότητας του condensate που τροφοδοτήθηκε κυμαίνονται γύρω από τις εξής μέσες τιμές: pH εισόδου: 6.6 ± 0.1 , αγωγιμότητα εισόδου: 5.3 ± 0.5 mS/cm. Μετά το πέρας κάθε κύκλου λειτουργίας παρατηρήθηκε αύξηση στην τιμή pH της εξόδου και αγωγιμότητας της εξόδου σε σχέση με αυτές της εισόδου (pH εξόδου: 5.9 ± 0.3 , αγωγιμότητα εξόδου: 4.4 ± 0.8 mS/cm). Η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται στη διάσπαση των ενώσεων του υποστρώματος από το βιοφίλμ.

Στη συνέχεια παρατίθενται καμπύλες πόλωσης κατασκευασμένες μέσω πειραμάτων LSV για τους κύκλους τροφοδοσίας που αναγράφονται:



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές $V - i$) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων LSV παρουσιάζονται για τους κύκλους στους οποίους πραγματοποιήθηκαν στο Διάγραμμα 8 με την εξής μορφή: πυκνότητα ισχύος

(αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος καταγράφηκε στον τέταρτο κύκλο λειτουργίας και ισούται με 14.4 mW/m^2 , ενώ η συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος που τροφοδοτήθηκε στον εν λόγω κύκλο ισούται με 600 mg COD/L (Πίνακας 9). Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που καταγράφηκαν για τους υπόλοιπους κύκλους λειτουργίας παρουσίασαν μικρότερες τιμές, ενώ η τιμή του πέμπτου κύκλου λειτουργίας εμφανίζεται αισθητά χαμηλότερη από των υπόλοιπων κύκλων.

Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος που επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 1 πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων LSV κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών $360 - 452 \text{ mV}$. Η επίτευξη των τιμών αυτών υποδεικνύει την παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ. Το συμπέρασμα αυτό, σε συνδιασμό με τις μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν, υποδεικνύει την παρουσία ηλεκτροχημικών απωλειών που παρεμποδίζουν τη λειτουργία της Κυψελίδας 4, εξαιτίας των οποίων δεν παρουσιάζονται επαναλήψιμοι κύκλοι λειτουργίας (Διάγραμμα i-t). Από τη μορφή των καμπυλών $V - i$ του Διαγράμματος 8 εξάγεται ο τύπος των ηλεκτροχημικών απωλειών που παρουσιάζονται στο κελί. Καθώς η μορφή των καμπυλών είναι γραμμική συμπεραίνεται πως επικρατούν ωμικές απώλειες. Από την κλίση των καμπυλών και το νόμο Jacobi υπολογίζονται οι εσωτερικές αντιστάσεις της Κυψελίδας 4 για κάθε κύκλο λειτουργίας, οι οποίες παρουσιάζονται μαζί με τις μετρήσεις των πειραμάτων LSV στον Πίνακα 11.

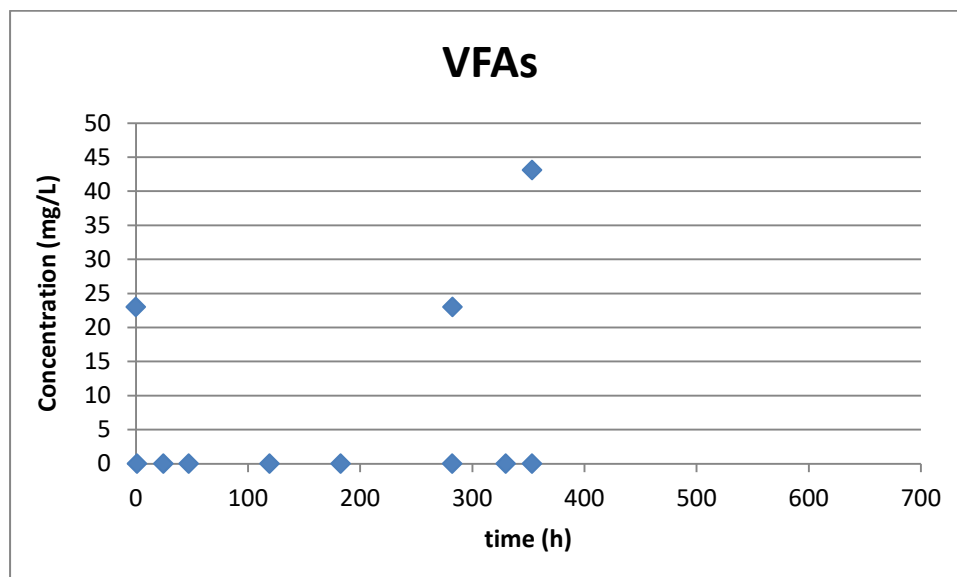
Πίνακας 11: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία συγκέντρωσης 500 mg/L COD .

Αριθμός Κύκλου	CODin (mg/L)	Pmax (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
2	487	11.0	360	120
3	571	13.1	452	138
4	600	14.4	407	110
5	638	4.5	429	414

Από τον Πίνακα 11 παρατηρείται πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αναπτύχθηκε από την Κυψελίδα 4 (14.4 mW/m^2) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 110Ω . Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, όπου επιτεύχθηκαν μικρότερες μέγιστες πυκνότητες ισχύος, οι υπολογιζόμενες εσωτερικές αντιστάσεις της Κυψελίδας 4 ήταν μεγαλύτερες. Στην εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 4 συνεισέφερε η ύπαρξη του βιοφίλμ (ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων και ανταγωνιστικών μικροοργανισμών), η σύσταση του condensate, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και η εξωτερική συνδεσμολογία του κελιού. Η αυξημένη εσωτερική αντίσταση που παρατηρήθηκε στους υπόλοιπους κύκλους ($120 - 414 \Omega$) σε σύγκριση με την ελάχιστη τιμή (110Ω) υποδεικνύει πως η Κυψελίδα 4 είχε τη δυνατότητα να λειτουργήσει πιο αποτελεσματικά, κάτι που δεν πραγματοποιήθηκε εξαιτίας των ηλεκτροχημικών

απωλειών της Κυψελίδας 4, οι οποίες οφείλονται στους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Επιπροσθέτως παρατίθεται και διάγραμμα συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων συναρτήσει του χρόνου:



Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) συναρτήσει του χρόνου για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία 500 mg COD/L).

Για την τροφοδοσία με απόβλητο condensate μελετάται η συγκέντρωση σε ακετικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό, βουτυρικό, ισοβαλερικό και βαλερικό οξύ κατά την τροφοδοσία και τη δειγματοληψία της Κυψελίδας 4. Οι εικονιζόμενες συγκεντρώσεις αντιστοιχούν κυρίως σε βουτυρικό οξύ, με μια μικρότερη ποσότητα προπιονικού. Στους περισσότερους κύκλους η συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων σχεδόν μηδενίζεται.

1.4.2 800 mg/L

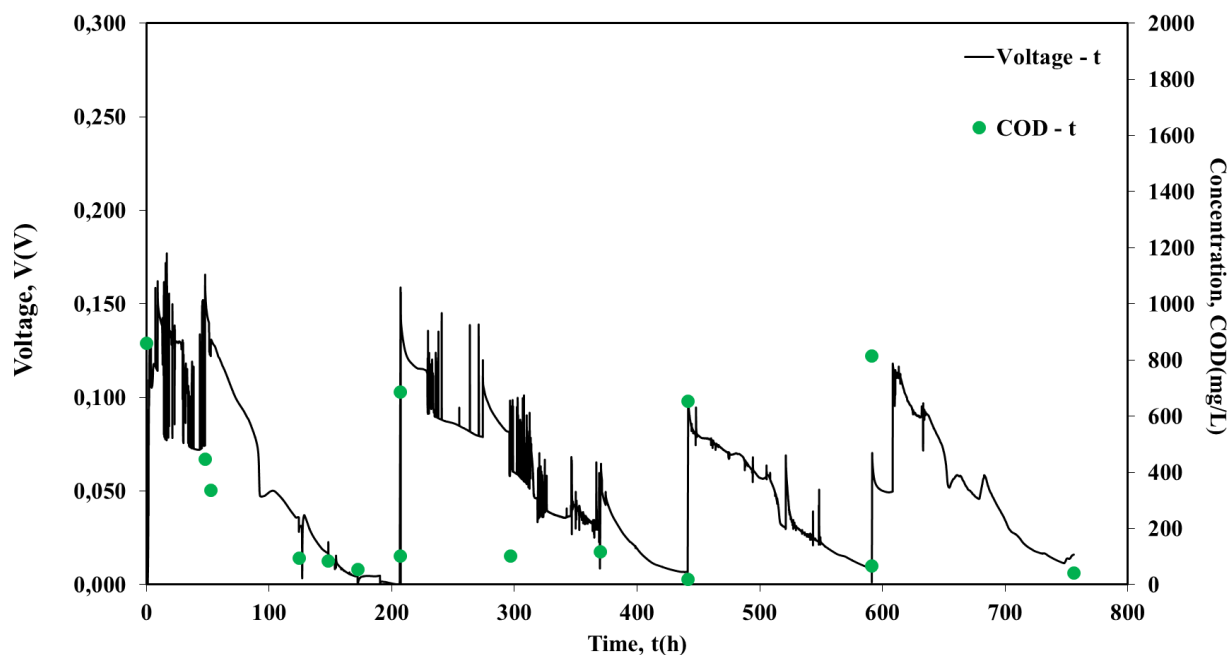
Η λειτουργία της κυψελίδας με condensate 800 mg COD /L διαρκεί 756 ώρες και χωρίζεται σε 4 κύκλους. Τα αποτελέσματα των κύκλων αυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 12:

Πίνακας 12: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία 800 mg COD/L.

Αριθμός Κύκλου	CODin (mg/L)	Διάρκεια (h)	Removal (%)	CE(%)
1	861	206	87.9	24.5
2	686	234	97.2	27.8
3	653	149	89.5	31.7
4	816	164	94.9	24.0

Η απομάκρυνση οργανικού φορτίου κατά τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία condensate 800 mg COD/L ήταν υψηλή ($92.4\% \pm 3.7\%$). Ο συντελεστής απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου είναι χαμηλότερος από ότι στη λειτουργία με τροφοδοσία condensate 500 mg COD/L ($27.0\% \pm 2.8\%$), δεν παρουσιάζει όμως εξίσου μεγάλες διακυμάνσεις. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 12 φαίνεται πως η μείωση της απόδοσης συνδέεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού υποστρώματος στην είσοδο. Από την τιμή του συντελεστή απόδοσης, και λαμβάνοντας υπ' όψιν τα ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού φορτίου, συμπεραίνεται πως η κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος πραγματοποιήθηκε και από ανταγωνιστικούς μικροοργανισμούς (μη ενεργούς ηλεκτροχημικά), οι οποίοι δε συνεισέφεραν στην παραγωγή ρεύματος.

Παρακάτω θα παρουσιαστεί το διάγραμμα τάσης ρεύματος, συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ως προς το χρόνο:



Διάγραμμα 10: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 (τροφοδοσία 800 mg/L COD).

Η μέγιστη τάση εμφανίζεται στον πρώτο κύκλο και ισούται με 0.18 V. Στους επόμενους κύκλους η τιμή της μέγιστης τάσης μειώνεται σταδιακά. Στην αρχή κάθε κύκλου παρατηρείται αύξηση της τάσης, η οποία στη συνέχεια μειώνεται προοδευτικά με την κατανάλωση οργανικού υποστρώματος. Από το Διάγραμμα 10 παρατηρούνται διακυμάνσεις στις τιμές τάσης κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου λειτουργίας, ιδιαίτερα στον πρώτο και δεύτερο κύκλο, από τις οποίες, σε συνδιασμό με τις τιμές του συντελεστή απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η λειτουργία της Κυψελίδας 4 δυσχεραίνεται από την ύπαρξη ανταγωνιστικών μικροοργανισμών και τη συνδεσμολογία. Επίσης παρατηρείται πως δεν παρουσιάζονται επαναλήψιμοι κύκλοι λειτουργίας της Κυψελίδας 4, καθότι δεν επιτυγχάνονται η ίδια μέγιστη τιμή τάσης του ρεύματος και η ίδια διάρκεια των κύκλων λειτουργίας.

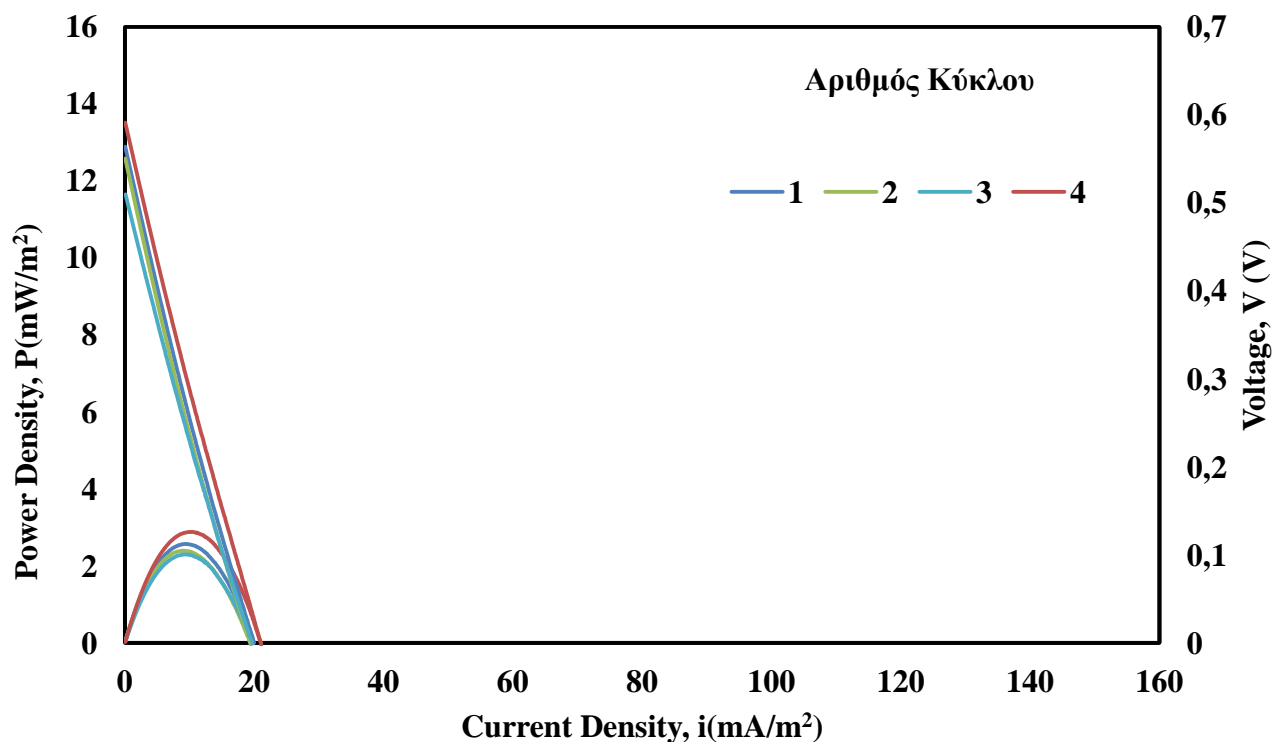
Στη συνέχεια παρατίθενται δεδομένα pH-αγωγιμότητας για κάθε κύκλο λειτουργίας:

Πίνακας 13: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 4 (800 mg/L COD).

Αριθμός Κύκλου	pH _{in}	pH _{out}	COND _{in} (mS/cm)	COND _{out} (mS/cm)
1	6.5	5.9	4.9	2.5
2	6.6	5.7	4.9	2.4
3	6.4	5.6	4.7	2.4
4	6.5	5.3	4.9	3.9

Η Κυψελίδα 4 τροφοδοτείται με condensate με μέση τιμή pH και αγωγιμότητας 6.5 ± 0.1 και 4.9 ± 0.1 mS/cm αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση κάθε κύκλου λειτουργίας παρατηρείται μείωση και των δύο τιμών στην έξοδο (pH εξόδου: 5.6 ± 0.2 , αγωγιμότητα εξόδου: 2.8 ± 0.5 mS/cm).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων LSV παρατίθενται σε μορφή καμπυλών πόλωσης κατασκευασμένων για τους αναγραφόμενους κύκλους τροφοδοσίας:



Διάγραμμα 11: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές $V - i$) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία 800 mg/L COD).

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 11 με τη μορφή πυκνότητας ισχύος (αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας) για τους συγκεκριμένους κύκλους στους οποίους πραγματοποιήθηκαν πειράματα LSV. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος καταγράφηκε στον τέταρτο κύκλο λειτουργίας (2.9 mW/m²) με αρχική συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος 816 mg COD/L (Πίνακας 12). Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν στα πειράματα που αφορούν τους υπόλοιπους κύκλους παρουσίασαν παραπλήσιες τιμές.

Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος που επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 4 πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων LSV έλαβε τιμές από 509 - 591 mV. Η επίτευξη δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συνεπάγεται την παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ και, σε συνδιασμό με τις τιμές μέγιστης πυκνότητας ισχύος που μετρήθηκαν, την ύπαρξη ηλεκτροχημικών απωλειών που παρεμποδίζουν τη λειτουργία της

Κυψελίδας 4 και την επίτευξη επαναλήψιμων κύκλων λειτουργίας (Διάγραμμα i-t). Από τις καμπύλες $V - i$ του Διαγράμματος 11 μπορεί να εξαχθεί ο τύπος των ηλεκτροχημικών απωλειών που παρουσιάζονται στο κελί. Συγκεκριμένα, εξαιτίας της γραμμικότητάς τους, φαίνεται πως επικρατούν ωμικές απώλειες. Από την κλίση των καμπυλών $V - i$ υπολογίζεται η εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 4 για κάθε κύκλο λειτουργίας σύμφωνα με το νόμο του Jacobi.

Πίνακας 14: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία συγκέντρωσης 800 mg/L COD.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	P _{max} (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
1	861	2.6	563	1124
2	686	2.4	550	1167
3	653	2.3	509	1071
4	816	2.9	591	1059

Από τον Πίνακα 14 παρατηρείται πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αναπτύχθηκε από την Κυψελίδα 4 (2.9 mW/m²) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 1059 Ω. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις που επιτεύχθηκαν μικρότερες μέγιστες πυκνότητες ισχύος οι εσωτερικές αντιστάσεις της Κυψελίδας 4 που υπολογίστηκαν ήταν υψηλότερες. Ωστόσο οι μικρές διαφορές των εσωτερικών αντιστάσεων, και αντίστοιχα των μεγίστων πυκνοτήτων ισχύος, υποδεικνύουν τη μικρή επίδραση των ηλεκτροχημικών απωλειών στη λειτουργία του συστήματος και τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 κοντά στις συνθήκες μέγιστης αποτελεσματικότητάς της για την τροφοδοσία με συγκέντρωση 800 mg COD/L. Οι πηγές ηλεκτροχημικών απωλειών στο σύστημα είναι το βιοφίλμ, η εξωτερική συνδεσμολογία, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και η σύσταση του αποβλήτου condensate. Η τελευταία φαίνεται πως αποτελεί σημαντική πηγή εσωτερικών αντιστάσεων αν ληφθούν υπ' όψιν τα αποτελέσματα της λειτουργίας της Κυψελίδας 4 με condensate συγκέντρωσης 500 mg COD/L, ενώ φαίνεται να ευνοεί και την ανάπτυξη ανταγωνιστικών μικροοργανισμών.

1.4.3 Τροφοδοσίες διαφορετικής συγκέντρωσης COD

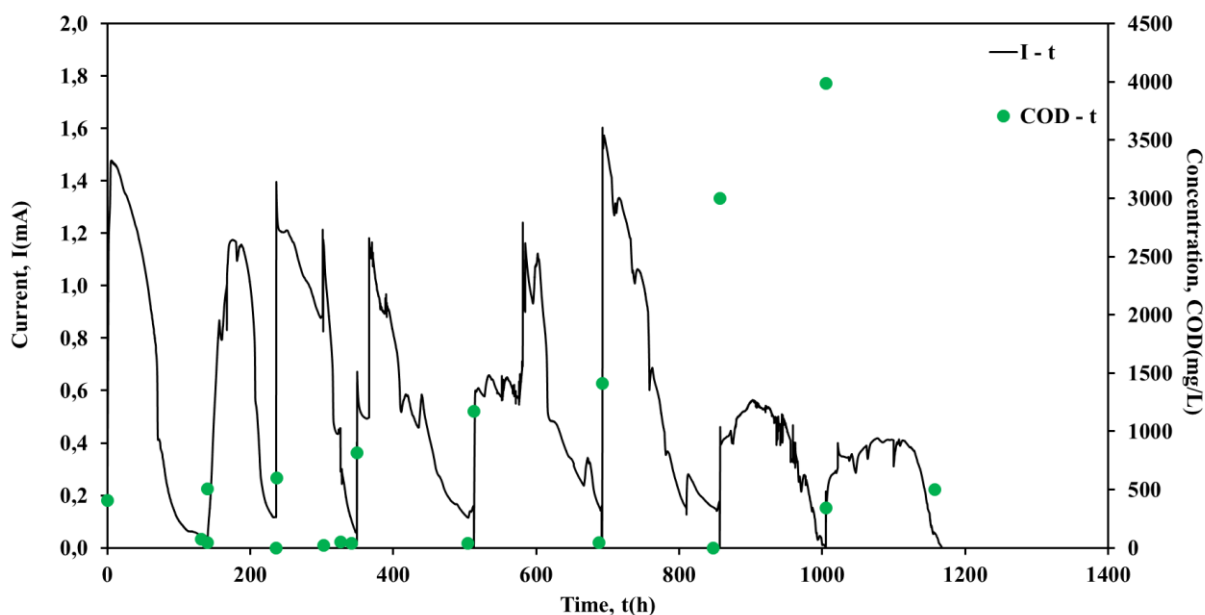
Η κυψελίδα λειτούργησε υπό αυτές τις συνθήκες για 1167 ώρες χωρισμένες σε 8 κύκλους λειτουργίας. Τα αποτελέσματα αυτών συνοψίζονται παρακάτω:

Πίνακας 15: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία διαφορετικής συγκέντρωσης COD.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	Δt Cycle (h)	ΔCOD (mg/L)	Removal (%)	CE (%)
1	408	140	362	89%	51%
2	508	96	508	99%	26%
3	600	113	558	93%	33%
4	816	164	774	95%	21%
5	1175	179	1128	96%	18%
6	1413	164	1412	99%	15%
7	3003	148	2658	89%	0.2%
8	3988	152	3484	87%	2.9%

Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου εμφανίζεται υψηλή ($93\% \pm 3.9\%$). Ο συντελεστής απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου είναι 51% στον πρώτο κύκλο και στη συνέχεια μειώνεται με την αύξηση του οργανικού υποστρώματος (μέση τιμή $21\% \pm 11.9\%$). Και οι δύο τιμές εμφανίζονται ανεξάρτητες της διάρκειας των κύκλων, η οποία παρουσιάζει διακυμάνσεις αλλά όχι σταθερή αύξηση ή μείωση. Από τα δεδομένα αυτά επαληθεύονται τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν κατά τα προηγούμενα πειράματα που αφορούν την Κυψελίδα 4 για την επίδραση της συγκέντρωσης οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία στην απόδοση ηλεκτρικού φορτίου και την ανάπτυξη ανταγωνιστικών, μη ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα έντασης ρεύματος και συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ως προς το χρόνο:



Διάγραμμα 12: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD).

Οι τιμές έντασης του ρεύματος δεν παρουσιάζουν επαναληψιμότητα, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 12, καθώς δεν επιτυγχάνεται η ίδια μέγιστη τιμή του ρεύματος και η ίδια διάρκεια των κύκλων λειτουργίας. Στους πρώτους έξι κύκλους λειτουργίας (400-1400 mg COD/L) η ένταση του ρεύματος παρουσιάζει παρόμοιες μέγιστες τιμές, οι οποίες στη συνέχεια μειώνονται παράλληλα με την κατανάλωση του υποστρώματος, ενώ η ένταση μεγιστοποιείται στον έκτο κύκλο όπου και λαμβάνει την τιμή 1.6 mA. Στους δύο τελευταίους, όπου η συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στην είσοδο λαμβάνει τις τιμές 3000 και 4000 mg COD/L, η μέγιστη ένταση του ρεύματος φαίνεται να λαμβάνει χαμηλότερες τιμές, οι οποίες διατηρούνται κατά τη διάρκεια του κύκλου και μειώνονται απότομα κατά την εξάντληση του υποστρώματος. Η μορφή αυτή του Διαγράμματος 12 οφείλεται στην επίδραση των ανταγωνιστικών μικροοργανισμών, στην οποία οφείλονται και οι διακυμάνσεις που εμφανίζονται στις τιμές της έντασης του ρεύματος κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου λειτουργίας, καθώς και στην τροφοδοσία condensate υψηλής συγκέντρωσης οργανικών.

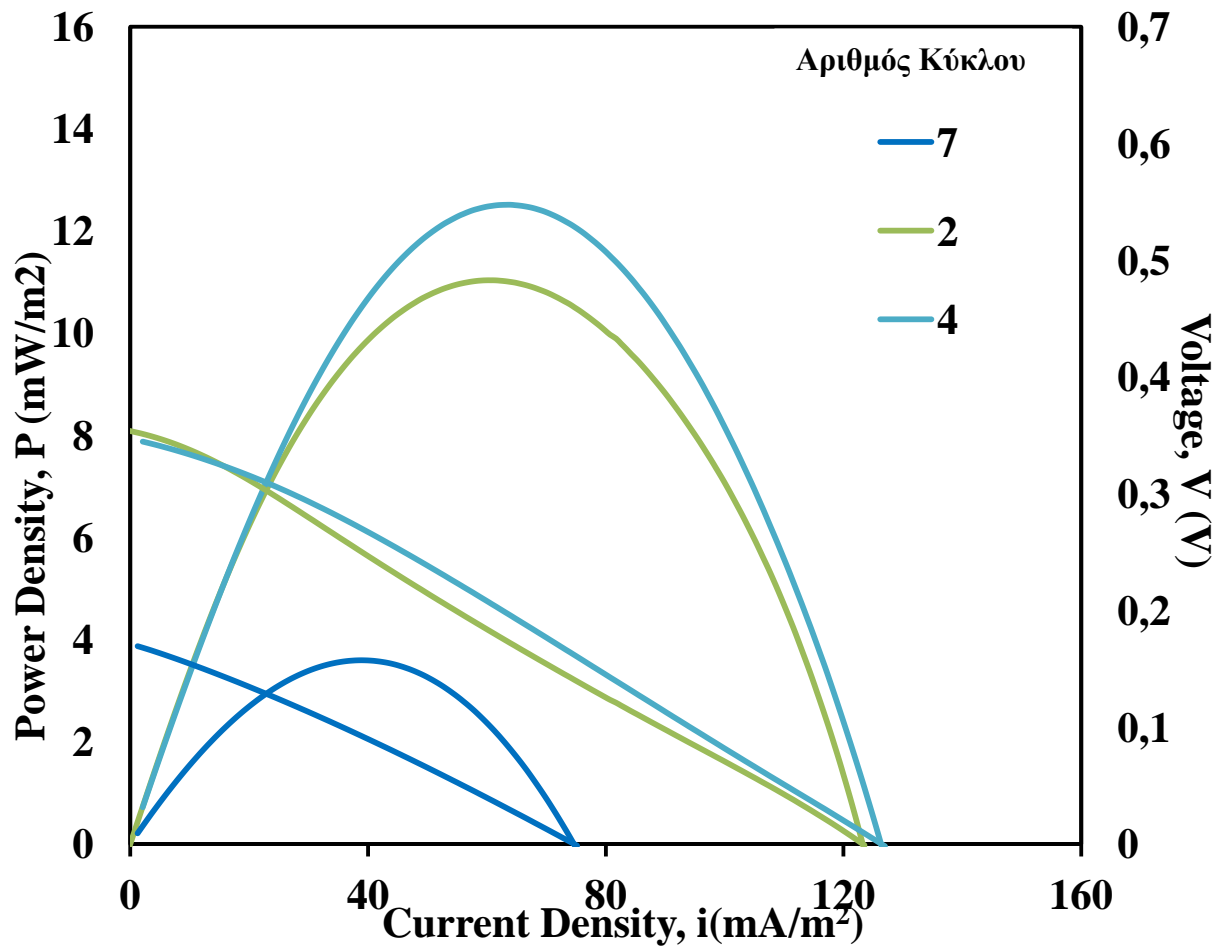
Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν δεδομένα pH-αγωγιμότητας για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4:

Πίνακας 16: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 4 (τροφοδοσία διαφορετικής συγκέντρωσης COD).

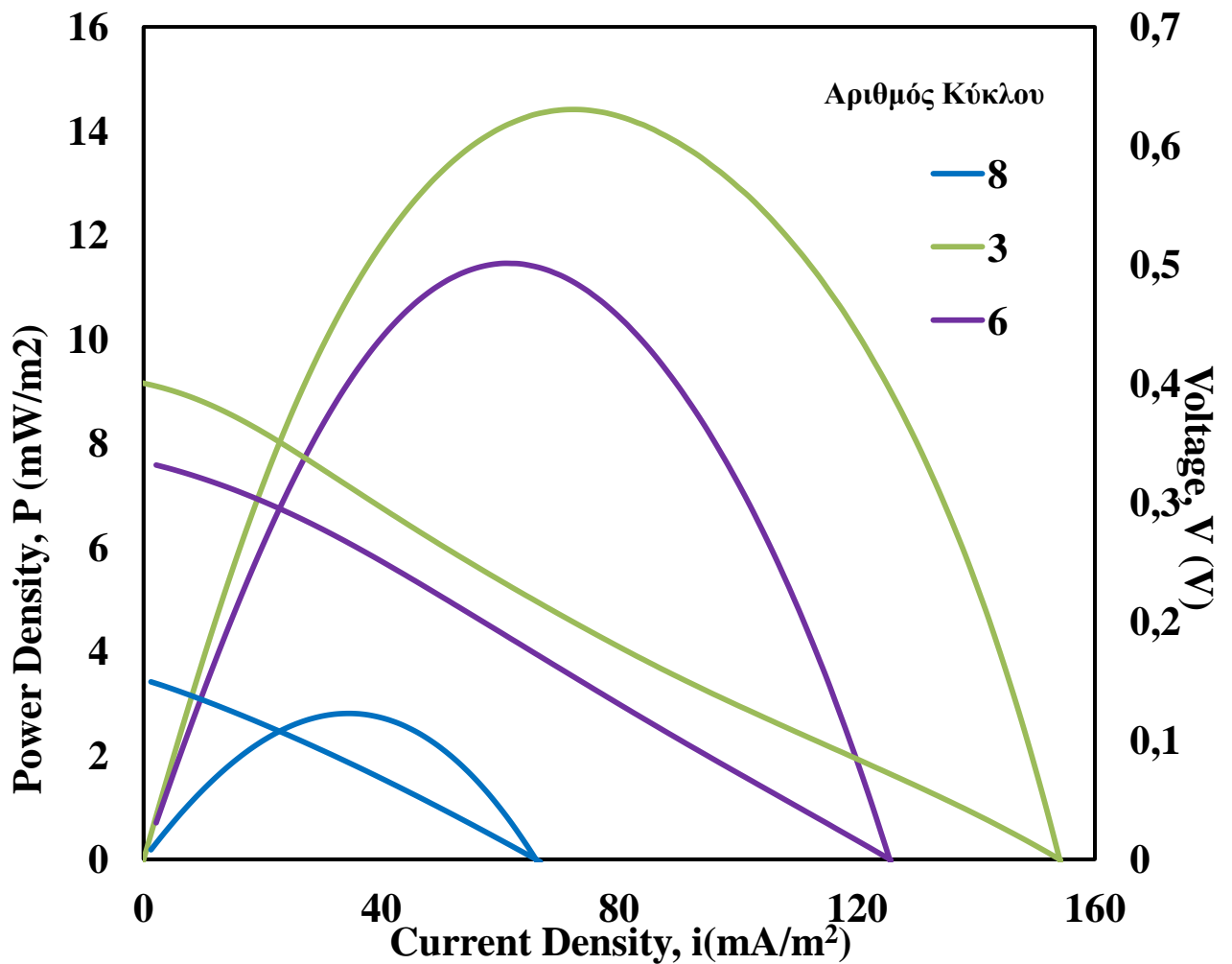
Αριθμός Κύκλου	pH _{in}	pH _{out}	COND _{in} (mS/cm)	COND _{out} (mS/cm)
1	6.8	5.6	6.3	-
2	6.7	5.9	-	4.4
3	6.6	6.7	4.9	6.1
4	6.5	5.3	4.9	3.9
5	6.6	5.4	4.9	4.1
6	6.6	5.6	5.5	3.9
7	5.1	5.3	6.8	3.7
8	4.8	4.9	3.8	3.3

Η τροφοδοσία αποβλήτου condensate παρουσιάζει της εξής τιμές pH και αγωγιμότητας: pH εισόδου: 6.2 ± 0.6 , αγωγιμότητα εισόδου: 5.3 ± 0.8 mS/cm. Στις τιμές εξόδου παρουσιάζονται διακυμάνσεις, όμως κατά μέσο όρο παρατηρείται μείωση των τιμών μετά το πέρας των κύκλων λειτουργίας (pH εξόδου: 5.6 ± 0.4 , αγωγιμότητα εξόδου: 4.2 ± 0.6 mS/cm).

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων γραμμικής βολταμμετρίας σάρωσης (LSV) στα Διαγράμματα 13 και 14.



Διάγραμμα 13: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πώλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές $V - i$) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD). (1)



Διάγραμμα 14: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD). (2)

Στα Διαγράμματα 13 και 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των LSV πειραμάτων στη μορφή πυκνότητας ισχύος (αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας) για τους συγκεκριμένους κύκλους στους οποίους αυτά πραγματοποιήθηκαν. Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν στα στους κύκλους 2, 3, 4 και 6 παρουσίασαν παραπλήσιες τιμές, ενώ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος για τη συνολική λειτουργία της Κυψελίδας 4 (14.4 mW/m^2) καταγράφηκε στον τρίτο κύκλο λειτουργίας με αρχική συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος 600 mg COD/L (Πίνακας 15). Οι κύκλοι 7 και 8 παρουσιάζουν χαμηλότερη πυκνότητα ισχύος (3.6 και 4.8 mW/m^2 αντίστοιχα).

Το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος που επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 1 πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων LSV κυμάνθηκε από $149 - 407 \text{ mV}$. Η επίτευξη του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος υποδεικνύει την παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ, ενώ αξίζει να σημειωθεί πως λαμβάνει τις χαμηλότερες τιμές του (169 και 149 mV) στον έβδομο και όγδοο κύκλο αντίστοιχα. Με βάση και τις τιμές

μέγιστης πυκνότητας ισχύος που μετρήθηκαν γίνονται αντιληπτές ηλεκτροχημικές απώλειες που παρεμποδίζουν τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 και δεν επιτρέπουν την εμφάνιση επαναλήψιμων κύκλων λειτουργίας (Διάγραμμα i-t). Από τις καμπύλες $V - i$ των Διαγραμμάτων 13, 14 και το νόμο Jacobi υπολογίζεται η εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 4 για κάθε κύκλο λειτουργίας. Επίσης, από τη γραμμική μορφή αυτών εξάγεται το συμπέρασμα πως οι εν λόγω αντιστάσεις οφείλονται κυρίως σε ωμικές υπερτάσεις.

Ακολουθεί παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων LSV:

Πίνακας 17: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	P _{max} (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
2	508	11.0	360	120
3	600	14.4	407	110
4	816	12.5	344	122
6	1413	11.5	331	122
7	3003	3.6	169	97
8	3988	2.8	149	93

Από τον Πίνακα 17 γίνεται αντιληπτό πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αναπτύχθηκε από την Κυψελίδα 1 (14.4 mW/m²) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 110 Ω. Στους κύκλους 2, 3, 4 και 6 οι εσωτερικές αντιστάσεις, όπως και οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος, είναι παραπλήσιες και προέρχονται από την ύπαρξη του βιοφίλμ (ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων και ανταγωνιστικών μικροοργανισμών), τη σύσταση του condensate, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και την εξωτερική συνδεσμολογία του κελιού. Στους δύο τελευταίους κύκλους οι αντιστάσεις είναι μικρότερες (97 και 93 Ω αντίστοιχα).

1.5 Κυψελίδα 5

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αφορούν τροφοδοσία της κυψελίδας με condensate διαφορετικών συγκεντρώσεων COD. Συγκεκριμένα απεικονίζονται οι μετρήσεις για 5 κύκλους λειτουργίας με 500 mg/L, 10 κύκλους λειτουργίας με 800 mg/L και 8 κύκλους λειτουργίας με τροφοδοσίες διαφορετικής συγκέντρωσης ανά κύκλο (400, 500, 600, 800, 1200, 1400, 3000, 4000 mg/L αντίστοιχα). Η αλλαγή του κύκλου πραγματοποιείται όταν καταγραφεί χαμηλή ένταση ρεύματος και μετρηθεί αρκετά χαμηλή η τιμή των COD συγκριτικά με αυτή στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν με τη μορφή πινάκων που περιλαμβάνουν δεδομένα οργανικού φορτίου ανά κύκλο και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ανά κύκλο (Πίνακας 18, 21 και 24). Στη συνέχεια παρουσιάζονται διαγράμματα τάσης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, τα οποία συνοδεύονται από παρουσίαση της συγκέντρωσης COD (σε mg/l) συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 15, 18 και 20).

Έπειτα παρουσιάζονται πίνακες δεδομένων pH και αγωγιμότητας για κάθε κύκλο τροφοδοσίας (Πίνακας 19, 22 και 25). Τέλος παρατίθενται καμπύλες πόλωσης που αφορούν στη λειτουργία της Κυψελίδας 5 ως γραφήματα δυναμικού και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας έντασης του ρεύματος (Διάγραμμα 16, 19, 21 και 22). Σημειώνεται πως η ισχύς και η ένταση του ρεύματος παρουσιάζονται ανηγμένες ως προς την επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων με σκοπό τη διευκόλυνση της σύγκρισης των δεδομένων.

1.5.1 500 mg/L

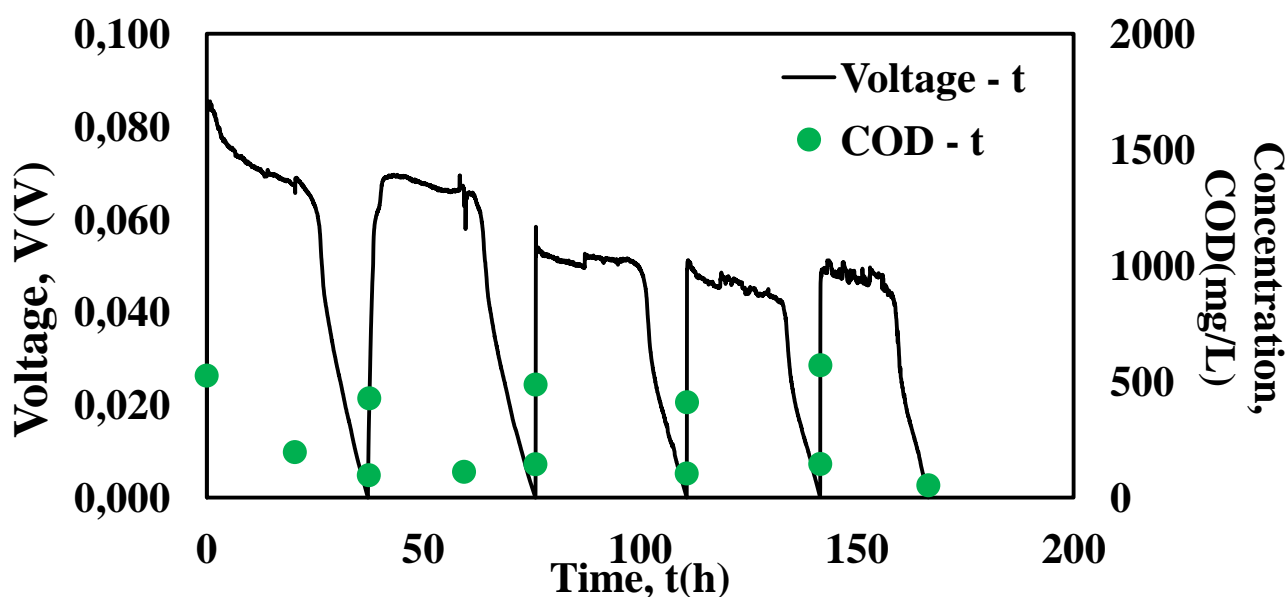
Η λειτουργία της κυψελίδας με condensate 500 mg/L COD διαρκεί 166 ώρες και χωρίζεται σε 5 κύκλους λειτουργίας. Τα αποτελέσματα των κύκλων τροφοδοσίας με αυτή τη συγκέντρωση παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 18: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία 500 mg COD/L.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	Διάρκεια (h)	Removal (%)	CE (%)
1	526	37	81.5	5.8
2	428	38	66.3	8.7
3	487	34	78.6	6.5
4	411	30	64.6	9.3
5	571	24	90.6	4.8

Η διάρκεια των κύκλων της κυψελίδας παρουσίασε μείωση, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία. Οι τιμές απομάκρυνσης του οργανικού υποστρώματος είναι υψηλές ($76.4\% \pm 8.7\%$), ενώ φαίνεται πως αυξάνονται ανάλογα με τη συγκέντρωση υποστρώματος στην τροφοδοσία. Ο δείκτης απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου φαίνεται να έχει αντιστρόφως ανάλογη σχέση με τη συγκέντρωση οργανικών στην τροφοδοσία και διατηρεί χαμηλές τιμές ($7.0\% \pm 1.6\%$), ενώ εμφανίζει τη μέγιστη τιμή του (9.3%) στον τέταρτο κύκλο λειτουργίας και εμφανίζει στους περισσότερους κύκλους μικρότερη τιμή όσο αυξάνεται η συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στην είσοδο. Οι χαμηλές τιμές της απόδοσης σε συνδιασμό με τις υψηλές τιμές απομάκρυνσης υποδηλώνουν την ανάπτυξη στο εσωτερικό της Κυψελίδας 5 ανταγωνιστικών, μη ηλεκτροχημικά ενεργών, μικροοργανισμών.

Ακολουθεί διάγραμμα τάσης ρεύματος, συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ως προς το χρόνο



Διάγραμμα 15: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 5 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).

Η μέγιστη τάση εμφανίζεται στον πρώτο κύκλο και ισούται με 0.09 V. Στους επόμενους κύκλους η μέγιστη τιμή της τάσης σταδιακά μειώνεται, ενώ η πορεία των τιμών τάσης στη διάρκεια κάθε κύκλου, η οποία λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της και εμφανίζει ελάχιστη πτώση μέχρι και την εξάντληση του οργανικού υποστρώματος, υποδηλώνει την παρουσία μη ενεργών ηλεκτροχημικά ανταγωνιστικών μικροοργανισμών. Οι κύκλοι λειτουργίας δεν παρουσιάζουν επαναληψιμότητα, καθώς δεν επιτυγχάνεται η ίδια μέγιστη τιμή τάσης και η ίδια διάρκεια των κύκλων λειτουργίας.

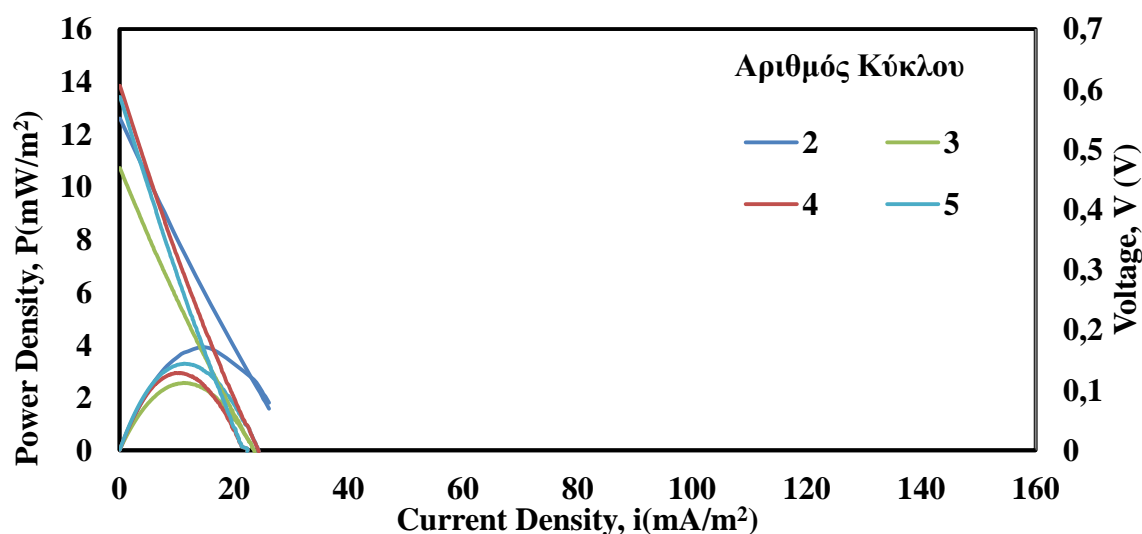
Παρακάτω θα παρουσιαστούν μετρήσεις pH και αγωγιμότητας για κάθε κύκλο λειτουργίας:

Πίνακας 19: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 5 (500 mg/L COD).

Αριθμός Κύκλου	pH _{in}	pH _{out}	COND _{in} (mS/cm)	COND _{out} (mS/cm)
1	6.7	7.1	5.4	8.2
2	7.3	7.7	9.3	9.7
3	6.4	7.1	6.3	8.9
4	6.5	7.2	5.1	8.0
5	6.7	6.9	4.9	7.1

Η Κυψελίδα 5 τροφοδοτείται με condensate με μέση τιμή pH και αγωγιμότητας 6.7 ± 0.2 και 6.2 ± 0.2 mS/cm αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση κάθε κύκλου λειτουργίας παρατηρείται αύξηση και των δύο τιμών στην έξοδο (pH εξόδου: 7.2 ± 0.2 , αγωγιμότητα εξόδου: 8.4 ± 0.7 mS/cm). Η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται στη διάσπαση των ενώσεων από το βιοφίλμ και στη συσσώρευση μη διασπώμενων ενώσεων από το τροφοδοτούμενο condensate.

Οι καμπύλες πόλωσης, κατασκευασμένες μέσω πειραμάτων LSV για συγκεκριμένους κύκλους λειτουργίας, παρουσιάζονται παρακάτω:



Διάγραμμα 16: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές $V - i$) για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).

Στο Διάγραμμα 16 εμφανίζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων LSV με την εξής μορφή: πυκνότητα ισχύος (αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας), για τους κύκλους στους οποίους πραγματοποιήθηκαν τα εν λόγω πειράματα. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (3.9 mW/m^2) καταγράφηκε στο δεύτερο κύκλο λειτουργίας με αρχική συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος 428 mg COD/L (Πίνακας 18). Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν στα υπόλοιπα πειράματα παρουσίασαν παραπλήσιες τιμές μέγιστης πυκνότητας ισχύος, σε κάθε περίπτωση χαμηλότερες από τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος που καταγράφηκε στη συνολική διάρκεια λειτουργίας της Κυψελίδας 5.

Οι τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος που έλαβε η Κυψελίδα 5 πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων LSV κυμάνθηκαν από $469 - 605 \text{ mV}$. Η επίτευξη των τιμών αυτών υποδεικνύει την παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ στο εσωτερικό της Κυψελίδας 5. Με βάση και τις μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν γίνονται αντιληπτές ηλεκτροχημικές απώλειες που παρεμποδίζουν τη λειτουργία της Κυψελίδας 5 και εξαιτίας αυτών δεν παρουσιάζονται επαναλήψιμοι κύκλοι λειτουργίας (Διάγραμμα $i-t$). Με βάση τις καμπύλες $V - i$ του Διαγράμματος 16 μπορεί να εξαχθεί ο τύπος των ηλεκτροχημικών απωλειών που παρουσιάζονται στο κελί. Εξαιτίας της γραμμικότητάς τους συμπεραίνεται πως οι ωμικές απώλειες επικρατούν στο εσωτερικό της Κυψελίδας 5. Από την κλίση των $V - i$ καμπυλών μπορεί να υπολογιστεί η εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 5 για κάθε κύκλο λειτουργίας σύμφωνα με το νόμο του Jacobi. Παρατηρείται πως οι εσωτερικές αντιστάσεις αυξάνονται προοδευτικά στους κύκλους λειτουργίας ανεξάρτητα από την

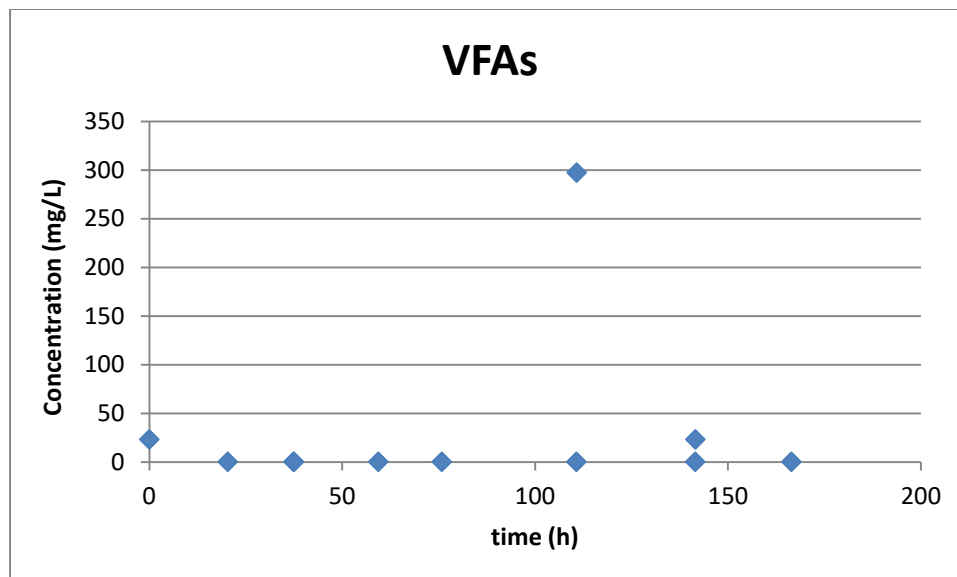
τιμή της πυκνότητας ισχύος. Αναλυτικά παρουσιάζονται οι μετρήσεις των LSV πειραμάτων στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 5 με τροφοδοσία συγκέντρωσης 500 mg/L COD.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	P _{max} (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
2	428	3.9	550	606
3	487	2.6	469	824
4	411	3.3	605	1044
5	571	2.9	586	1215

Παρατηρείται πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αναπτύχθηκε από την Κυψελίδα 5 (3.9 mW/m²) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 606 Ω. Στους υπόλοιπους κύκλους η εσωτερική αντίσταση εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές, οι οποίες όμως, όπως προαναφέρθηκε, φαίνονται ανεξάρτητες των τιμών πυκνότητας ισχύος. Οι εσωτερικές αντιστάσεις αποδίδονται στο βιοφίλμ, τη σύσταση του condensate, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και την εξωτερική συνδεσμολογία του κελιού.

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε μελέτη για τη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται παρακάτω:



Διάγραμμα 17: Συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) συναρτήσει του χρόνου για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία 500 mg COD/L).

Για την τροφοδοσία με απόβλητο condensate μελετάται η συγκέντρωση σε ακετικό, προπιονικό, ισοβουτυρικό, βουτυρικό, ισοβαλερικό και βαλερικό οξύ κατά την τροφοδοσία και τη δειγματοληψία της Κυψελίδας 5. Φαίνεται πως η συγκέντρωση των οξέων στην τροφοδοσία και στην έξοδο προσεγγίζουν το μηδενισμό στους

περισσότερους κύκλους, ενώ οι όποιες σημαντικές συγκεντρώσεις αποδίδονται στο βουτυρικό και στο προπιονικό οξύ.

1.5.2 800 mg/L

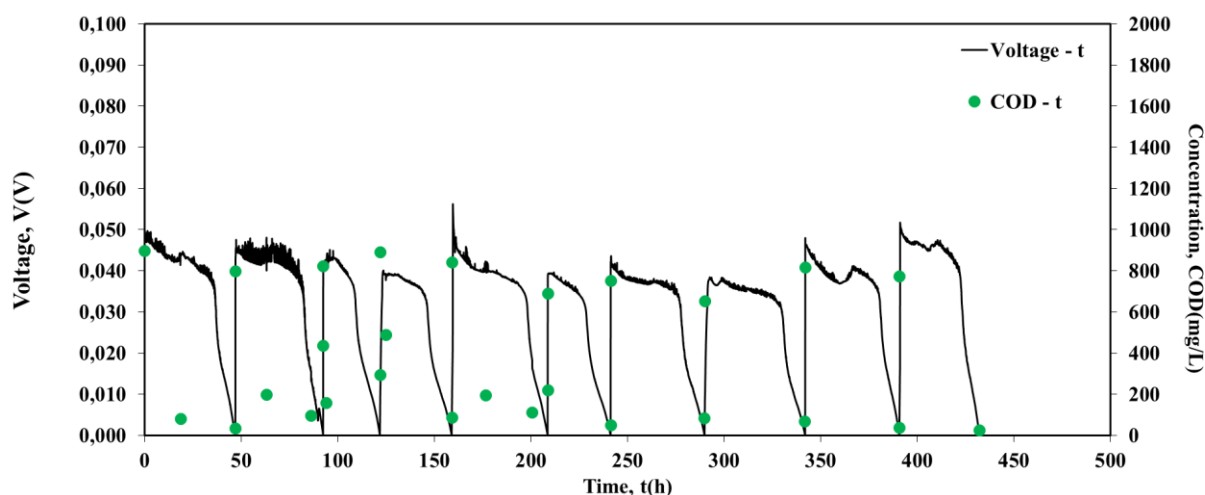
Η Κυψελίδα 5 λειτούργησε με αυτήν την τροφοδοσία για 432 ώρες χωρισμένες σε 10 κύκλους λειτουργίας, τα αποτελέσματα των οποίων συνοψίζονται παρακάτω:

Πίνακας 21: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία 800 mg COD/L.

Αριθμός Κύκλου	CODin (mg/L)	Διάρκεια (h)	Removal (%)	CE(%)
1	898	46	95.9	2.9
2	798	39	87.8	3.5
3	822	29	71.4	4.2
4	890	37	89.9	3.1
5	941	49	76.4	3.4
6	691	32	92.6	3.9
7	753	48	88.9	3.7
8	653	52	89.5	4.2
9	816	48	95.4	3.2
10	773	41	96.7	3.3

Οι τιμές απομάκρυνσης του οργανικού υποστρώματος είναι υψηλές ($88.5\% \pm 5.9\%$), ενώ φαίνεται πως αυξάνονται ανεξάρτητα της συγκέντρωσης υποστρώματος στην τροφοδοσία. Ο δείκτης απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου φαίνεται και αυτός να εξελίσσεται ανεξάρτητα της τροφοδοσίας και διατηρεί χαμηλές τιμές ($3.5\% \pm 0.4\%$). Η χαμηλή της τιμή σε συνδιασμό με τις υψηλές τιμές απομάκρυνσης υποδηλώνει την ανάπτυξη ανταγωνιστικών, μη ηλεκτροχημικά ενεργών, μικροοργανισμών στο εσωτερικό της Κυψελίδας 5. Και η διάρκεια των κύκλων της κυψελίδας εμφανίζεται ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία.

Ακολουθούν τα διαγράμματα τάσης ρεύματος, συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ως προς το χρόνο που προέκυψαν κατά τη λειτουργία της κυψελίδας:



Διάγραμμα 18: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 5 (τροφοδοσία 500 mg/L COD).

Η τάση λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της, η οποία ισούται με 0.56 V, κατά τον πέμπτο κύκλο λειτουργίας. Στους επόμενους κύκλους η μέγιστη τιμή της τάσης παρουσιάζει παρόμοιες τιμές, ενώ η πορεία των τιμών τάσης στη διάρκεια κάθε κύκλου, η οποία λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της και εμφανίζει ελάχιστη πτώση μέχρι και την εξάντληση του οργανικού υποστρώματος, υποδηλώνει την παρουσία μη ενεργών ηλεκτροχημικά ανταγωνιστικών μικροοργανισμών. Στους κύκλους λειτουργίας παρουσιάζεται κάποια επαναληψιμότητα, καθώς επιτυγχάνονται παρόμοιες τιμές μέγιστης τάσης, αλλά το ίδιο δεν ισχύει για τη ίδια διάρκεια των κύκλων.

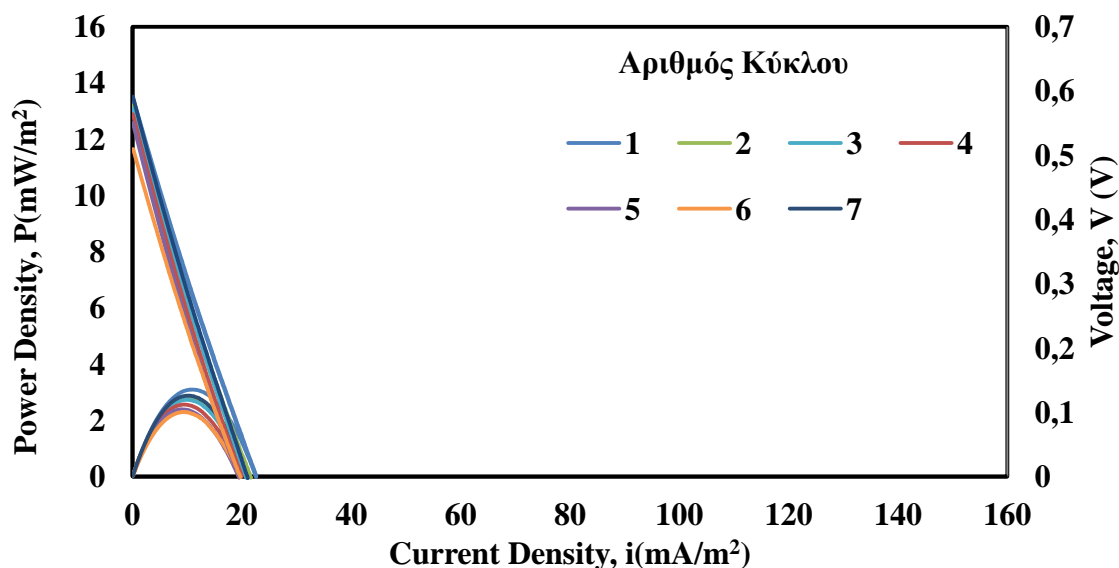
Στη συνέχεια παρατίθενται δεδομένα pH και αγωγιμότητας για κάθε κύκλο λειτουργίας:

Πίνακας 22: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 5 (800 mg/L COD).

Αριθμός Κύκλου	pH _{in}	pH _{out}	COND _{in} (mS/cm)	COND _{out} (mS/cm)
1	6.4	7.0	4.8	6.9
2	6.6	6.8	4.9	5.8
3	6.6	6.8	4.9	5.9
4	6.5	6.7	4.9	6.1
5	6.5	6.7	4.9	5.7
6	6.5	6.9	5.2	5.3
7	6.5	6.8	4.8	5.5
8	6.4	7.0	4.7	6.0
9	6.5	6.8	4.9	5.8
10	6.6	6.8	4.8	5.9

Η Κυψελίδα 5 τροφοδοτείται με condensate μέσης τιμής pH και αγωγιμότητας 6.5 ± 0.1 και 4.9 ± 0.1 mS/cm αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση κάθε κύκλου λειτουργίας παρατηρείται αύξηση και των δύο τιμών στην έξοδο (pH εξόδου: 6.8 ± 0.1 , αγωγιμότητα εξόδου: 5.9 ± 0.3 mS/cm). Η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται στη διάσπαση των ενώσεων από το βιοφίλμ και στη συσσώρευση μη διασπώμενων ενώσεων από το τροφοδοτούμενο condensate.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης που κατασκευάστηκαν για την Κυψελίδα 5 με την εκτέλεση πειραμάτων LSV:



Διάγραμμα 19: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές $V - i$) για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία 800 mg/L COD).

Στο Διάγραμμα 19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των LSV πειραμάτων, πυκνότητα ισχύος (αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας) για τους συγκεκριμένους κύκλους στους οποίους πραγματοποιήθηκαν. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (3.1 mW/m^2) καταγράφηκε στον πρώτο κύκλο λειτουργίας με αρχική συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος 898 mg COD/L (Πίνακας 21). Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν για τους υπόλοιπους κύκλους παρουσίασαν παραπλήσιες τιμές μέγιστης πυκνότητας ισχύος, χαμηλότερες πάντοτε από τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος που καταγράφηκε στη συνολική διάρκεια λειτουργίας της Κυψελίδας 5.

Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος που επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 5 πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων LSV έλαβε τιμές από 509 - 591 mV. Η επίτευξη δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συνεπάγεται την παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ και, αν ληφθούν υπ'όψιν και οι τιμές μέγιστης πυκνότητας ισχύος που μετρήθηκαν, την ύπαρξη ηλεκτροχημικών απωλειών που παρεμποδίζουν τη λειτουργία της Κυψελίδας 5 και εμποδίζουν την επίτευξη επαναληψιμων κύκλων λειτουργίας, αν λαι παρουσιάζεται καλύτερη επαναληψιμότητα από ότι σε αντίστοιχα

πειράματα στις υπόλοιπες κυψελίδες (Διάγραμμα i-t). Από τις καμπύλες $V - i$ του Διαγράμματος 19 μπορεί να εξαχθεί ο τύπος των ηλεκτροχημικών απωλειών που παρουσιάζονται στην Κυψελίδα 5. Συγκεκριμένα, εξαιτίας της γραμμικότητάς τους, φαίνεται πως επικρατούν ωμικές απώλειες. Από την κλίση των καμπυλών $V - i$ υπολογίζεται η εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 5 για κάθε κύκλο λειτουργίας σύμφωνα με το νόμο του Jacobi και παρουσιάζονται στον Πίνακα 23 μαζί με τα δεδομένα των πειραμάτων LSV:

Πίνακας 23: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 5 με τροφοδοσία συγκέντρωσης 800 mg/L COD.

Αριθμός Κύκλου	CODin (mg/L)	Pmax (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
1	898	3.1	588	1108
2	798	2.8	577	1063
3	822	2.7	572	1161
4	890	2.6	563	1124
5	941	2.4	550	1167
6	691	2.3	509	1071
7	753	2.9	591	1059

Παρατηρείται πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αναπτύχθηκε από την Κυψελίδα 5 (3.1 mW/m²) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 1108 Ω. Στους υπόλοιπους κύκλους η εσωτερική αντίσταση εμφανίζει τόσο μεγαλύτερες όσο και μικρότερες τιμές, ανεξάρτητες των τιμών πυκνότητας ισχύος. Οι εσωτερικές αντιστάσεις αποδίδονται στο βιοφίλμ, τη σύσταση του condensate, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και την εξωτερική συνδεσμολογία του κελιού.

1.5.3 Τροφοδοσίες διαφορετικής συγκέντρωσης COD

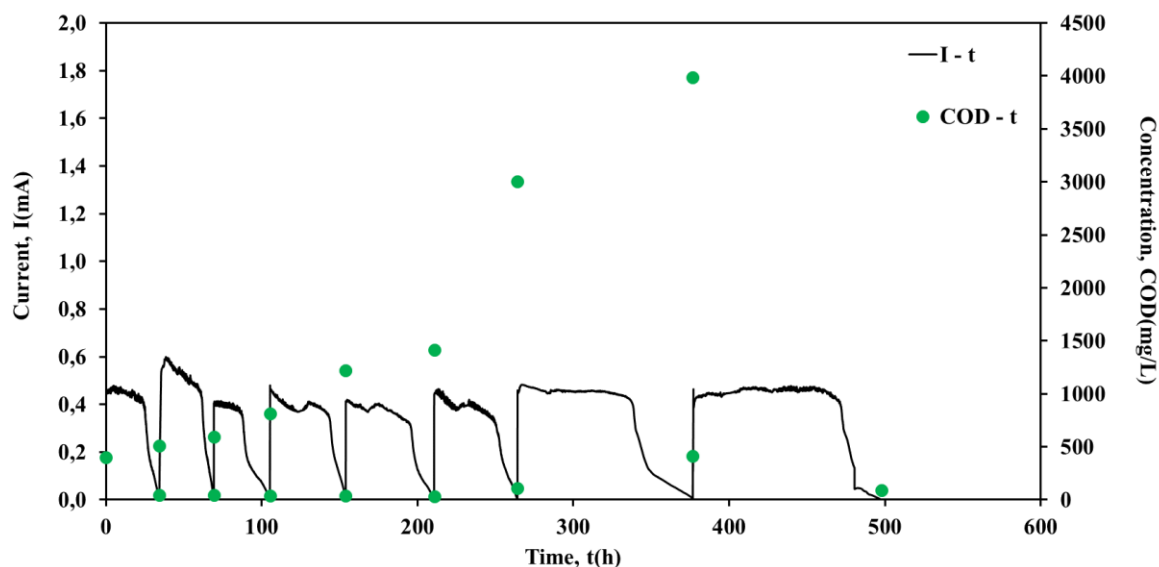
Η κυψελίδα λειτούργησε υπό αυτές τις συνθήκες για 497 ώρες χωρισμένες σε 8 κύκλους λειτουργίας. Τα δεδομένα της λειτουργίας της συνοψίζονται στα εξής:

Πίνακας 24: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσίες διαφορετικής συγκέντρωσης COD.

Αριθμός Κύκλου	COD_{in} (mg/L)	Δt Cycle (h)	Removal (%)	CE (%)
1	400	34	90%	6.9%
2	508	35	91%	6.6%
3	594	36	93%	3.3%
4	816	49	95%	4.2%
5	1222	57	97%	2.9%
6	1412	54	92%	2.7%
7	3002	113	86%	2.9%
8	3988	121	98%	2.3%

Η διάρκεια των κύκλων της Κυψελίδας 5 φαίνεται να αυξάνεται προοδευτικά ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία. Οι τιμές απομάκρυνσης οργανικού υποστρώματος είναι υψηλές ($93\% \pm 3\%$) και ανεξάρτητες της τροφοδοσίας. Ο συντελεστής απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου εμφανίζεται χαμηλός ($4\% \pm 1.5\%$) και μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση οργανικών στην τροφοδοσία. Οι χαμηλές τιμές της απόδοσης, σε συνδιασμό με τις υψηλές τιμές απομάκρυνσης οργανικού φορτίου, υποδηλώνουν την ανάπτυξη στο εσωτερικό της Κυψελίδας 5 ανταγωνιστικών, μη ηλεκτροχημικά ενεργών, μικροοργανισμών.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα έντασης ρεύματος, συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ως προς το χρόνο που χαρακτηρίζει τη λειτουργία της κυψελίδας:



Διάγραμμα 20: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 5 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD).

Η ένταση λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της στο δεύτερο κύκλο λειτουργίας και αυτή ισούται με 0.5 mA. Οι τιμές της μέγιστης έντασης των κύκλων εμφανίζονται παρόμοιες, η διάρκεια όμως κάθε κύκλου αυξάνεται ανάλογα με τη συγκέντρωση οργανικών στην είσοδο. Σημειώνεται πως η ένταση του ρεύματος δε μειώνεται στη διάρκεια του κάθε κύκλου αλλά μηδενίζεται απότομα αφότου εξαντληθεί το οργανικό υπόστρωμα, και αυτό δείγμα της δράσης μη ενεργών ηλεκτροχημικά ανταγωνιστικών μικροοργανισμών.

Παρακάτω θα παρουσιαστούν μετρήσεις pH και αγωγιμότητας για κάθε κύκλο λειτουργίας:

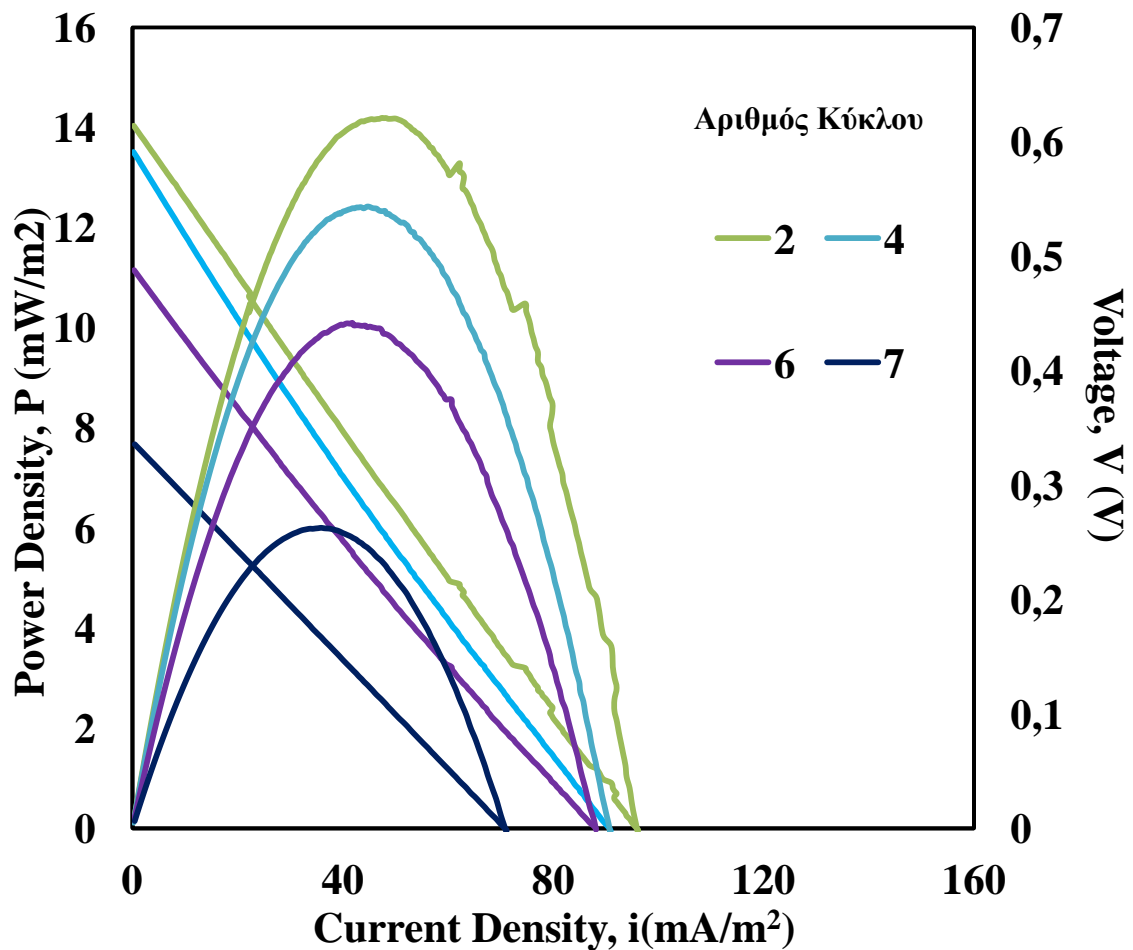
Πίνακας 25: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 5 (τροφοδοσίες διαφορετικών συγκεντρώσεων COD).

Αριθμός Κύκλου	pH _{in}	pH _{out}	COND _{in} (mS/cm)	COND _{out} (mS/cm)
1	6.6	6.9	5.6	7.2
2	7.1	6.9	5.0	6.8
3	6.6	7.2	5.1	6.5
4	6.5	6.8	4.9	5.8
5	6.6	6.8	4.8	6.0
6	6.5	6.8	4.9	6.5
7	5.1	6.8	4.1	8.7
8	4.8	6.6	3.8	6.8

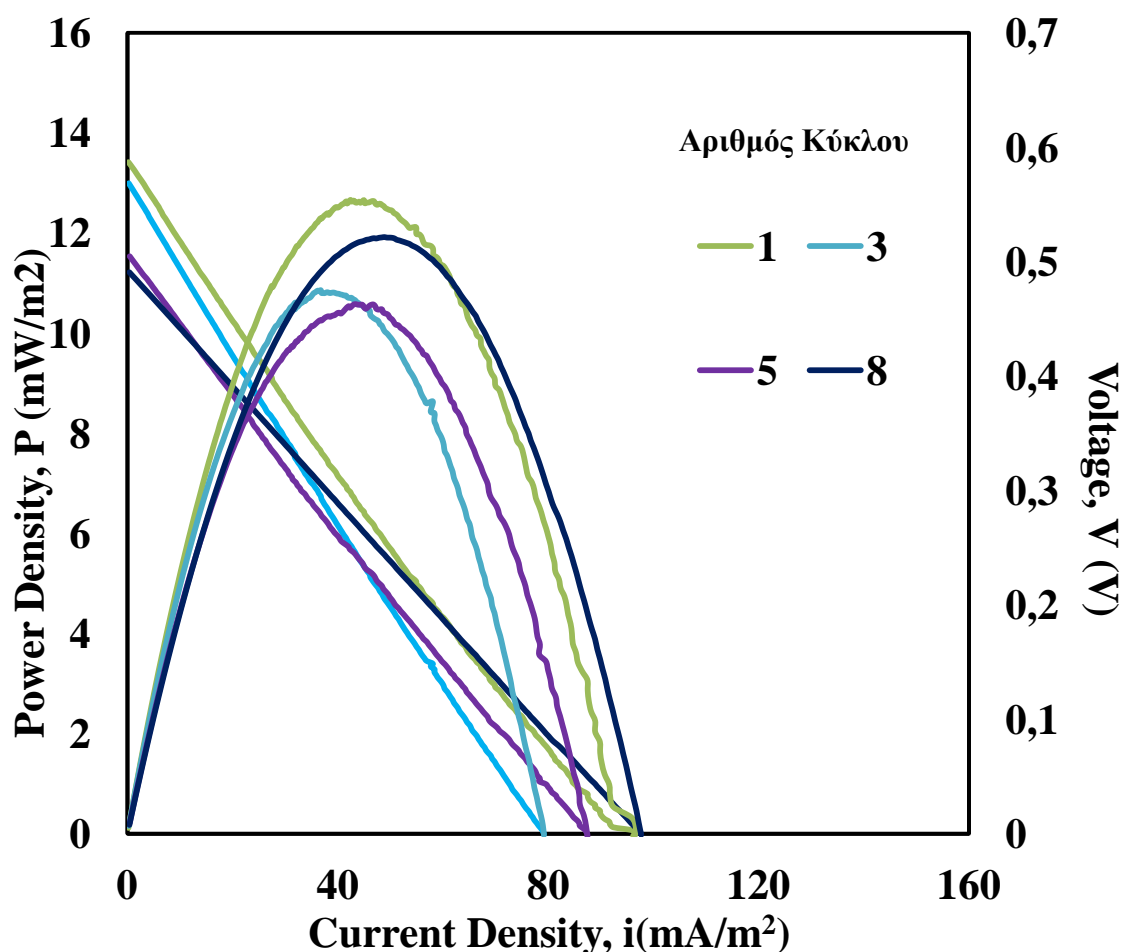
Η τροφοδοσία αποβλήτου condensate παρουσιάζει της εξής τιμές pH και αγωγιμότητας: pH εισόδου: 6.2 ± 0.6 , αγωγιμότητα εισόδου: 4.8 ± 0.4 mS/cm. Μετά το πέρας της λειτουργίας κάθε κύκλου παρατηρείται αύξηση και των δύο τιμών στην έξοδο (pH εξόδου: 6.9 ± 0.1 , αγωγιμότητα εξόδου: 6.8 ± 0.6 mS/cm). Η αύξηση της

αγωγιμότητας οφείλεται στη διάσπαση των ενώσεων από το βιοφίλμ και στη συσσώρευση μη διασπώμενων ενώσεων από το τροφοδοτούμενο condensate.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων γραμμικής βολταμμετρίας σάρωσης (LSV) στα Διαγράμματα 21 και 22.



Διάγραμμα 21: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD). (1)



Διάγραμμα 22: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές V – i) για την Κυψελίδα 5 (τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD). (2)

Στα Διαγράμματα 21, 22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των LSV πειραμάτων στη μορφή πυκνότητας ισχύος (αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας) για τους συγκεκριμένους κύκλους στους οποίους αυτά πραγματοποιήθηκαν. Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν στα στους κύκλους 1-6, 8 παρουσίασαν παραπλήσιες τιμές, ενώ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (14.2 mW/m^2) καταγράφηκε στο δεύτερο κύκλο λειτουργίας με αρχική συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος 508 mg COD/L (Πίνακας 24).

Το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος που επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 1 πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων LSV κυμάνθηκε από 335 - 614 mV. Η επίτευξη του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος υποδεικνύει την παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ. Με βάση και τις τιμές μέγιστης πυκνότητας ισχύος που μετρήθηκαν γίνονται αντιληπτές ηλεκτροχημικές απώλειες που παρεμποδίζουν τη λειτουργία της Κυψελίδας 5 και δεν επιτρέπουν την εμφάνιση επαναλήψιμων κύκλων λειτουργίας, ωστόσο και σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζεται καλύτερη επαναληψιμότητα, τουλάχιστον ως προς τις μέγιστες τιμές έντασης ρεύματος (Διάγραμμα i-t). Από τις

καμπύλες $V - i$ των Διαγραμμάτων 21, 22 και το νόμο Jacobi υπολογίζεται εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 5 για κάθε κύκλο λειτουργίας. Επίσης, από τη γραμμική μορφή αυτών εξάγεται το συμπέρασμα πως οι εν λόγω αντιστάσεις οφείλονται κυρίως σε ωμικές υπερτάσεις.

Ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων LSV, καθώς και των υπολογισμένων τιμών εσωτερικών αντιστάσεων:

Πίνακας 26: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 5 με τροφοδοσία διαφορετικών συγκεντρώσεων COD.

Αριθμός Κύκλου	COD _{in} (mg/L)	P _{max} (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
1	400	12.7	586	1215
2	508	14.2	614	1086
3	594	10.9	568	1383
4	816	12.4	591	1059
5	1222	10.6	504	966
6	1412	10.1	487	994
7	3002	6.0	335	803
8	3988	11.9	490	860

Από τον Πίνακα 26 γίνεται αντιληπτό πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αναπτύχθηκε από την Κυψελίδα 5 (14.2 mW/m²) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 1086 Ω. Οι εσωτερικές αντιστάσεις των υπόλοιπων κύκλων λαμβάνουν μεγαλύτερες αλλά και μικρότερες τιμές, ανεξάρτητες της πυκνότητας ισχύος, ενώ εμφανίζουν πτωτική τάση με την αύξηση του οργανικού φορτίου στην είσοδο. Οι εσωτερικές αντιστάσεις αποδίδονται στην ύπαρξη του βιοφίλμ (ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων και ανταγωνιστικών μικροοργανισμών), στη σύσταση του condensate, στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και στην εξωτερική συνδεσμολογία του κελιού.

1.6 Κυψελίδα 4 (λειτουργία με εκροή PABR)

Η λειτουργία της Κυψελίδας 4 με την εκροή του PABR διαρκεί 921 ώρες χωρισμένες σε 6 κύκλους λειτουργίας, η αλλαγή των οποίων συμβαίνει όταν καταγραφεί χαμηλή ένταση ρεύματος και μετρηθεί αρκετά χαμηλή η τιμή των COD σε σχέση με την τιμή της τροφοδοσίας. Τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν ως πίνακας με δεδομένα κατανάλωσης οργανικού φορτίου ανά κύκλο και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ανά κύκλο (Πίνακας 27). Στη συνέχεια παρουσιάζεται διάγραμμα τάσης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, συνοδευόμενο από παρουσίαση της συγκέντρωσης COD (σε mg/l) συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 23). Έπειτα θα παρατεθούν δεδομένα pH και αγωγιμότητας για κάθε κύκλο τροφοδοσίας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι

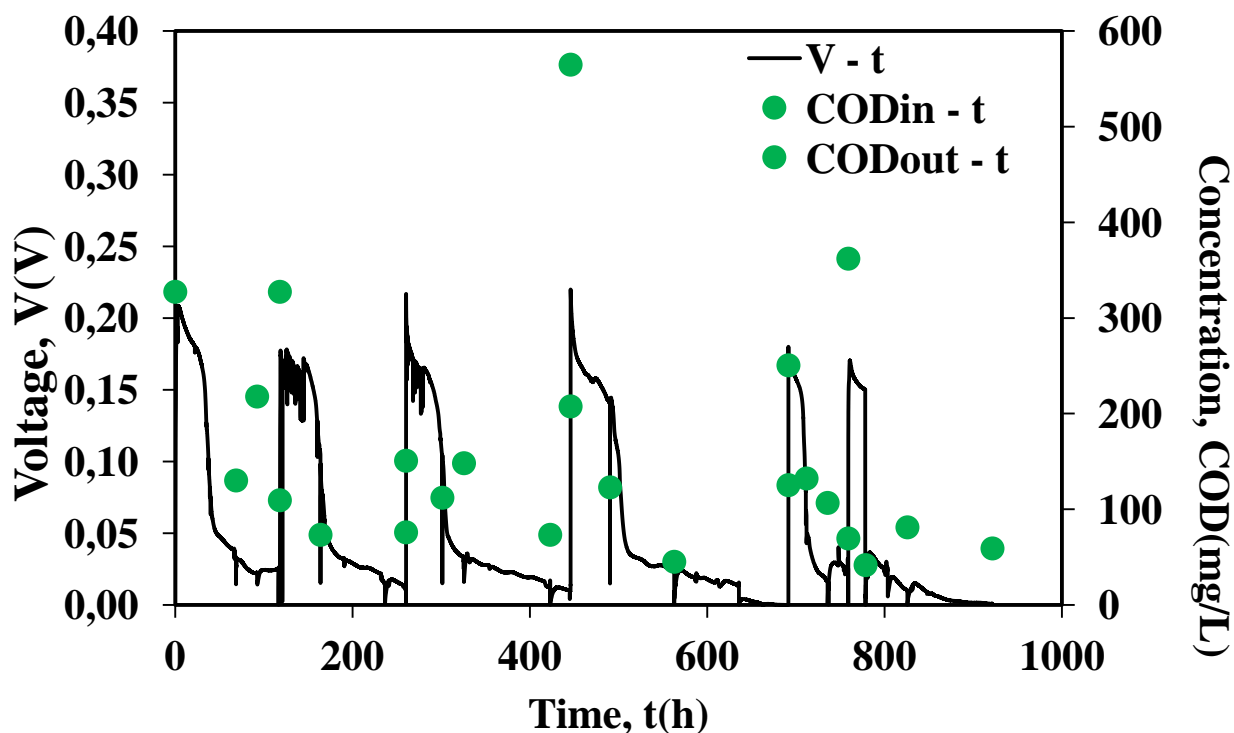
καμπύλες πόλωσης της κυψελίδας σε γραφήματα δυναμικού και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας έντασης του ρεύματος (Πίνακας 29) όπου παρουσιάζονται η ισχύς και η ένταση του ρεύματος ανηγμένες ως προς την επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων με σκοπό την καλύτερη σύγκριση των δεδομένων. Τέλος θα παρουσιαστούν οι ποσότητες των στερεών σωματιδίων που περιέχονται στην τροφοδοσία και στην έξοδο της Κυψελίδας 4 (Πίνακας 30).

Πίνακας 27: Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για την κυψελίδα 4 για τροφοδοσία εκροής PABR.

Αριθμός Κύκλου	CODin (mg/L)	Διάρκεια (h)	Removal (%)	CE(%)
1	327	118	66.6	42.8
2	327	142	76.8	38.6
3	151	186	-	-
4	565	246	77.8	27.0
5	251	68	72.2	23.4
6	362	160	83.7	30.7

Η συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία δε φαίνεται να επηρεάζει τη διάρκεια των κύκλων, το ποσοστό κατανάλωσης ή την απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου. Η κατανάλωση οργανικού υποστρώματος εμφανίζει υψηλές τιμές, αλλά χαμηλότερες από αυτές για τροφοδοσία με διαφορετικά υποστρώματα ($75.4\% \pm 4.8\%$). Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου παρουσιάζει διακυμάνσεις, αλλά και υψηλές τιμές ($32.5\% \pm 6.5\%$). Αξίζει να σημειωθεί η χαμηλή συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος στην τροφοδοσία.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα τάσης ρεύματος και συγκέντρωσης χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ως προς το χρόνο:



Διάγραμμα 23: Διάγραμμα έντασης ρεύματος (μαύρη συνεχής γραμμή) και συγκέντρωσης Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (πράσινα στίγματα) ως προς το χρόνο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 (τροφοδοσία εκροή PABR).

Οι τιμές της τάσης παρουσιάζουν επαναληψιμότητα, όχι όμως και η διάρκεια των κύκλων λειτουργίας. Η μέγιστη τιμή της τάσης (0.22 V) εμφανίζεται στον τέταρτο κύκλο λειτουργίας, ωστόσο η τιμή αυτή προσεγγίζεται και από τον πρώτο και τρίτο κύκλο. Η μορφή των διαγραμμάτων υποδηλώνει γρήγορη εξάντληση του οργανικού υποστρώματος, η συγκέντρωση του οποίου στην τροφοδοσία είναι εξ' αρχής χαμηλή.

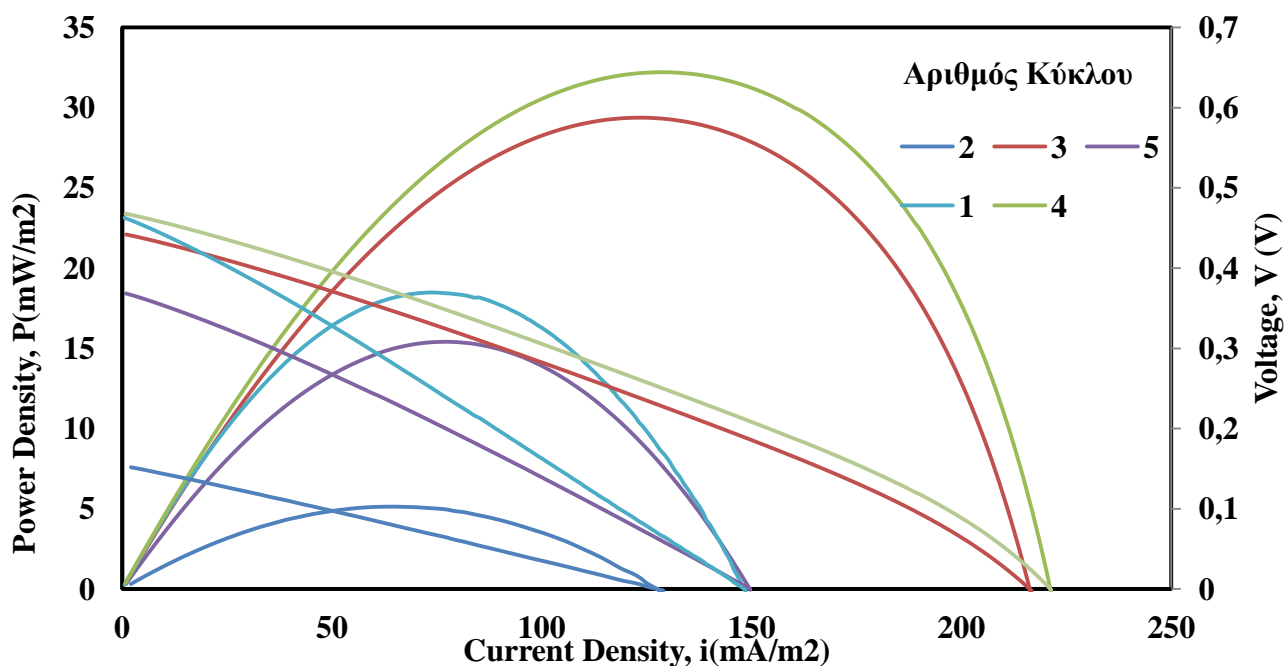
Παρακάτω παρουσιάζονται δεδομένα pH-αγωγιμότητας για κάθε κύκλο λειτουργίας της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία της εκροής του PABR:

Πίνακας 58: Τιμές pH και αγωγιμότητας για την κυψελίδα 4 (εκροή PABR)

pH _{in}	pH _{out}	COND _{in}	COND _{out}
7.9	7.5	2.5	6.3
7.7	7.6	2.4	4.5
8.0	7.5	2.5	3.9
7.9	7.6	2.5	2.6
7.9	7.4	4.2	2.7
7.8	7.5	3.7	2.7

Η Κυψελίδα 4 τροφοδοτείται με διάλυμα με μέση τιμή pH και αγωγιμότητας 7.9 ± 0.1 και 2.9 ± 0.6 mS/cm αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση κάθε κύκλου λειτουργίας παρατηρείται μικρή μείωση του pH (7.5 ± 0.1), ενώ η τιμή της αγωγιμότητας παρουσιάζει διακυμάνσεις, αλλά η μέση τιμή της παρουσιάζει αύξηση (3.8 ± 1.2).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων LSV παρατίθενται σε μορφή καμπυλών πόλωσης κατασκευασμένων για τους αναγραφόμενους κύκλους τροφοδοσίας:



Διάγραμμα 24: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές $V - i$) για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία εκροή PABR).

Στο Διάγραμμα 24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των LSV πειραμάτων στη μορφή πυκνότητας ισχύος (αριστερός κάθετος άξονας) και δυναμικού (δεξιός κάθετος άξονας) ως προς την πυκνότητα ρεύματος (οριζόντιος άξονας) για τους συγκεκριμένους κύκλους στους οποίους αυτά πραγματοποιήθηκαν. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (14.2 mW/m^2) καταγράφηκε στον τέταρτο κύκλο λειτουργίας με αρχική συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος 565 mg COD/L (Πίνακας 1).

Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος που επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 4 πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων LSV έλαβε τιμές από $151 - 467 \text{ mV}$. Η επίτευξη δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συνεπάγεται την παρουσία ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ. Από τη μορφή των καμπυλών $V - i$ του Διαγράμματος 24 μπορεί να εξαχθεί ο τύπος των ηλεκτροχημικών απωλειών που παρουσιάζονται στο κελί. Συγκεκριμένα, εξαιτίας της γραμμικότητάς τους, φαίνεται πως επικρατούν ωμικές απώλειες, ενώ οι υπόλοιπες είναι συγκριτικά αμελητέες και μπορούν να αγνοηθούν. Από την κλίση των καμπυλών $V - i$ υπολογίζεται η εσωτερική αντίσταση της Κυψελίδας 4 για κάθε κύκλο λειτουργίας σύμφωνα με το νόμο του Jacobi.

Πίνακας 29: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τη λειτουργία της Κυψελίδας 4 με τροφοδοσία εκροή PABR.

Αριθμός Κύκλου	CODin (mg/L)	Pmax (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
1	327	18.5	462	135
2	327	5.1	151	51
3	150	29.4	442	76
4	564	32.2	467	77
5	250	15.4	368	103

Από τον Πίνακα 29 παρατηρείται πως η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αναπτύχθηκε από την Κυψελίδα 4 (32.2 mW/m²) αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 77 Ω. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις η αντίσταση λαμβάνει τιμές ανεξάρτητα της παραγόμενης ισχύος. Οι αντιστάσεις οφείλονται στην ύπαρξη του βιοφίλμ (ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων και ανταγωνιστικών μικροοργανισμών), τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και την εξωτερική συνδεσμολογία του κελιού.

Τέλος, παρουσιάζονται δεδομένα συγκέντρωσης στερεών στην τροφοδοσία και έξοδο της Κυψελίδας 4:

Πίνακας 30: Συγκεντρώσεις στερεών σωματιδίων για την Κυψελίδα 4 (τροφοδοσία εκροή PABR)

TSSin	TSSout	VSSin	VSSout
0.44	0.57	0.27	0.13
0.24	0.17	0.17	0.14
0.31	0.24	0.14	0.13
0.32	0.29	0.24	0.12
0.68	0.21	0.36	0.11
0.28	-	0.16	-

Η συγκέντρωση των στερεών στην έξοδο της Κυψελίδας 4 φαίνεται να μειώνεται συγκριτικά με αυτή στην είσοδο. Φαίνεται πως το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά, τα οποία κυρίως αποτελούνται από οργανικές ουσίες. Επομένως οι μικροοργανισμοί επιτυγχάνουν την απομάκρυνση των στερεών από το απόβλητο, ενώ τα οργανικά στερεά απομακρύνονται σε μεγαλύτερο ποσοστό.

1.7 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Με βάση τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν παραπάνω θα εξαχθούν συμπεράσματα για τη λειτουργία των κυψελίδων συγκριτικά, ώστε να προσδιοριστούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτροδίων και των υλικών που χρησιμοποιούνται ως διαχωριστές. Αρχικά θα παρουσιαστούν καμπύλες πόλωσης των κύκλων κάθε κυψελίδας όπου παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη παραγωγή ενέργειας, στη συνέχεια θα παρουσιαστούν δεδομένα μέγιστων τιμών απόδοσης ρεύματος και έντασης ρεύματος κατά τη

λειτουργία τους και τέλος δεδομένα μέσω των τιμών απορρόφησης οργανικού φορτίου και απόδοσης ρεύματος για κάθε κυψελίδα. Για τις κυψελίδες 4 και 5 οι τιμές θα ληφθούν από τα δεδομένα για τη λειτουργία με διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας.

1.7.1 Καμπύλες πόλωσης

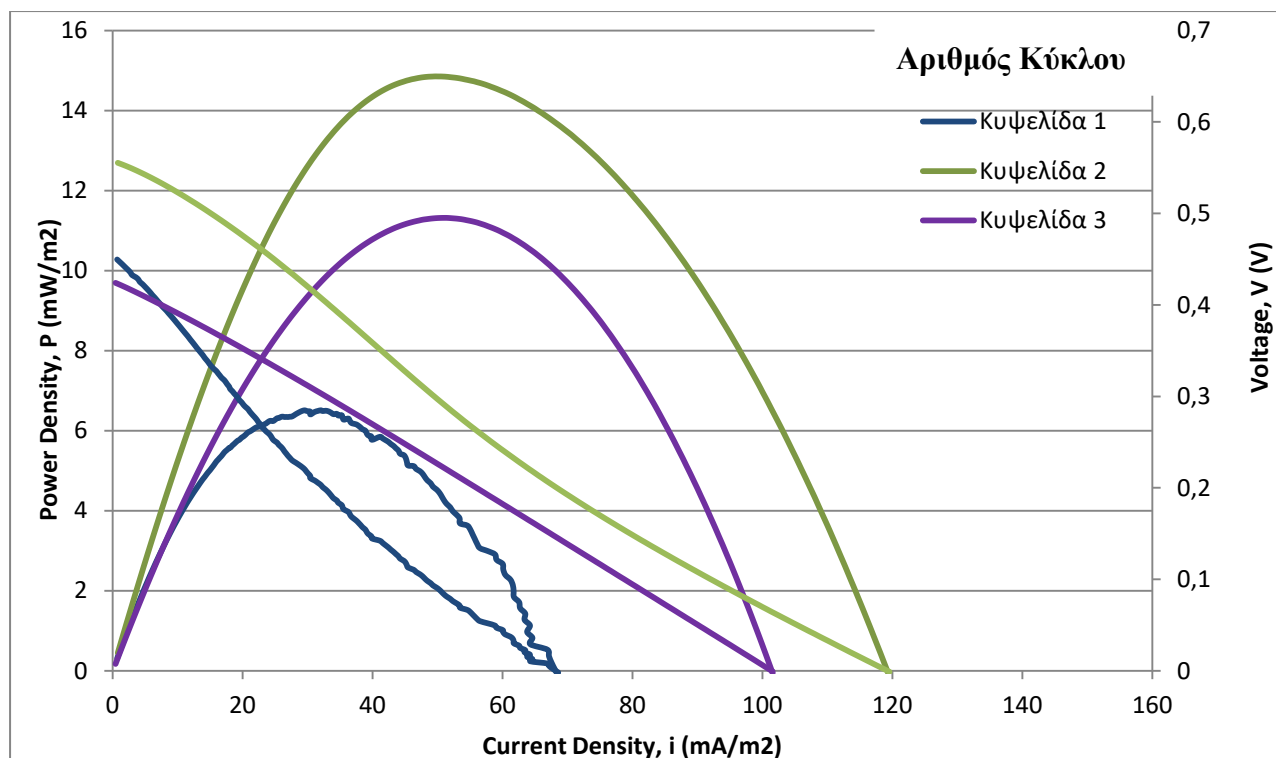
Οι καμπύλες πόλωσης θα κατασκευαστούν σύμφωνα με τα δεδομένα που αναγράφονται στους Πίνακες 31 και 33 και για τους κύκλους λειτουργίας όπου παρουσιάστηκε η μέγιστη παραγωγή ισχύος:

1.7.1.1 Κυψελίδες τροφοδοτούμενες με γλυκόζη

Πίνακας 31: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τον κύκλο κάθε κυψελίδας όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ισχύς (Κυψελίδες 1, 2, 3)

Αριθμός Κυψελίδας	P_{max} (mW/m²)	OCV (mV)	R (Ω)
Κυψελίδα 1	6.5	449	253
Κυψελίδα 2	14.9	555	240
Κυψελίδα 3	11.3	424	173

Οι αναγραφόμενοι κύκλοι έχουν επιλεγεί καθότι είναι αυτοί όπου η πυκνότητα ισχύος είναι η μεγαλύτερη που επιτεύχθηκε για κάθε κυψελίδα.



Διάγραμμα 25: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές $V - i$) για τον κύκλο κάθε κυψελίδας όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ισχύς (Κυψελίδες 1, 2, 3)

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 25, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος της Κυψελίδας 2 είναι μεγαλύτερη των υπολοίπων. Ακολουθεί πίνακας των μέσων τιμών πυκνότητας ισχύος για τις κυψελίδες με βάση τους κύκλους λειτουργίας για τους οποίους κατασκευάστηκαν καμπύλες πόλωσης για την καθεμία:

Πίνακας 32: Μέση τιμή πυκνότητας ισχύος για τις Κυψελίδες 1, 2, 3

Αριθμός Κυψελίδας	Μέση παραγωγή ισχύος (mW/m ²)	Τυπική απόκλιση
Κυψελίδα 1	1.9	1.3
Κυψελίδα 2	8.7	4.1
Κυψελίδα 3	7.1	2.7

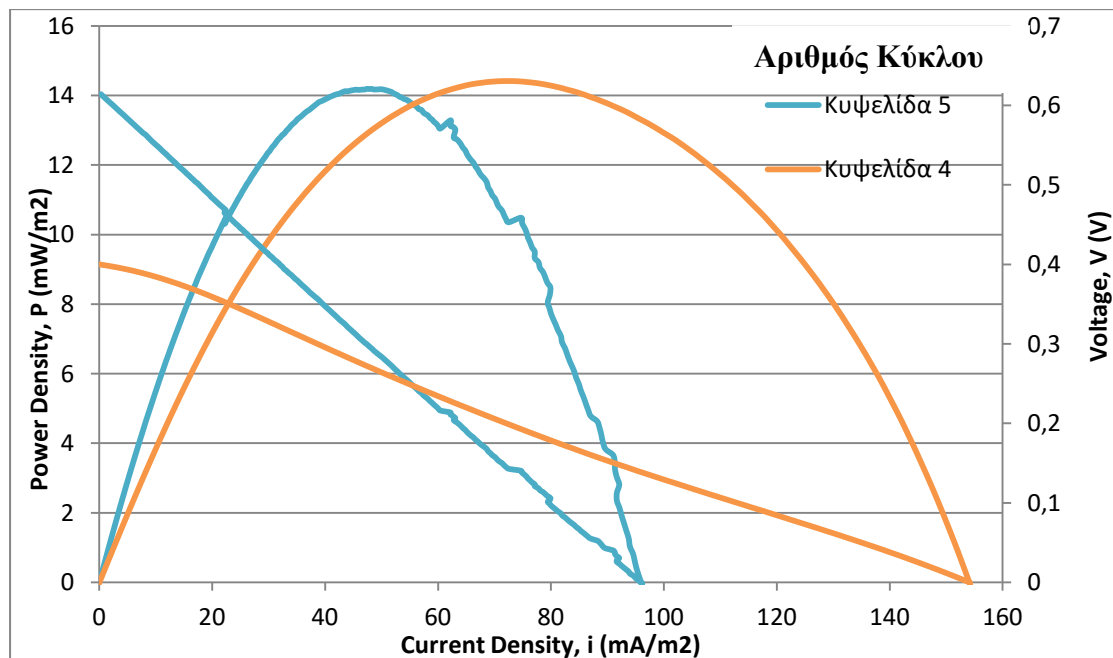
Φαίνεται πως η Κυψελίδα 1 επιτυγχάνει τη χαμηλότερη πυκνότητα ισχύος, ενώ η Κυψελίδα 2 την υψηλότερη. Η Κυψελίδα 3 παρουσιάζει μικρότερη τιμή από τη 2 αλλά με μικρή διαφορά.

1.7.1.2 Κυψελίδες τροφοδοτούμενες με condensate

Πίνακας 33: Αποτελέσματα πειραμάτων LSV για τον κύκλο κάθε κυψελίδας όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ισχύς (Κυψελίδες 4, 5)

Αριθμός Κυψελίδας	P _{max} (mW/m ²)	OCV (mV)	R (Ω)
Κυψελίδα 4	14.4	407	110
Κυψελίδα 5	14.2	614	1086

Επιλέγεται ο κύκλος λειτουργίας κάθε κυψελίδας για τον οποίο επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος.



Διάγραμμα 26: Διάγραμμα πυκνότητας ισχύος ως προς την πυκνότητα ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος (γραμμές $V - i$) για τον κύκλο κάθε κυψελίδας όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ισχύς (Κυψελίδες 4, 5)

Οι μέγιστη τιμή πυκνότητας ισχύος των δύο κυψελίδων έχει μικρή διαφορά, ενώ η Κυψελίδα 4 παρουσιάζει την υψηλότερη και καλύπτει μεγαλύτερο εύρος εντάσεων ρεύματος. Στον Πίνακα 34 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές πυκνότητας ισχύος των κυψελίδων:

Πίνακας 34: Μέση τιμή πυκνότητας ισχύος για τις Κυψελίδες 4, 5

Αριθμός Κυψελίδας	Μέση παραγωγή ισχύος (mW/m ²)	Τυπική απόκλιση
Κυψελίδα 4	9.3	4.1
Κυψελίδα 5	11.1	1.7

Η Κυψελίδα 4 παρουσιάζει μεγαλύτερη μέση τιμή παραγωγής ισχύος και μικρότερη τυπική απόκλιση μεταξύ των τιμών από την Κυψελίδα 5.

1.7.2 Απόδοση και Ένταση Ρεύματος

Οι μέσες και οι μέγιστες τιμές έντασης ρεύματος παρουσιάζονται παρακάτω. Θα συγκριθούν ξεχωριστά οι Κυψελίδες 1, 2 και 3 (τροφοδοσία με γλυκόζη) και οι 4, 5 (τροφοδοσία με condensate).

1.7.2.1 Κυψελίδες τροφοδοτούμενες με γλυκόζη

Πίνακας 35: Μέγιστη τιμή απόδοσης και έντασης ρεύματος για τις Κυψελίδες 1,2,3.

Αριθμός Κυψελίδας	Μέγιστη τιμή CE (%)	Μέγιστη Τιμή Έντασης Ρεύματος (mA)
Κυψελίδα 1	9.5	1.3
Κυψελίδα 2	15.6	2.8
Κυψελίδα 3	37.9	2.2

Προκύπτει πως οι Κυψελίδες 2 και 3 εμφανίζουν τις μεγαλύτερες συνολικά εντάσεις ρεύματος, ενώ η 2 τη μεγαλύτερη μέγιστη τιμή και η Κυψελίδα 1 εμφανίζει τις μικρότερες τιμές έντασης ρεύματος. Η Κυψελίδα 3 εμφανίζει τη μέγιστη τιμή συντελεστή απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου, ενώ οι Κυψελίδες 1 και 2 σημαντικά μικρότερες.

1.7.2.2 Κυψελίδες τροφοδοτούμενες με condensate

Πίνακας 36: Μέγιστη τιμή απόδοσης και έντασης ρεύματος για τις Κυψελίδες 4,5.

Αριθμός Κυψελίδας	Μέγιστη τιμή CE (%)	Μέγιστη Τιμή Έντασης Ρεύματος (mA)
Κυψελίδα 4	51.0	1.6
Κυψελίδα 5	6.9	0.5

Η Κυψελίδα 4 παρουσιάζει μεγαλύτερη μέγιστη τιμή απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου, αλλά και συνολική μέγιστη τιμή έντασης ρεύματος από την Κυψελίδα 5.

1.7.3 Μέσες τιμές Απομάκρυνσης και Απόδοσης

Οι μέσες τιμές απομάκρυνσης οργανικών και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου παρουσιάζονται παρακάτω. Θα συγκριθούν και θα σχολιαστούν ξεχωριστά οι κυψελίδες 1, 2 και 3 (τροφοδοσία με γλυκόζη) και οι 4, 5 (τροφοδοσία με condensate).

1.7.3.1 Κυψελίδες τροφοδοτούμενες με γλυκόζη

Πίνακας 37: Μέση τιμή απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου για τις κυψελίδες 1,2,3.

Αριθμός Κυψελίδας	Μέση τιμή COD Removal (%)	Μέση τιμή CE (%)
Κυψελίδα 1	88.8 ± 6.9	2.5 ± 1.8
Κυψελίδα 2	86.3 ± 7.0	6.9 ± 4.1
Κυψελίδα 3	84.0 ± 12.2	16.2 ± 7.6

Και στις τρεις κυψελίδες η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μπορεί να θεωρηθεί υψηλή (>84%). Η Κυψελίδα 1 εμφανίζει τη μικρότερη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, ενώ οι 2 και 3 παρουσιάζουν προοδευτικά υψηλότερες τιμές. Σε καμία κυψελίδα η απόδοση δεν εμφανίζει επαναληψιμότητα, ενώ λαμβάνει χαμηλες τιμές, με την Κυψελίδα 3 να παρουσιάζει την υψηλότερη.

1.7.3.2 Κυψελίδες τροφοδοτούμενες με condensate

Πίνακας 38: Μέση τιμή απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου για τις κυψελίδες 4,5.

Αριθμός Κυψελίδας	Μέση τιμή COD Removal (%)	Μέση τιμή CE (%)
Κυψελίδα 4	93 ± 3.9	21 ± 11.9
Κυψελίδα 5	93 ± 3.1	4 ± 1.5

Και οι δύο κυψελίδες παρουσιάζουν σχεδόν ολική απομάκρυνση του οργανικού υποστρώματος (μεγαλύτερο του 93%). Οι τιμές απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου δεν παρουσιάζουν επαναληψιμότητα, ενώ φαίνεται πως η κυψελίδα 4 έχει πολλαπλάσια τιμή απόδοσης σε σχέση με την 5.

Ε. Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα από τη λειτουργία των MKK προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα στους δύο κύκλους πειραμάτων που διεξήχθησαν:

1. **Μελέτη του καταλύτη της αναγωγής του οξυγόνου στα καθοδικά ηλεκτρόδια (Κυψελίδες 1, 2, 3):** Η μεγαλύτερη ένταση ρεύματος σε επαναλήψιμους κύκλους επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 3 και ισούται με 2.2 mA. Η υψηλότερη απομάκρυνση οργανικού υποστρώματος επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 1 και ισούται με 88.8%, σημειώνεται όμως πως όλες οι κυψελίδες εμφάνισαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (>84%). Η υψηλότερη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ισούται με 16.2% και επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 3. Η υψηλότερη παραγωγή ισχύος επιτεύχθηκε από την Κυψελίδα 2 (14.9 mW/m^2 και αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 240 Ω, ενώ η αμέσως επόμενη τιμή είναι αυτή της Κυψελίδας 3, η οποία ισούται με 11.3 mW/m^2 και αντιστοιχεί σε εσωτερική αντίσταση 173 Ω. Επομένως όλες οι κυψελίδες επεξεργάστηκαν επιτυχώς το συνθετικό απόβλητο γλυκόζης, γεγονός που καταδεικνύει την αποτελεσματικότητα των MKK για την επεξεργασία

αποβλήτων. Ο καταλύτης που επέδειξε τα βέλτιστα αποτελέσματα ήταν η σκόνη biochar (Κυψελίδα 3).

2. **Μελέτη της επεξεργασίας διαφορετικών υποστρωμάτων με τη χρήση MKK (Κυψελίδες 4, 5):** Και οι δύο κυψελίδες παρουσίασαν υψηλή απομάκρυνση οργανικού υποστρώματος (93%), επομένως επεξεργάστηκαν επιτυχώς το απόβλητο Condensate. Η Κυψελίδα 4 παρουσίασε μεγαλύτερη ένταση ρεύματος (1.6 mA έναντι 0.5 mA), μεγαλύτερο ποσοστό απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (21% έναντι 4%) και υψηλότερη παραγωγή ισχύος (14.4 mW/m² έναντι 14.2 mW/m²), ενώ παρουσίασε χαμηλότερη εσωτερική αντίσταση για την τιμή αυτή παραγωγής ισχύος (110 Ω έναντι 1086 Ω). Επομένως η καταλυτική σκόνη διοξειδίου του μαγγανίου (MnO₂) φίνεται να είναι αποτελεσματικότερη από τα καταλυτικά ηλεκτρόδια GORE-TEX. Η βέλτιστη λειτουργία της παρατηρήθηκε στην τροφοδοσία 600 mg COD/L. Γενικότερα παρατηρήθηκε πως η τροφοδοσία αποβλήτου Condensate σε μεγάλες συγκεντρώσεις οδήγησε στη μείωση του pH και της αγωγιμότητας της τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα τη μείωση απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου.
3. **Μελέτη της επεξεργασίας εκροής Περιοδικού Αναερόβιου Αντιδραστήρα με Ανακλαστήρες (PABR) με χρήση MKK (Κυψελίδα 4):** Η Κυψελίδα 4 επεξεργάστηκε επιτυχώς την εκροή του αντιδραστήρα PABR, ωστόσο η περιεκτικότητα αυτής σε οργανικό υπόστρωμα στην είσοδο ήταν χαμηλή, με αποτέλεσμα κύκλους λειτουργίας χαμηλής διάρκειας. Εκτιμάται πως η κατεργασία του αποβλήτου οδήγησε σε απομάκρυνση στερεών και μείωση της συγκέντρωσης οργανικού υποστρώματος, ενώ ο συντελεστής απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου εμφανίζεται υψηλός (32.5%).

ΣΤ. Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας προκύπτουν οι παρακάτω προτάσεις για μελέτη γύρω από την τεχνολογία των MKK:

1. Μετά την εύρεση του πιο αποδοτικού καθοδικού καταλύτη, η μελέτη διαφορετικών ανοδικών υλικών και εφαρμογή τους με τη χρήση του εν λόγω καταλύτη (biochar).
2. Η επεξεργασία του Condensate σε συνδιασμό με αστικό λύμα προκειμένου να μην απαιτείται ρυθμιστικό διάλυμα στην τροφοδοσία.
3. Τροφοδοσία των MKK (ενός θαλάμου) με απόβλητο Condensate σε συνεχή λειτουργία για τη μελέτη της επίδρασης αυτής στην απόδοσή τους.
4. Χρήση διαφορετικών αποβλήτων ως τροφοδοσία για τη λειτουργία των MKK (ενός θαλάμου), για παράδειγμα ορός τυρογάλακτος.

Z. Βιβλιογραφία

1. World Energy Consumption Statistics | Enerdata. (2022). Retrieved 8 February 2022, from <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>
2. Burek, S.. (2010). When will fossil fuels finally run out and what is the technical potential for renewable energy resources?. *International Journal of COMADEM*. 13. 22-27.
3. Τα σκουπίδια «πνίγουν» τη Γη: Κατά 70% μεγαλύτερος ο όγκος των απορριμμάτων έως το 2050. (2022). Retrieved 8 February 2022, from <https://www.cnn.gr/perivallon/story/147608/ta-skoypidia-pnigoyn-ti-gi-kata-70-megalyteros-o-ogkos-ton-aporrimmaton-eos-to-2050>
4. Γράφημα: Απορρίμματα τροφίμων στην ΕΕ | Επικαιρότητα | Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο. (2022). Retrieved 8 February 2022, from <https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/priorities/kukliki-oikonomia-kai-meiosi-apovliton/20170505STO73528/grafima-aporrimmata-trofimon-stin-ee>
5. K.E.E. (2022). Retrieved 8 February 2022, from http://www.kee.gr/perivallontiki/teacher8_4.html
6. Causes of climate change. (2022). Retrieved 8 February 2022, from https://ec.europa.eu/clima/change/causes_en
7. Todorović, I., & Todorović, I. (2022). Reality of energy transition: fossil fuel production to grow at least until 2040. Retrieved 8 February 2022, from <https://balkangreenenergynews.com/reality-of-energy-transition-fossil-fuel-production-to-grow-at-least-until-2040/>
8. Τρεμούλη, Α. (2013). *Ανάπτυξη καινοτόμου διεργασίας κυψελίδας καυσίμου για την ενεργειακή αξιοποίηση υγρών αποβλήτων*. Πανεπιστήμιο Πατρών, Χημικών Μηχανικών, Πάτρα.
9. Logan, B. (2008). *Microbial fuel cells*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
10. Keller, J. (2007). *Brewing a sustainable energy solution*. The University of Queensland, Australia.
11. Cao, Y., Mu, H., Liu, W., Zhang, R., Guo, J., Xian, M., & Liu, H. (2019). Electricigens in the anode of microbial fuel cells: pure cultures versus mixed communities. *Microbial Cell Factories*, 18(1). doi: 10.1186/s12934-019-1087-z
12. Ucar, D., Zhang, Y., & Angelidaki, I. (2017). An Overview of Electron Acceptors in Microbial Fuel Cells. *Frontiers In Microbiology*, 8. doi: 10.3389/fmicb.2017.00643
13. Zhang, P., Yang, C., Xu, Y., Li, H., Shi, W., & Xie, X. et al. (2019). Accelerating the startup of microbial fuel cells by facile microbial acclimation. *Bioresource Technology Reports*, 8, 100347. doi: 10.1016/j.biteb.2019.100347

14. Gil, G.C., et al. (2003). In *Operational parameters affecting the performannce of a mediator-less microbial fuel cell. Biosensors and Bioelectronics* (pp. 18(4): 327-334.).
15. David, B., Federico, B., Cristina, C., Marco, G., Federico, M., & Paolo, P. (2019). Biohythane Production From Food Wastes. *Biohydrogen*, 347-368. doi: 10.1016/b978-0-444-64203-5.00013-7
16. Sobieszuk, P., Zamojska-Jaroszewicz, A., & Makowski, Ł. (2017). Influence of the operational parameters on bioelectricity generation in continuous microbial fuel cell, experimental and computational fluid dynamics modelling. *Journal Of Power Sources*, 371, 178-187. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.032
17. Oliveira, V., Simões, M., Melo, L., & Pinto, A. (2013). Overview on the developments of microbial fuel cells. *Biochemical Engineering Journal*, 73, 53-64. doi: 10.1016/j.bej.2013.01.012
18. Tremouli, A., Martinos, M. & Lyberatos, G. The Effects of Salinity, pH and Temperature on the Performance of a Microbial Fuel Cell. *Waste Biomass Valor* **8**, 2037–2043 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9712-0>
19. T.K. Sajana, M.M. Ghangrekar, A. Mitra, Effect of operating parameters on the performance of sediment microbial fuel cell treating aquaculture water, *Aquacultural Engineering*, Volume 61, 2014, Pages 17-26, ISSN 0144-8609, <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2014.05.004>.
20. E. Martin, O. Savadogo, S.R. Guiot, B. Tartakovsky, The influence of operational conditions on the performance of a microbial fuel cell seeded with mesophilic anaerobic sludge, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 51, Issue 3, 2010, Pages 132-139, ISSN 1369-703X, <https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.06.006>.
21. Zahra, N., Rahimnejad, M., & Najafpour, G. (2015). Effect of Electrolyte Conductivity and Aeration on Performance of Sediment Microbial Fuel Cell. *Journal Of Renewable Energy And Environment*, 2(1), 43-48.
22. Liu, Y., Deng, D., & Lan, X. (2015). A Highly Efficient Mixed-culture Biofilm as Anodic Catalyst and Insights into Its Enhancement through Electrochemistry by Comparison with *G. sulfurreducens*. *Electrochimica Acta*, 155, 327-334. doi: 10.1016/j.electacta.2014.12.152
23. Guang, L., Koomson, D., Jingyu, H., Ewusi-Mensah, D., & Miwornunyuie, N. (2020). Performance of Exoelectrogenic Bacteria Used in Microbial Desalination Cell Technology. *International Journal Of Environmental Research And Public Health*, 17(3), 1121. doi: 10.3390/ijerph17031121
24. MacDougall, F. (2001). *Integrated solid waste management*. Oxford: Blackwell Science.
25. WASTE4think. Retrieved 9 February 2022, from <https://waste4think.eu/>
26. ΣΚΙΑΔΑΣ, Ι. (1998). ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΧΩΝΕΥΤΗΡΑΣ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΗΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΟΔΙΚΗΣ ΡΟΗΣ.

27. Cabrera, J., Dai, Y., Irfan, M., Li, Y., Gallo, F., & Zhang, P. et al. (2022). Novel continuous up-flow MFC for treatment of produced water: Flow rate effect, microbial community, and flow simulation. *Chemosphere*, 289, 133186. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133186
28. Hoang, A., Nižetić, S., Ng, K., Papadopoulos, A., Le, A., & Kumar, S. et al. (2022). Microbial fuel cells for bioelectricity production from waste as sustainable prospect of future energy sector. *Chemosphere*, 287, 132285. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132285
29. Babauta, J.T., Kerber, M., Hsu, L., Phipps, A., Chadwick, D.B., Arias-Thode, Y.M., 2018. Scaling up benthic microbial fuel cells using flyback converters. *J. Power Sources* 395, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.042>.
30. Massaglia, G., Margaria, V., Sacco, A., Tommasi, T., Pentassuglia, S., Ahmed, D., Mo, R., Pirri, C.F., Quaglio, M., 2018. In situ continuous current production from marine floating microbial fuel cells. *Appl. Energy* 230, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.08.061>.
31. Chaudhuri, S.K., Lovley, D.R., 2003. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat. Biotechnol.* 21, 1229–1232. <https://doi.org/10.1038/nbt867>.
32. Rosenbaum, M., Zhao, F., Schröder, U., Scholz, F., 2006. Interfacing electrocatalysis and biocatalysis with tungsten carbide: a high-performance, noble-metal-free microbial fuel cell. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 6658–6661. <https://doi.org/10.1002/anie.200602021>.
33. Wilkinson, S., 2000. “Gastrobots”—benefits and challenges of microbial fuel cells in foodpowered robot applications. *Aut. Robots* 9, 99–111. <https://doi.org/10.1023/A:1008984516499>.
34. Do, M., Ngo, H., Guo, W., Chang, S., Nguyen, D., & Liu, Y. et al. (2020). Microbial fuel cell-based biosensor for online monitoring wastewater quality: A critical review. *Science Of The Total Environment*, 712, 135612. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135612
35. Kim, Y., & Logan, B. (2013). Microbial desalination cells for energy production and desalination. *Desalination*, 308, 122-130. doi: 10.1016/j.desal.2012.07.022
36. Gude, V., Nirmalakhandan, N., & Deng, S. (2010). Renewable and sustainable approaches for desalination. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 2641-2654. doi: 10.1016/j.rser.2010.06.008
37. Sevda, S., Yuan, H., He, Z., & Abu-Reesh, I. (2015). Microbial desalination cells as a versatile technology: Functions, optimization and prospective. *Desalination*, 371, 9-17. doi: 10.1016/j.desal.2015.05.021
38. Rand, M., A.E. Greenberg, and M.J. Taras. (1976). Standard methods for the examination of water and wastewater . Washington DC, USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation

39. Bontempelli, G., & Toniolo, R. (2005). VOLTAMMETRY | Linear Sweep and Cyclic. *Encyclopedia Of Analytical Science*, 188-197. doi: 10.1016/b0-12-369397-7/00647-6
40. Davis, R. (1991). Mullite. *Concise Encyclopedia Of Advanced Ceramic Materials*, 315-317. doi: 10.1016/b978-0-08-034720-2.50087-3
41. Schneider, H., Schreuer, J., & Hildmann, B. (2008). Structure and properties of mullite—A review. *Journal Of The European Ceramic Society*, 28(2), 329-344. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017
42. Oubagaranadin, John & Murthy, Z.V.P.. (2011). Activated carbons: Classifications, properties and applications. *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*. 239-266.
43. Wen, Q., Wang, S., Yan, J., Cong, L., Pan, Z., Ren, Y., & Fan, Z. (2012). MnO₂-graphene hybrid as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells. *Journal Of Power Sources*, 216, 187-191. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.023
44. Huggins, T., Wang, H., Kearns, J., Jenkins, P., & Ren, Z. (2014). Biochar as a sustainable electrode material for electricity production in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 157, 114-119. doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.058
45. Zhuang, L. Z. (2009). In *Membrane-less cloth cathode assembly (CCA) for scalable microbial fuel cells*. *Biosensors and Bioelectronics* (pp. 24: 3652-3656.).
46. Gore Technologies. Retrieved 9 February 2022, from <https://www.gore.com/about/technologies?view=a-closer-look-at-eptfe>
47. Skiadas, I. and G. Lyberatos. (1998). In *The periodic anaerobic baffled reactor*. *Water Science Technology* (pp. 38(8-9): p. 401.).