



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αξιολόγηση ηλεκτροδίων στην παραγωγή ενέργειας και
αξιοποίηση αποβλήτου μέσω μικροβιακής κυψελίδας
καυσίμου διπλού θαλάμου

Αθανασίου Αντώνιος

ΑΜ: 05117352

Επιβλέπων: Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, 2022



Αφιέρωση & Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών (ΕΤΑΥ) της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, υπό τις κατευθύνσεις και τη σημαντική συμβολή του μεταδιδακτορικού ερευνητή **Δρ. Πανδή Παύλου**, καθώς και την παροχή του απαραίτητου εργαστηριακού χρόνου και υλικών του υπεύθυνου καθηγητή του εργαστηρίου **Δρ. Αργυρούση Χρήστου**.

Κύριοι, σας ευχαριστώ θερμά για τη βοήθεια και την στήριξη, αλλά πάνω απ' όλα για την εμπιστοσύνη σας.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τη **Δρ. Σαββίδου Μαρία** για την οργάνωση και επίβλεψη της τροφοδοσίας του βακτηρίων *E.Coli*, καθώς και την **Κόνταρη Ευγενία** για την πειραματική τροφοδοσία των μικροοργανισμών.

Η προσπάθεια αυτή αφιερώνεται στις κόρες μου, **Μαρίλια** και **Ράνια** και φυσικά στη σύζυγό μου, **Ματίνα**, η οποία με την αμέριστη υπομονή και συμπαράστασή της αποτέλεσε βασικό παράγοντα σ' αυτό το έργο.

Σας ευχαριστώ πολύ για όλα!

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	8
Abstract	9
1. Θεωρητικό Μέρος – Βιβλιογραφική Σύνοψη	10
1.1 Υγρά απόβλητα.....	10
1.1.1 Σημαντικοί ρύποι στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων	10
1.1.2 Επίπεδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	11
1.1.3 Βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων	13
1.2 Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ)-Microbial Fuel Cells (MFCs)	15
1.2.1 Οι ΜΚΚ ως βιώσιμη πρόταση στη βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων – Πλεονεκτήματα & εμπόδια.....	15
1.2.2 Ερευνητικό ενδιαφέρον στην επεξεργασία λυμάτων & την ανάκτηση ενέργειας από ΜΚΚ	17
1.2.3 Αρχή λειτουργίας & βασικές διατάξεις ΜΚΚ.....	19
1.2.4 Μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων & βιοφίλμ	21
1.2.5 Βασικοί παράγοντες απόδοσης των ΜΚΚ.....	23
1.2.6 Ηλεκτρική παραγωγή & ανάκτηση ενέργειας.....	28
1.2.7 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ΜΚΚ	29
1.2.8 Δυναμική, πρόοδος & προκλήσεις	31
2. Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας	33
3. Πειραματικό Μέρος – Μεθοδολογία	34
3.1 Υλικά	34
3.1.1 Ηλεκτρόδια και διάταξη ΜΚΚ διπλού θαλάμου.....	34
3.2 Μεθοδολογία	36
3.2.1 Παρασκευή τελικού ηλεκτροδίου καθόδου	36
3.2.2 Προετοιμασία ΜΚΚ διπλού θαλάμου	37
3.2.3 Διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων ΜΚΚ.....	39
4. Αποτελέσματα & Συζήτηση.....	41
4.1 Αποτελέσματα παρασκευής τροποποιημένου ηλεκτροδίου καθόδου.....	41
4.2 Εγκλιματισμός ΜΚΚ	42
4.2.1 Μετρήσεις COD, pH & αγωγιμότητας.....	42
4.3 Επεξεργασία υγρού αποβλήτου βυρσοδεψίας από ΜΚΚ	46
4.3.1 Επεξεργασία με απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο	46
4.3.2 Επεξεργασία με τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο.....	51
4.3.3 Συγκριτικά Φάσματα Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)	57



4.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων.....	60
5. Συμπεράσματα.....	62
Βιβλιογραφία.....	65

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Διάγραμμα ροής αερόβιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Britannica, T. Information Architects of Encyclopaedia, 2022)	12
Εικόνα 2. Ερευνητικές τάσεις στη βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ΜΚΚ από το 2001 έως το 2019.....	18
Εικόνα 3. Διάγραμμα ροής ΜΚΚ.....	19
Εικόνα 4. Σχηματική απεικόνιση ΜΚΚ διπλού θαλάμου (α) & μονού θαλάμου (β) (Degrenne, 2012).....	20
Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρονίων σε ΜΚΚ (Nawaz, et al., 2020).....	22
Εικόνα 6. Διάφοροι τύποι ανοδικών ηλεκτροδίων γραφίτη (Rathinavel, Jothinathan, Sivasankar, Agastian, & Mylsamy, 2018)	24
Εικόνα 7. Διάφοροι τύποι ανοδικών ηλεκτροδίων άνθρακα (Rathinavel, Jothinathan, Sivasankar, Agastian, & Mylsamy, 2018).....	24
Εικόνα 8. Διάγραμμα καμπύλης πόλωσης και πυκνότητας ισχύος (Li, et al., 2018)	29
Εικόνα 9. Περιοχές απωλειών τάσης στο διάγραμμα καμπύλης πόλωσης (Li, et al., 2018).....	30
Εικόνα 10. Παράδειγμα καμπύλης Nyquist και προσαρμογή ισοδύναμου κυκλώματος σε ΜΚΚ μονού θαλάμου (Li, et al., 2018).....	31
Εικόνα 11. Φύλλα τσόχας γραφίτη εμπορίου (α), Ηλεκτρόδια τσόχας γραφίτη (β).....	34
Εικόνα 12. Θάλαμοι ΜΚΚ (α), Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων - Nafion 117 (β), Προσαρμοσμένα ηλεκτρόδια στα καπάκια της ΜΚΚ (γ), Ρυθμιστικό διάλυμα pH=7 (δ).....	35
Εικόνα 13. Πειραματική διάταξη ΜΚΚ διπλού θαλάμου	36
Εικόνα 14. Διάταξη ηλεκτροχημικής εναπόθεσης MnO ₂ στο ηλεκτρόδιο καθόδου	37
Εικόνα 15. Πειραματική διάταξη ΜΚΚ διπλού θαλάμου κατά τον εγκλιματισμό	38
Εικόνα 16. Διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων σε ολόκληρη την ΜΚΚ (α), Διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων εμπέδησης σε κάθε θάλαμο της ΜΚΚ (β).....	40
Εικόνα 17. Διάγραμμα τάσης ανοικτού κυκλώματος (α), Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (β), Διάγραμμα V-t για σταθερή τιμή έντασης ρεύματος (γ)	41
Εικόνα 18. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ με γωνία σάρωσης 2θ από 10 - 80°	42
Εικόνα 19. Διάγραμμα μετρήσεων COD του θρεπτικού διαλύματος στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (α), Διάγραμμα % μείωσης COD του θρεπτικού διαλύματος στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (β).....	43
Εικόνα 20. Διάγραμμα pH και αγωγιμότητας στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (α), Διάγραμμα pH και αγωγιμότητας στον καθοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (β).....	44
Εικόνα 21. Διάγραμμα μεταβολής της τάσης συναρτήσει του χρόνου κατά τον κύκλο επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο.....	46
Εικόνα 22. Διάγραμμα καμπύλης πόλωσης (μαύρο) και ισχύος (κόκκινο) μετά τις πρώτες 6 ώρες λειτουργίας της ΜΚΚ.....	49
Εικόνα 23. Διάγραμμα μετρήσεων COD του υγρού αποβλήτου στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (α), Διάγραμμα % μείωσης COD του υγρού αποβλήτου στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (β).....	51
Εικόνα 24. Διάγραμμα pH και αγωγιμότητας στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (α), Διάγραμμα pH και αγωγιμότητας στον καθοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (β).....	52
Εικόνα 25. Καμπύλες πόλωσης & ισχύος 1ου (α), 2ου (β) & 3ου (γ) κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο	54

Εικόνα 26. Συγκεντρωτική παρουσίαση σε κοινό διάγραμμα των καμπυλών πόλωσης & ισχύος των 3 κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδειψίας από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο55

Εικόνα 27. Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ΜΚΚ διπλού θαλάμου57

Εικόνα 28. Συγκριτικό διάγραμμα Nyquist φασμάτων εμπέδησης του καθοδικού θαλάμου της ΜΚΚ, για διαμόρφωση με απλό και με τροποποιημένο ηλεκτρόδιο58

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Αριθμητική παρουσίαση μετρήσεων COD, pH & αγωγιμότητας κατά τους κύκλους εγκλιματισμού (Θερμοκρασία 20 - 30°C).....	45
Πίνακας 2. Αριθμητική παρουσίαση μετρήσεων COD, pH & αγωγιμότητας κατά τον κύκλο επεξεργασίας αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο (Θερμοκρασία 20 - 30°C)	47
Πίνακας 3. Αριθμητική παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτροχημικών μετρήσεων LSV ως προς την επιφάνεια της PEM (2 cm ²) για τον κύκλο επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με το απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο	50
Πίνακας 4. Αριθμητική παρουσίαση μετρήσεων COD, pH & αγωγιμότητας των 3 κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο (Θερμοκρασία 20 - 30°C).....	53
Πίνακας 5. Αριθμητική παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτροχημικών μετρήσεων LSV ως προς την επιφάνεια της PEM (2 cm ²) για τους 3 κύκλους επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο.....	56
Πίνακας 6. Εσωτερικές αντιστάσεις ΜΚΚ διπλού θαλάμου	57
Πίνακας 7. Τιμές εσωτερικών αντιστάσεων ΜΚΚ, για διαμόρφωση με απλό και με τροποποιημένο ηλεκτρόδιο καθόδου.....	58

Συνομογραφίες και Ακρωνύμια

BOD	Biochemical Oxygen Demand – Βιολογικά Απαιτούμενο οξυγόνο
CE	Coulomb Efficiency – Απόδοση Coulomb
CEM	Cation Exchange Membrane – Μεμβράνη Ανταλλαγής Κατιόντων
CLD	Constant Load Discharge - Σταθερή Εκφόρτιση
COD	Chemical Oxygen Demand – Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
CstC	Constant Current – Σταθερό Ρεύμα
CV	Cyclic Voltammetry – Κυκλική Βολταμετρία
EAB	Electrochemically – Active Bacteria – Ηλεκτροχημικά Ενεργά Βακτήρια
EAM	Electrochemically – Active Microorganisms – Ηλεκτροχημικά Ενεργοί Μικροοργανισμοί
EET	Extracellular Electron Transfer – Εξωκυτταρικός Μηχανισμός Μεταφοράς Ηλεκτρονίων
IEM	Ion Exchange Membrane – Μεμβράνη Ανταλλαγής Ιόντων
LSV	Linear Sweep Voltammetry – Βολταμετρία Γραμμικής Σάρωσης
MBR	Membrane Bio-Reactor – Βιο-αντιδραστήρας Μεμβράνης
MFC	Microbial Fuel Cell – Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου (ΜΚΚ)
ORR	Oxygen Reduction Reaction – Αντίδραση Αναγωγής Οξυγόνου
OCV	Open Circuit Voltage – Τάση Ανοικτού Κυκλώματος
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy – Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης
PEM	Proton Exchange Membrane – Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων
XRD	X-Ray Diffraction – Ανάλυση Περίθλασης Ακτίνων Χ

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύθηκε τη χρήση οικονομικών υλικών ηλεκτροδίων, όπως η τσόχα γραφίτη, σε ΜΚΚ διπλού θαλάμου με μεμβράνη πρωτονιακής εναλλαγής (PEM), την τροποποίηση του ηλεκτροδίου καθόδου με ηλεκτροχημική εναπόθεση καταλύτη MnO_2 στην επιφάνεια της τσόχας γραφίτη και την αξιολόγηση των ηλεκτροδίων με βάση την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και το ποσοστό βιο-αποδόμησης του οργανικού φορτίου υγρού αποβλήτου βυρσοδεψίας.

Το στάδιο εγκλιματισμού ολοκληρώθηκε σε 11 κύκλους, χρονικής διάρκειας 10 ημερών ο καθένας, χρησιμοποιώντας τσόχα γραφίτη τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, διάλυμα γλυκόζης ($COD \sim 1000 \frac{mg}{L}$) ως οργανικό υπόστρωμα στον ανοδικό θάλαμο και ρυθμιστικό διάλυμα με $pH = 7$. Η σταθεροποίηση του ποσοστού μείωσης ($\sim 79\%$) του COD κατά τους δύο τελευταίους κύκλους σηματοδότησε την πλήρη ανάπτυξη του βακτηριακού πληθυσμού *E.Coli* στην επιφάνεια της ανόδου και συνεπώς το πέρας του σταδίου εγκλιματισμού. Η αύξηση της αγωγιμότητας σε συνδυασμό με την πτώση του pH στον καθοδικό θάλαμο κατά τους τελευταίους κύκλους εγκλιματισμού οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση ORR ήταν σημαντικός περιοριστικός παράγοντας στην απόδοση της κυψελίδας.

Μετά το πέρας του σταδίου εγκλιματισμού ακολούθησε 1 κύκλος επεξεργασίας υγρού αποβλήτου βυρσοδεψίας ($COD = 1027 \frac{mg}{L}$) χρησιμοποιώντας απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο της ΜΚΚ και έπειτα 3 κύκλοι επεξεργασίας με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο. Από τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων πόλωσης (LSV), παρατηρήθηκε μία αξιοσημείωτη αύξηση κατά τη λειτουργία της ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο τόσο στην μέγιστη παραγόμενη πυκνότητα ισχύος ($161,9 \frac{mW}{m^2}$) όσο και στη μέγιστη πυκνότητα έντασης ($1990,1 \frac{mA}{m^2}$). Οι τιμές αυτές ήταν κατά 52 και 32 φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες παρατηρούμενες κατά τη λειτουργία της ΜΚΚ με το απλό ηλεκτρόδιο στην κάθοδο. Η αύξηση αυτή ερμηνεύεται από το γεγονός ότι η παρουσία του MnO_2 εξάλειψε τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που σχετίζονταν με τη διάχυση του O_2 στην κάθοδο, ενισχύοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για την αναγωγή του οξυγόνου. Το γεγονός αυτό οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης ORR . Η παρουσία του MnO_2 στο καθοδικό ηλεκτρόδιο οδήγησε επίσης, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), στη σημαντική μείωση της αντίστασης του καθοδικού ηλεκτροδίου από $130,46 \Omega$ στα $1,43 \Omega$, περιορίζοντας μ' αυτόν τον τρόπο τις απώλειες ενέργειας. Τέλος, αρκετά ικανοποιητικά με βάση τη βιβλιογραφία ήταν τα αποτελέσματα που αφορούσαν στη βιο-αποδόμηση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, καθώς το ποσοστό μείωσης ήταν 74% στην περίπτωση του απλού ηλεκτροδίου στην κάθοδο και 80% στην περίπτωση του τροποποιημένου.

Abstract

This thesis dealt with the use of economical and state of the art electrode materials, such as graphite felt, in a double-chamber *MFC* with *PEM*, the modification of the cathodic electrode by electrochemical deposition of MnO_2 catalyst on the surface of the graphite felt, and the evaluation of the electrodes based on the production of electricity and the biodegradation rate of the organic load of wet tannery waste.

The acclimation stage was completed in 11 cycles, each lasting 10 days, using graphite felt in both the anode and cathode, glucose solution ($COD \sim 1000 \frac{mg}{L}$) as organic substrate in the anode chamber, and buffer solution with $pH = 7$. The stabilization of the *COD* reduction rate ($\sim 79\%$) during the last two cycles marked the full growth of the *E.Coli* bacterial population on the anode surface and thus the end of the acclimation stage. The increase in conductivity combined with the drop in pH in the cathodic chamber during the last acclimation cycles led to the conclusion that the *ORR* reaction was a major limiting factor in cell performance.

After the end of the acclimation stage, 1 cycle of treatment of tannery waste liquid ($COD = 1027 \frac{mg}{L}$) followed using a simple graphite felt electrode at the cathode of *MFC* and then 3 cycles of treatment with the modified electrode. From the results of electrochemical polarization measurements (*LSV*), a remarkable increase was observed during the operation of the *MFC* with the modified electrode in both the maximum generated power density ($161,9 \frac{mW}{m^2}$) and the maximum intensity density ($1990,1 \frac{mA}{m^2}$). These values were 52 and 32 times higher than the corresponding ones observed during the operation of the *MFC* with the simple electrode on the cathode. This increase is explained by the fact that the presence of MnO_2 eliminated the mass transfer phenomena associated with the diffusion of O_2 in the cathode, enhancing the oxygen vacancies on the electrode surface for oxygen reduction. This fact led to an increase in the rate of the *ORR* reaction. The presence of MnO_2 in the cathode electrode also led, as revealed by the results of electrochemical impedance spectroscopy (*EIS*) measurements, to the significant reduction of the cathode electrode resistance from 130.46Ω to 1.43Ω , thereby limiting the energy losses. Finally, quite satisfactory based on the literature were the results related to the bio-degradation of the organic load of the waste, as the reduction rate was 74% in the case of the simple electrode in the cathode and 80% in the case of the modified one.

1. Θεωρητικό Μέρος – Βιβλιογραφική Σύνοψη

1.1 Υγρά απόβλητα

Υγρά απόβλητα (ή λύματα) είναι τα υπολείμματα καθημερινών δραστηριοτήτων σε υγρή μορφή, όπως οικιακά, βιομηχανικά λύματα και λύματα αγροτικών δραστηριοτήτων. Το ίζημα που προκύπτει από τις διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων καλείται λάσπη και αποτελεί το στερεό μέρος των υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα, με βάση την πηγή προέλευσής τους διακρίνονται σε [1]:

- ❖ *Οικιακά λύματα*, που περιλαμβάνουν απορροές από οικιακές, εμπορικές και δημοτικές χρήσεις νερού. Προέρχονται από καθημερινές δραστηριότητες που σχετίζονται με μαγειρικές εργασίες, εργασίες καθαριότητας, χρήση λουτρών, πλυντηρίων και τουαλετών.
- ❖ *Βιομηχανικά λύματα*, που προέρχονται από τη βιομηχανική δραστηριότητα και εξαρτώνται από το είδος, την έκταση και τα χαρακτηριστικά της.
- ❖ *Όμβρια ύδατα*, που εισρέουν στο αποχετευτικό σύστημα με διάφορους τρόπους.
- ❖ *Νερά από καταιγίδες* και γενικότερα από κατακρημνίσεις.

1.1.1 Σημαντικοί ρύποι στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Οι σημαντικότεροι ρύποι που απαντώνται στα υγρά απόβλητα είναι [2]:

- ❖ *Αιωρούμενα στερεά*, που οδηγούν στην ανάπτυξη αποθεμάτων λάσπης και αναερόβιων συνθηκών όταν τα υγρά απόβλητα απορρίπτονται χωρίς επεξεργασία στο υδάτινο περιβάλλον.
- ❖ *Βιοαποδομήσιμα οργανικά*, που αποτελούνται κυρίως από πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λιπαρά. Η διάθεση των υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον χωρίς επεξεργασία οδηγεί στην εξάντληση του οξυγόνου και την ανάπτυξη σηπτικών συνθηκών.
- ❖ *Παθογόνοι οργανισμοί*, που δύναται να προκαλέσουν μεταδοτικές ασθένειες.
- ❖ *Θρεπτικά*, όπως το άζωτο, ο φώσφορος και ο άνθρακας. Τα στοιχεία αυτά, οδηγούν στην ανάπτυξη ανεπιθύμητης ζωής όταν απορρίπτονται σε υδάτινο περιβάλλον, όπως και στην ρύπανση υπόγειων νερών όταν απορρίπτονται σε μεγάλες ποσότητες στο έδαφος.
- ❖ *Επιλεκτικοί ρύποι (υψηλής προτεραιότητας)*, που περιλαμβάνουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις που δύναται να προκαλέσουν καρκινογενέσεις, μεταλλάξεις, τερατογενέσεις ή και ορμονικές διαταραχές.
- ❖ *Μη αποδομήσιμα οργανικά*, όπως φαινόλες, χρωστικές και αγροτικά φυτοφάρμακα που ανθίστανται στις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας.

- ❖ *Βαρέα μέταλλα*, που συνήθως προέρχονται από εμπορικές ή βιομηχανικές δραστηριότητες.
- ❖ *Διαλυτοποιημένα ανόργανα*, όπως ασβέστιο, νάτριο και θειικά ως αποτέλεσμα χρήσης του οικιακού νερού.

1.1.2 Επίπεδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Η ανάγκη για επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πηγάζει από τα περιβαλλοντικά προβλήματα που οφείλονται στη διάθεση των μη επεξεργασμένων αποβλήτων στους συνήθεις αποδέκτες, όπως οι λίμνες, τα ποτάμια και οι θάλασσες. Τα αιωρούμενα στερεά οδηγούν σε αισθητική υποβάθμιση του αποδέκτη, και περιορίζουν την ηλιακή ακτινοβολία, που είναι απαραίτητη για τη φωτοσύνθεση της χλωρίδας. Επιπλέον, η διαλυτοποίηση και αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων προκαλεί δέσμευση του διαλυμένου οξυγόνου και συνεπακόλουθα θάνατο ψαριών και παραγωγή δύσσομων αερίων. Ακόμη, παθογόνοι μικροοργανισμοί, προερχόμενοι από ανθρώπινες ή βιομηχανικές δραστηριότητες, δύναται να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στη ζωή του υδάτινου αποδέκτη. Επιπρόσθετα, τα θρεπτικά συστατικά των υγρών αποβλήτων έχουν ως επίπτωση την ανάπτυξη φυκιών, που συνεπάγεται αποσύνθεση και δέσμευση οξυγόνου που οδηγεί σε ευτροφισμό σε λίμνες ή κλειστούς αβαθείς κόλπους. Συνεπώς, καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν τη διάθεσή τους στους υδάτινους αποδέκτες.

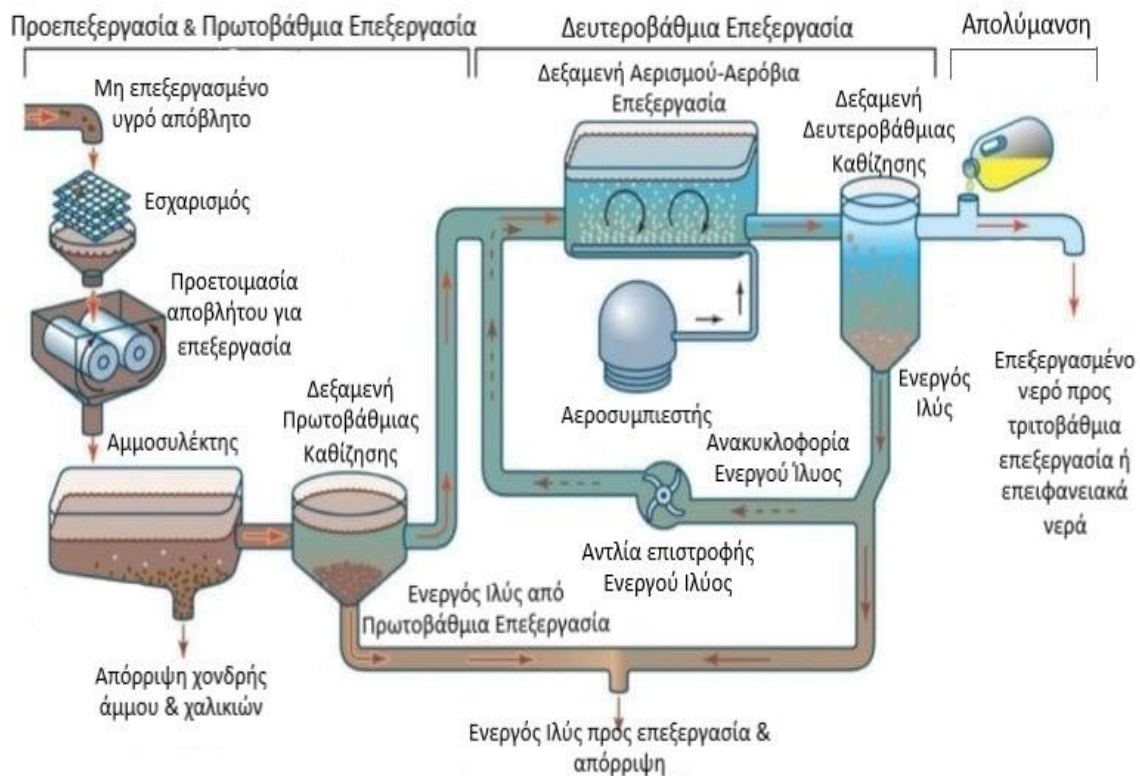
Για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων εφαρμόζονται είτε φυσικοχημικές, είτε βιολογικές διεργασίες, είτε συνδυασμός τους, προκειμένου να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Τα επίπεδα επεξεργασίας διακρίνονται όπως παρακάτω:

- ❖ *Προεπεξεργασία ή προκαταρκτική επεξεργασία*, στην οποία εφαρμόζονται φυσικές μέθοδοι όπως ο εσχαισμός, η αμμοσυλλογή, η λιποσυλλογή και η εξισορρόπηση της παροχής, προκειμένου να προετοιμάσουν τα υγρά απόβλητα για την κυρίως επεξεργασία. Στο επίπεδο αυτό απομακρύνονται μέσω της σχάρας τα χονδρά στερεά, μέσω του αμμοσυλλέκτη τα χαλίκια και η χονδρή άμμος και μέσω του λιποσυλλέκτη τα λίπη και τα έλαια.
- ❖ *Πρωτοβάθμια επεξεργασία*, στην οποία με φυσικές μεθόδους όπως η καθίζηση και η επίπλευση γίνεται απομάκρυνση κυρίως των αιωρούμενων στερεών. Στο επίπεδο αυτό γίνεται και μερική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, πριν την βιολογική επεξεργασία.
- ❖ *Δευτεροβάθμια επεξεργασία*, στην οποία τα υγρά απόβλητα υποβάλλονται σε βιολογικές (αερόβιες ή αναερόβιες) και φυσικοχημικές διεργασίες για την απομάκρυνση κολλοειδών και οργανικών ουσιών (με βιοαποδόμηση), επιπλέον της απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, τα οποία δεν απομακρύνθηκαν κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία.
- ❖ *Τριτοβάθμια ή προχωρημένη επεξεργασία*, στην οποία εφαρμόζονται πρόσθετες μέθοδοι για την απομάκρυνση ρύπων, όπως το άζωτο, ο

φώσφορος και τοξικές ενώσεις που διαφεύγουν της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας.

- ❖ **Απολύμανση**, η οποία είναι συνήθως το τελευταίο στάδιο στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και έχει ως στόχο την επιλεκτική καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, πριν την τελική διάθεση στον αποδέκτη.

Οι διεργασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων οδηγούν τελικά σε δύο βασικά προϊόντα: επεξεργασμένο νερό και ενεργός ιλύς (λυματολάσπη). Το επεξεργασμένο νερό διατίθεται στη συνέχεια στους φυσικούς υδάτινους αποδέκτες (επιφανειακά νερά, θάλασσα, υπόγεια ρεύματα), ενώ η παραγόμενη ιλύς πρέπει να υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία, πριν την τελική διάθεση σε χωματερές ή τη χρήση της ως εδαφοβελτιωτικό. Η επεξεργασία της ενεργού ιλύος περιλαμβάνει τη σταθεροποίηση, δηλαδή τη μείωση του περιεχόμενου οργανικού φορτίου και των παθογόνων μικροοργανισμών, όπως και την αφυδάτωση [2]. Ένα τυπικό διάγραμμα ροής που αφορά στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων εφαρμόζοντας αερόβιες βιολογικές διεργασίες στη δευτεροβάθμια επεξεργασία δίνεται στην *Εικόνα 1*.



Εικόνα 1. Διάγραμμα ροής αερόβιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [3]

1.1.3 Βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Ανάπτυξη & εξέλιξη τεχνολογίας βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Τον τελευταίο αιώνα, η συνεχιζόμενη αύξηση του πληθυσμού και η εκβιομηχάνιση είχαν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση διαφόρων οικοσυστημάτων στα οποία στηρίζεται η ανθρώπινη ζωή. Στην περίπτωση των υδάτινων οικοσυστημάτων η υποβάθμιση προκαλείται κυρίως από την απόρριψη ανεπαρκώς επεξεργασμένων βιομηχανικών και αστικών λυμάτων. Για την καταπολέμηση της συνεχώς αυξανόμενης επιβάρυνσης στο υδάτινο περιβάλλον, εφαρμόζονται όλο και αυστηρότεροι κανονισμοί από αρμόδιους κυβερνητικούς φορείς με έμφαση κυρίως στη μείωση των αποβλήτων. Συχνά, η συμμόρφωση με τις κανονιστικές υποχρεώσεις συνεπάγεται την αύξηση του κεφαλαίου και του λειτουργικού κόστους που σχετίζεται με τα συστήματα επεξεργασίας των αποβλήτων, με αποτέλεσμα την οικονομική επιβάρυνση των βιομηχανιών. Ωστόσο, η συμμόρφωση με την περιβαλλοντική νομοθεσία δεν θα πρέπει απαραίτητα να οδηγεί στη δημιουργία πρόσθετου κόστους, αλλά μπορεί να αποτελεί μια δευτερεύουσα πηγή εσόδων.

Η βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους επεξεργασίας, είναι χαμηλότερου κόστους και δεν προκαλεί δευτερογενή ρύπανση [4]. Για το λόγο αυτό, η βιολογική επεξεργασία ξεκίνησε την ανάπτυξη της από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα και εξελίσσεται από τεχνολογία παθητικής απόρριψής τους, σε μια τεχνολογία αξιοποίησής τους. Αυτή η αλλαγή συμβαίνει σταδιακά, οπότε οι παραδοσιακές μέθοδοι επεξεργασίας συνυπάρχουν με νέες μεθόδους, πολλές από τις οποίες βασίζονται στη βιοτεχνολογία [5].

Οι μέθοδοι βιοαποδόμησης στοχεύουν στην απομάκρυνση οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών από μικροοργανισμούς. Οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν θρεπτικά συστατικά, κολλοειδή και διαλυμένα οργανικά ύλη, και από τα επεξεργασμένα λύματα που προκύπτουν, απομακρύνεται, με φυσικές διεργασίες, η περίσσεια των μικροοργανισμών που συνεπάγεται η μικροβιακή ανάπτυξη.

Η βιοαποδόμηση δύναται να συμβαίνει υπό *αερόβιες* ή *αναερόβιες συνθήκες*, ανάλογα με το είδος των μικροοργανισμών. Οι *αερόβιες τεχνολογίες* εφαρμόζονται, στις περισσότερες περιπτώσεις, για την επεξεργασία λυμάτων που προέρχονται από μικρές πηγές. Η έρευνα ωστόσο, αναγκάστηκε να προσανατολιστεί σε νέες τεχνολογίες με χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις λόγω του υψηλού ενεργειακού κόστους που συνεπάγονται οι αερόβιες διεργασίες, κυρίως λόγω της απαίτησης για παροχή οξυγόνου. Οι *αναερόβιοι αντιδραστήρες* έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως στην επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων, αλλά συχνά συναντώνται και στην επεξεργασία αστικών λυμάτων. Τα αναερόβια συστήματα μεγάλης κλίμακας αποτελούν βιώσιμη, χαμηλού κόστους τεχνολογία στην επεξεργασία οικιακών λυμάτων, λόγω του μειωμένου κόστους κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης, της χαμηλής παραγωγής λάσπης και της παραγωγής βιοαερίου. Οι αναερόβιες εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων έχουν λειτουργήσει με επιτυχία σε τροπικές χώρες, όπως το Μεξικό, η Κολομβία, η Ινδία και η Κίνα, ωστόσο σε χώρες με μέτριες και χαμηλές θερμοκρασίες η διαδικασία δεν έχει βρει εφαρμογή. Σε τέτοιες

Θερμοκρασίες, η κατανάλωση της οργανικής ύλης είναι περιορισμένη και απαιτείται μεγάλος υδραυλικός χρόνος παραμονής για αναερόβια συστήματα ενός σταδίου, ώστε να παρέχουν επαρκή υδρόλυση των οργανικών ουσιών. Παρά τα πλεονεκτήματα της αναερόβιας επεξεργασίας, τα λύματα πρέπει στη συνέχεια να υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία για την αφαίρεση του υπολειπόμενου οργανικού φορτίου, θρεπτικών συστατικών και παθογόνων μικροοργανισμών, προκειμένου να επιτυγχάνονται τα πρότυπα εκπομπών που ισχύουν στις περισσότερες χώρες. Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναδυθεί διάφορες τεχνολογίες σχετικές με την βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων από μικρές πηγές που συνδυάζουν αναερόβιες τεχνολογίες με αποδοτικές, χαμηλού κόστους αερόβιες τεχνολογίες, με γνώμονα την βιωσιμότητα. Σ' αυτά τα ολοκληρωμένα συστήματα, πραγματοποιείται αναερόβια προ-επεξεργασία των λυμάτων και ακολουθεί αερόβια μετ-επεξεργασία, οπότε αφενός γίνεται εκμετάλλευση των πλεονεκτημάτων των δύο τεχνολογιών και αφετέρου περιορίζονται τα μειονεκτήματά τους. Τα ολοκληρωμένα συστήματα επεξεργασίας προσφέρουν [6]:

- ❖ υψηλή απόδοση στην απομάκρυνση οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών
- ❖ χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις
- ❖ σχετικά σύντομο χρόνο παραμονής στις δεξαμενές επεξεργασίας
- ❖ παραγωγή βιοαερίου
- ❖ χαμηλή παραγωγή περίσσειας ιλύος

Η αυξανόμενη εμπειρία στη λειτουργία βιολογικών συστημάτων καθώς και η συνεχής προσπάθεια για μεγιστοποίηση της απόδοσης της διαδικασίας έχουν οδηγήσει σε τροποποίηση ή ανάπτυξη πολλών διεργασιών βιολογικής επεξεργασίας που βρίσκουν εφαρμογή σε υφιστάμενα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ή έχουν καταλήξει σε καινοτόμες, αναδυόμενες και ερευνητικές τεχνολογίες. Οι *Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ)* αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, σε ερευνητικό στάδιο, για την βιολογική επεξεργασία αποβλήτων, καθώς συνδυάζουν την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από τα λύματα με την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [7].

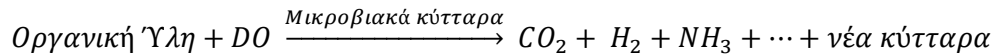
Προσδιορισμός οργανικού φορτίου υγρών αποβλήτων

Οι βιολογικές διεργασίες, που αφορούν στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των οργανικών συστατικών από τα υγρά απόβλητα, μέσω βιολογικής οξείδωσης, εφαρμόζονται στο επίπεδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία τους. Οι διεργασίες αυτές βασίζονται στην ανάπτυξη κατάλληλων μικροοργανισμών σε ελεγχόμενο περιβάλλον, οι οποίοι καταναλώνουν το οργανικό φορτίο – υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους.

Για την χοντρική μέτρηση του οργανικού περιεχομένου των υγρών αποβλήτων, για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1 mg/L, εφαρμόζονται διάφορες εργαστηριακές μέθοδοι, μερικές από τις οποίες περιλαμβάνουν το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο

(*Biochemical Oxygen Demand – BOD*) ή το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (*Chemical Oxygen Demand – COD*).

Η πλέον χρησιμοποιούμενη παράμετρος είναι το BOD (5 ημερών) και η μέθοδος συνίσταται στην μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου (*Dissolved Oxygen – DO*) που απαιτείται για την βιοχημική οξείδωση της οργανικής ύλης που περιέχει το απόβλητο, σύμφωνα με τη συνολική αντίδραση:



Τα αποτελέσματα μέτρησης του BOD χρησιμοποιούνται: (1) για τον προσδιορισμό της προσεγγιστικής ποσότητας οξυγόνου που απαιτείται για τη βιολογική σταθεροποίηση της υφιστάμενης οργανικής ύλης, (2) για τη διαστασιολόγηση των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, (3) για τη μέτρηση της αποτελεσματικότητας μερικών διεργασιών, και (4) για να προσδιοριστεί η συμμόρφωση με τα νομοθετημένα όρια των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων που διατίθενται στο περιβάλλον [2].

Εναλλακτικά προς το BOD, η περιεκτικότητα σε οργανικά μπορεί να μετρηθεί με την παράμετρο COD. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα ενός καθορισμένου οξειδωτικού μέσου που αντιδρά με το δείγμα – απόβλητο υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η ποσότητα του οξειδωτικού που καταναλώνεται ανάγεται στην ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου. Λόγω των μοναδικών χημικών ιδιοτήτων του, το διχρωμικό ιόν ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) είναι το τυπικά χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό μέσο, το οποίο ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο (Cr^{3+}), στις μεθόδους μέτρησης COD, όπως η μέθοδος ανοιχτής αναρροής (Open Reflux Method) και η χρωματομετρική μέθοδος κλειστής αναρροής (Closed Reflux, Colorimetric Method). Τόσο τα οργανικά όσο και τα ανόργανα συστατικά ενός δείγματος υπόκεινται σε οξείδωση, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το οργανικό συστατικό κυριαρχεί και έχει μεγαλύτερο ενδιαφέρον [8].

1.2 Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ)-Microbial Fuel Cells (MFCs)

1.2.1 Οι ΜΚΚ ως βιώσιμη πρόταση στη βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων – Πλεονεκτήματα & εμπόδια

Το γλυκό νερό που χρησιμοποιείται στη γεωργία αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 70% της συνολικής χρήσης νερού στον κόσμο. Σε περιοχές με περιορισμένους πόρους γλυκού νερού, το νερό από λύματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική πηγή νερού για τη φυτική παραγωγή. Παρότι η χρήση λυμάτων στην άρδευση μπορεί φαινομενικά να ικανοποιεί το πρόβλημα της λειψυδρίας και της διάθεσης των λυμάτων, οδηγεί στην μείωση της απόδοσης και της ποιότητας των καλλιεργειών, ενώ παράλληλα βλάπτει και το περιβάλλον. Το υψηλό οργανικό φορτίο περιορίζει τη διαθεσιμότητα οξυγόνου στο έδαφος λόγω της αερόβιας μικροβιακής αποδόμησης της οργανικής ύλης. Επιπλέον, η μικροβιακή ανάπτυξη οδηγεί στον σχηματισμό βιοφίλμ, το οποίο προκαλεί μείωση του πορώδους του εδάφους και συνεπακόλουθα υποβάθμισή του. Η παρουσία βαρέων μετάλλων και

υψηλών συγκεντρώσεων ανόργανων θρεπτικών συστατικών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, είναι επίσης επιζήμια για το έδαφος και τις καλλιέργειες. Επομένως, πλην της ανάγκης για προστασία των υδάτινων αποδεκτών, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, απαιτείται επεξεργασία πριν από τη χρήση των λυμάτων και στη γεωργική παραγωγή. Διάφορες τεχνολογίες αποκατάστασης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία των λυμάτων πριν από την άρδευση, όπως λιμνοθάλασσες, τεχνητοί υδροβιότοποι, συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, βιο-αντιδραστήρες μεμβράνης (Membrane Bio-Reactor – MBR), διήθηση μεμβράνης και άλλες. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι γενικά χρειάζονται μεγάλες εκτάσεις γης και συνεπάγονται υψηλό επενδυτικό κόστος [9].

Η σύγχρονη εποχή όμως, επιτάσσει αφενός την παροχή επαρκούς ποσότητας καθαρού νερού για την κάλυψη των αυξανόμενων απαιτήσεων και αφετέρου την εύρεση νέων, καθαρών και οικονομικών πηγών ενέργειας, σε αντίθεση με την ενέργεια που προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα. Συνεπώς, συνεχώς αναζητούνται τεχνολογίες για την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του νερού για τη διατήρηση και επέκταση των διαθέσιμων αποθεμάτων, με έμφαση όλο και περισσότερο στη βιωσιμότητα. Οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις των συμβατικών συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων απαιτούν μια εναλλακτική τεχνολογία επεξεργασίας. Αυτή η τεχνολογία θα πρέπει να είναι οικονομικά αποδοτική, να έχει χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις για την αποδοτική λειτουργία της, καθώς και να παράγει ενέργεια σε τέτοια μορφή που θα την καθιστά συνολικά αυτό-βιώσιμη στην επεξεργασία λυμάτων. Η οργανική ύλη που περιέχεται στα λύματα μπορεί να θεωρηθεί πολύτιμο υλικό που λειτουργεί ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η ενέργεια που είναι διαθέσιμη στα οργανικά λύματα μπορεί να συλλεχθεί ως ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας μία *Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου (ΜΚΚ)*. Τα βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καταλύσουν τη μετατροπή της οργανικής ύλης σε άμεσο ηλεκτρισμό, ενώ επιτυγχάνουν τη βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα ως τελικό προϊόν. Ως εκ τούτου, η επεξεργασία των λυμάτων και η άμεση ανάκτηση ηλεκτρικής ενέργειας από μία ΜΚΚ επιτρέπει σε αυτή τη συσκευή να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας για άμεση κάλυψη μέρους των ενεργειακών απαιτήσεων της διαδικασίας. Η εφαρμογή των ΜΚΚ στην επεξεργασία λυμάτων προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως η υψηλή απόδοση μετατροπής της χημικής ενέργειας της οργανικής ύλης σε ηλεκτρική ενέργεια, ακόμη και σε χαμηλές μεσόφιλες θερμοκρασίες, χωρίς την παραγωγή τοξικών προϊόντων. Επιπλέον, μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα λύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα σε ΜΚΚ για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία θα αντισταθμίσει το κόστος επεξεργασίας [10].

Συνεπώς, η τεχνολογία των ΜΚΚ, ως βάση συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, αποτελεί μια αξιόλογη πρόταση στις σύγχρονες προκλήσεις, δεδομένου ότι προσφέρει λύσεις τόσο την μείωση του οργανικού φορτίου των λυμάτων όσο και στην παραγωγή καθαρής ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, παρά τις σημαντικές εξελίξεις των τελευταίων δεκαετιών, η εμπορική αξιοποίηση της τεχνολογίας των ΜΚΚ καθυστερεί λόγω διαφόρων ανασταλτικών

παραγόντων, όπως η χαμηλή απόδοση σε ηλεκτρική ισχύ, το υψηλό κόστος των υλικών, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής τιμής των μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων (*Proton Exchange Membrane - PEM*) καθώς και των ακριβών μεταλλικών καταλυτών που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρόδια. Μέχρι σήμερα, έχουν γίνει αρκετές έρευνες προκειμένου η τεχνολογία αυτή να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές του πραγματικού κόσμου [11].

Για να καταστεί εφικτή η βιο-ηλεκτροχημική επεξεργασία των λυμάτων επιδιώκεται η μείωση του κόστους των υλικών που χρησιμοποιούνται στις ΜΚΚ. Η κάθοδος σε μία ΜΚΚ αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού κόστους κεφαλαίου, ενώ παράλληλα, η επιφάνεια και το υλικό από το οποίο αποτελείται συμβάλλουν σημαντικά στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Για το λόγο αυτό, είναι σημαντικό να αναγνωρίζονται υλικά χαμηλού κόστους καθώς και αρχιτεκτονικές καθόδου με σκοπό τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας και της απόδοσης που σχετίζεται με την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των λυμάτων και την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος [12].

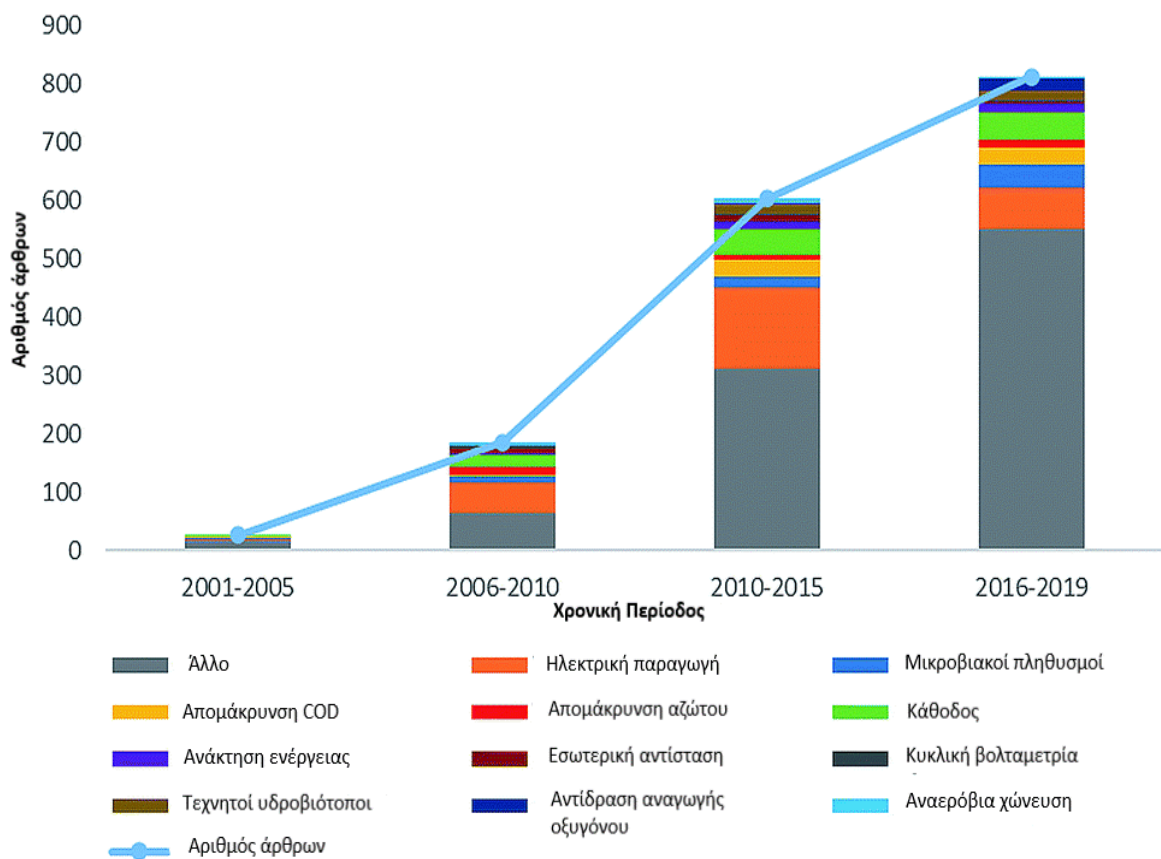
1.2.2 Ερευνητικό ενδιαφέρον στην επεξεργασία λυμάτων & την ανάκτηση ενέργειας από ΜΚΚ

Η ιδέα της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από μικροοργανισμούς υφίσταται εδώ και περισσότερα από 100 χρόνια και η τεχνολογία των ΜΚΚ, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, έχει αρχίσει να κεντρίζει το ερευνητικό ενδιαφέρον κυρίως τα τελευταία περίπου 50 χρόνια [13].

Όσον αφορά τη σχέση μεταξύ παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και επεξεργασίας λυμάτων από ΜΚΚ, αυτή καθιερώθηκε για πρώτη φορά το 2001, όταν βιομηχανικά λύματα αμύλου χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα – καύσιμο σε ΜΚΚ για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Έκτοτε, οι ΜΚΚ χρησιμοποιούνται ευρέως για την αφαίρεση διαφόρων ρύπων στα λύματα. Με τα χρόνια, οι ερευνητές έχουν σημειώσει τεράστια πρόοδο στον δομικό σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση του υλικού των ηλεκτροδίων, με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης των ΜΚΚ. Ωστόσο, όσον αφορά τους βιοκαταλύτες και με δεδομένη τη σημασία τους στην ταυτόχρονη απομάκρυνση ρύπων και παραγωγή ενέργειας, δεν υπάρχουν επαρκείς συστηματικές πληροφορίες.

Για την εκτίμηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος και της τάσης των μελετών που σχετίζεται με την επεξεργασία λυμάτων και την ανάκτηση ενέργειας από ΜΚΚ, πραγματοποιήθηκε σχετική βιβλιογραφική αναζήτηση - ανάλυση [14]. Συνολικά, ανακτήθηκαν 1626 βιβλιογραφίες από την επιστημονική βάση δεδομένων του διαδικτύου καταχωρώντας ως λέξεις – κλειδιά: “μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου” και “επεξεργασία λυμάτων”. Στην *Εικόνα 2* παρουσιάζονται οι ετήσιοι αριθμοί άρθρων, σχετικών με τις ΜΚΚ και την επεξεργασία λυμάτων, από το 2001 έως το 2019. Από την περαιτέρω ανάλυση των δεδομένων προέκυψε ότι ο αριθμός των άρθρων, όπως και το εύρος των ερευνητικών θεμάτων αυξάνονται σταδιακά, ωστόσο τα δέκα πρώτα θέματα ήταν σχετικά σταθερά. Αυτά τα θέματα επικεντρώνονται στη «συλλογή»

ηλεκτρικής ενέργειας (παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και ανάκτηση ενέργειας), στην απομάκρυνση ρύπων (απομάκρυνση COD και αζώτου), στους βιο-καταλύτες (μικροβιακές κοινότητες - πληθυσμοί), στη διαμόρφωση των ΜΚΚ και τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό της απόδοσής τους (κάθοδος, αντίδραση αναγωγής οξυγόνου, εσωτερική αντίσταση, και κυκλική βολταμετρία), καθώς και στο συνδυασμό των ΜΚΚ με παραδοσιακές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων (τεχνητοί υδροβιότοποι και αναερόβια χώνευση). Για δοθεί έμφαση στις αναδυόμενες κατευθύνσεις που σχετίζονται με αυτούς τους τομείς πραγματοποιήθηκε μία επιπλέον ανάλυση της συν-εμφάνισης λέξεων – κλειδιών στο διαδίκτυο για την χρονική περίοδο 2017 – 2019, από τα αποτελέσματα της οποίας προέκυψε ότι οι ΜΚΚ έχουν μεγάλες προοπτικές στην επεξεργασία λυμάτων και τη βιώσιμη «συλλογή» ενέργειας, και η τάση της έρευνας στις ΜΚΚ στρέφεται σε ολοκληρωμένη τεχνολογία, πρακτικές εφαρμογές και διαφοροποιήσεις – βελτιώσεις.



Εικόνα 2. Ερευνητικές τάσεις στη βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ΜΚΚ από το 2001 έως το 2019

1.2.3 Αρχή λειτουργίας & βασικές διατάξεις ΜΚΚ

Μια ΜΚΚ είναι ένας βιο-αντιδραστήρας που μετατρέπει την ενέργεια που είναι αποθηκευμένη σε χημικούς δεσμούς οργανικών ενώσεων σε ηλεκτρική ενέργεια (Εικόνα 3). Η ΜΚΚ γενικά, αποτελείται από δύο θαλάμους (ΜΚΚ διπλού θαλάμου – Εικόνα 4α), έναν ανοδικό και έναν καθοδικό, καθένας από τους οποίους περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι δύο θάλαμοι συνδυάζονται σε έναν (ΜΚΚ μονού θαλάμου- Εικόνα 4β).

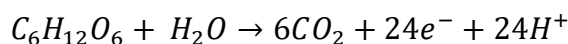


Εικόνα 3. Διάγραμμα ροής ΜΚΚ

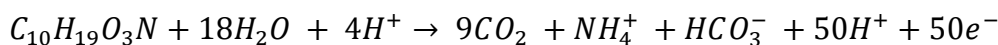
Στον θάλαμο ανόδου, το οργανικό υπόστρωμα (δότης ηλεκτρονίων) οξειδώνεται από μικροοργανισμούς, υπό αναερόβιες συνθήκες και σε ένα εμπλουτισμένο σε θρεπτικά συστατικά περιβάλλον. Από την αντίδραση της οξείδωσης παράγονται ηλεκτρόνια, πρωτόνια και άλλοι μεταβολίτες ως τελικά προϊόντα. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην κάθοδο, μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος που συνδέει τα ηλεκτρόδια, ενώ τα πρωτόνια μεταφέρονται στην κάθοδο μέσω μίας *PEM* ή απλώς με διάχυση. Τα πρωτόνια που περνούν στην κάθοδο αντιδρούν, υπό αερόβιες συνθήκες, με τα ηλεκτρόνια που καταφθάνουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, καθώς και με το οξυγόνο (συνήθης δέκτης ηλεκτρονίων) σχηματίζοντας νερό, γεγονός που καθιστά τη διαδικασία φιλική προς το περιβάλλον [15]. Η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*Oxygen Reduction Reaction – ORR*) είναι η πιο συνηθισμένη καθοδική αντίδραση. Τυπικά, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μία ΜΚΚ δίνονται παρακάτω:

❖ Στην άνοδο:

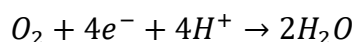
-Γλυκόζη (ως οργανικό υπόστρωμα):

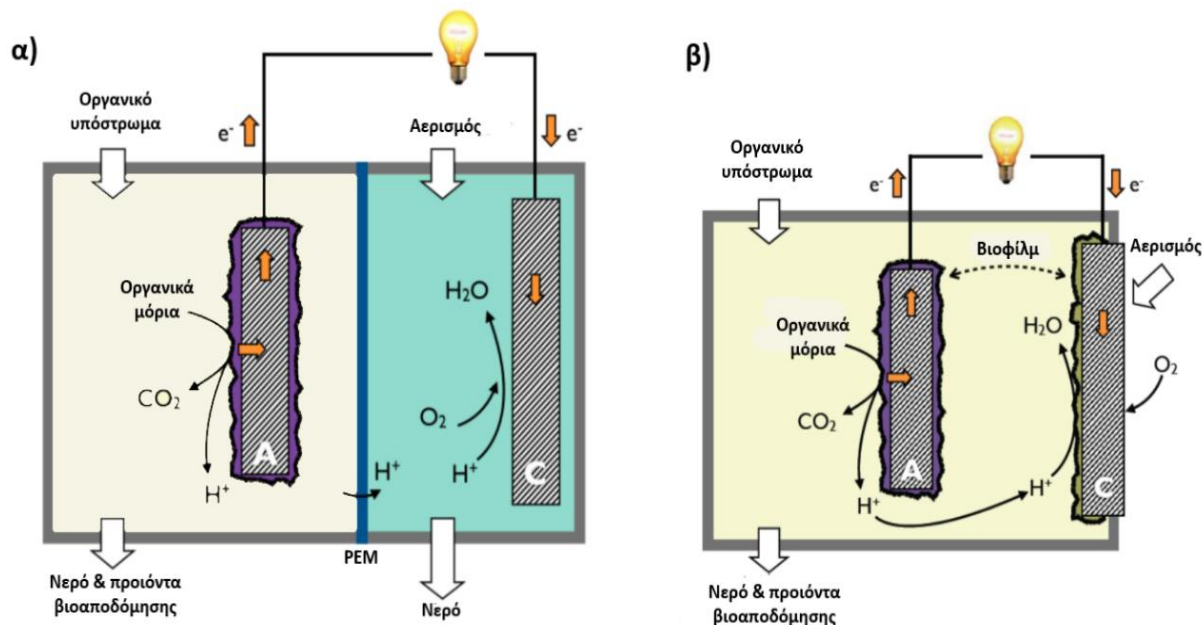


-Απόβλητο (γενικός τύπος):



❖ Στην κάθοδο:





Εικόνα 4. Σχηματική απεικόνιση ΜΚΚ διπλού θαλάμου (α) & μονού θαλάμου (β) [16]

Η *PEM* επιτρέπει την μεταφορά θετικά φορτισμένων ιόντων (πρωτονίων) από την άνοδο στην κάθοδο, διατηρώντας έτσι το pH και την ηλεκτρο-ουδετερότητα και εμποδίζοντας τη μετανάστευση του οξυγόνου.

Μία ΜΚΚ μπορεί να έχει διάταξη *διπλού* ή *μονού* θαλάμου. Σε μία ΜΚΚ *μονού* θαλάμου, η *PEM* είτε αφαιρείται, είτε πιέζεται πάνω στην άνοδο ή την κάθοδο σχηματίζοντας συγκροτήματα ηλεκτροδίων μεμβράνης. Ωστόσο, ο απλούστερος σχεδιασμός, χωρίς *PEM*, προσφέρει περισσότερες προοπτικές για «συλλογή» ενέργειας.

Μία ΜΚΚ *διπλού* θαλάμου αποτελείται από δύο διαμερίσματα - θαλάμους που διαχωρίζονται από μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων (Ion Exchange Membrane – IEM), η οποία μπορεί να είναι είτε μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (*PEM*) είτε κατιόντων (*Cation Exchange Membrane – CEM*). Το ανοδικό διαμέρισμα περιέχει το οργανικό υπόστρωμα και τα βακτήρια, ενώ το καθοδικό διαμέρισμα περιέχει έναν ηλεκτρολύτη πλούσιο στον δέκτη ηλεκτρονίων (οξυγόνο).

Αντίθετα, μία ΜΚΚ *μονού* θαλάμου αποτελείται μόνο από ένα ανοδικό διαμέρισμα – θάλαμο. Η κάθοδος συγχωνεύεται με τον βιο-αντιδραστήρα έτσι ώστε να διέρχεται ο εξωτερικός αέρας στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη, όπως στην *Εικόνα 4(β)*. Δύναται να τοποθετηθεί μία μεμβράνη στην εσωτερική πλευρά της καθόδου για περιορισμό της διάχυσης οξυγόνου μέσα στον αντιδραστήρα [15].

Οι βασικές διαφορές μεταξύ ΜΚΚ *μονού* και *διπλού* θαλάμου συνοψίζονται παρακάτω [17]:

- ❖ Απουσία μεμβράνης σε ΜΚΚ *μονού* θαλάμου.
- ❖ Δυνατότητα διατήρησης διαφορετικών συνθηκών σε κάθε διαμέρισμα στις ΜΚΚ *διπλού* θαλάμου.

- ❖ Υψηλότερος ρυθμός διάχυσης οξυγόνου στην άνοδο (κατά 2,7 φορές) στις ΜΚΚ μονού θαλάμου λόγω απουσίας *IEM*.
- ❖ Μειωμένο κόστος εγκατάστασης και υψηλότερη απόδοση ηλεκτρικής ισχύος στις ΜΚΚ μονού θαλάμου.
- ❖ Χαμηλότερη απόδοση Coulomb (*Coulomb Efficiency – CE*) στις ΜΚΚ μονού θαλάμου λόγω της κατανάλωσης οξυγόνου από τα βακτήρια, που οφείλεται στην αυξημένη διάχυση οξυγόνου στην άνοδο.

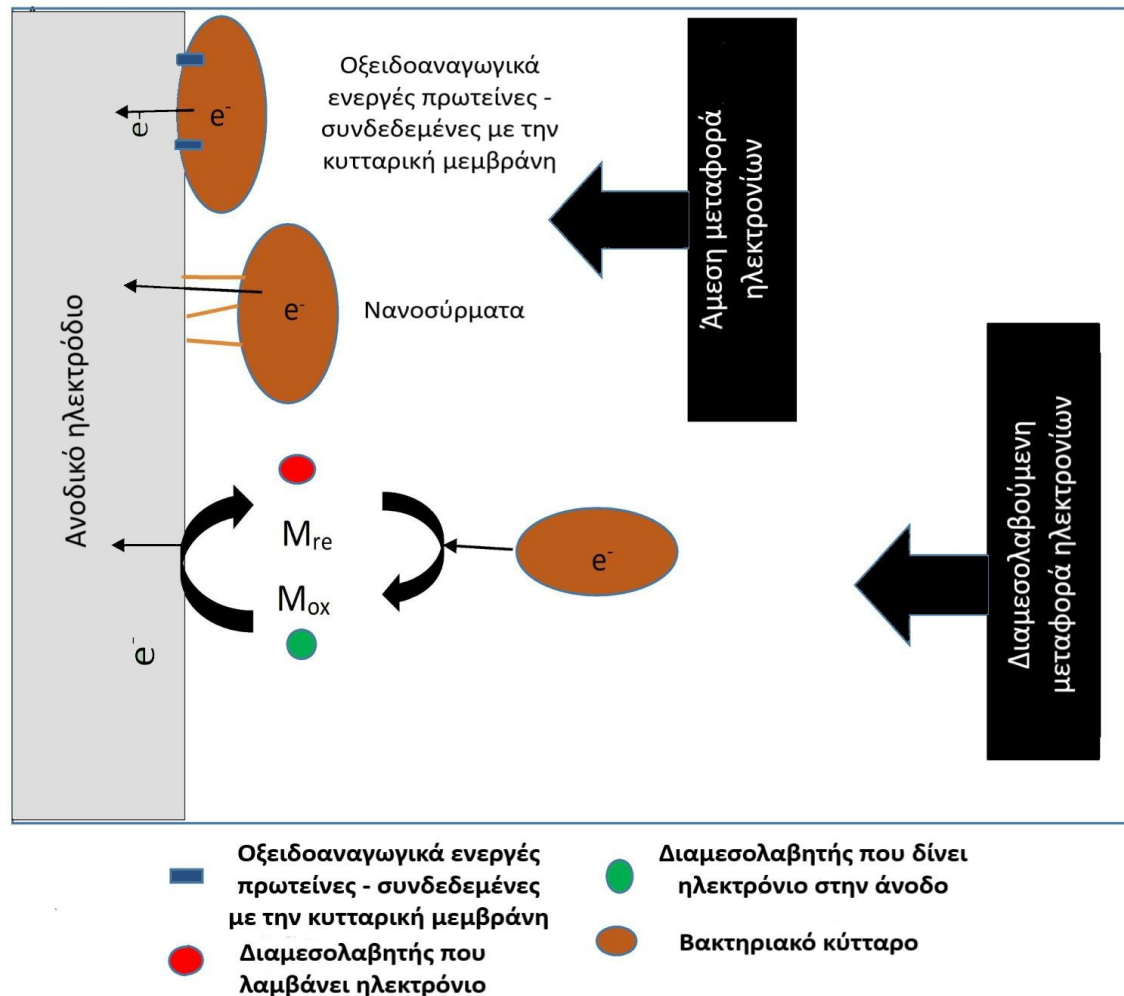
1.2.4 Μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων & βιοφίλμ

Μια βασική απαίτηση στη λειτουργία των ΜΚΚ είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό της μικροβιακής κυτταρικής μεμβράνης προς το εξωτερικό, καθώς τα ηλεκτρόδια που είναι στερεές οντότητες δεν μπορούν να διεισδύσουν στις κυτταρικές μεμβράνες. Η πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων στη μικροβιακή κοινότητα και το γεγονός ότι διαφορετικοί μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τον ίδιο μικροοργανισμό, καθιστούν δύσκολο τον προσδιορισμό και την ανάλυση των διαδικασιών μεταφοράς. Οι μηχανισμοί αυτοί αναφέρονται ως *εξωκυτταρικοί μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων (Extracellular Electron Transfer – EET)*. Κατά κανόνα, οι διάφοροι μηχανισμοί που προτείνονται για να εξηγήσουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων στην άνοδο των ΜΚΚ ταξινομούνται ανάλογα με το αν η μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου πραγματοποιείται μέσω διαλυτών ενώσεων (*διαμεσολαβούμενη/έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων*) ή μέσω οξειδοαναγωγικών ενεργών πρωτεϊνών της βακτηριακής μεμβράνης και αγώγιμων πυλώνων (*άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων*), όπως φαίνεται στην *Εικόνα 5*. Οι μικροοργανισμοί που έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια με αδιάλυτους δέκτες ηλεκτρονίων, αναφέρονται ως *ηλεκτροχημικά ενεργοί μικροοργανισμοί (Electrochemically – Active Microorganisms, EAM)*. Αυτοί είναι συνήθως βακτήρια και αναφέρονται ως *ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια (Electrochemically – Active Bacteria, EAB)*.

Η *διαμεσολαβούμενη/έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων* πραγματοποιείται είτε με εξωγενή (τεχνητά) οξειδοαναγωγικά είδη είτε με ενδογενή οξειδοαναγωγικά είδη μικροβιακής προέλευσης που εκκρίνονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Αυτά τα είδη οξειδοαναγωγής (*διαμεσολαβητές*) μπορούν να λαμβάνουν ηλεκτρόνια από τις κυτταρικές αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων και να διαχέονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπου οξειδώνονται στην αρχική τους κατάσταση, λειτουργώντας έτσι αποτελεσματικά ως μεταφορείς ηλεκτρονίων από τα μικροβιακά κύτταρα στο ηλεκτρόδιο. Σε ΜΚΚ που λειτουργούν με πολύπλοκες μικροβιακές κοινότητες, οι διαμεσολαβητές που εκκρίνονται από έναν μικροοργανισμό μπορούν να παραληφθούν και να χρησιμοποιηθούν από έναν άλλο μικροοργανισμό για μεγάλο αριθμό κύκλων οξειδοαναγωγής.

Αντίθετα, η *άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων* πραγματοποιείται μέσω πρωτεϊνών οξειδοαναγωγής που συνδέονται με τη μεμβράνη. Έχει αποδειχθεί ότι ορισμένοι μικροοργανισμοί έχουν οξειδοαναγωγικά ενεργές πρωτεΐνες, όπως κυτοχρώματα

τύπου "C" και πρωτεΐνες σιδήρου – θείου, εντοπισμένες στην εξωτερική μεμβράνη που είναι σε θέση να πραγματοποιήσουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε δέκτες ηλεκτρονίων στερεάς φάσης. Επιπλέον, ορισμένοι μικροοργανισμοί μπορούν να ανταλλάξουν ηλεκτρόνια μέσω ηλεκτρικά αγώγιμων πρωτεϊνικών νημάτων που ονομάζονται «νανοσύρματα» [18].



Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρονίων σε ΜΚΚ [19]

Κρίσιμο ρόλο για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος σε μία ΜΚΚ διαδραματίζει ο σχηματισμός ενός ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου. Τα βιοφίλμ είναι κοινότητες ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων, οι οποίες συγκεντρώνονται – προσκολλώνται στο ανοδικό ηλεκτρόδιο σχηματίζοντας έναν ή περισσότερους μεγαλύτερους οργανισμούς που θα εκτελούν διάφορες μεταβολικές δραστηριότητες. Η παραγωγή ηλεκτρονίων από την μεταβολική δραστηριότητα, καθιστά το βιοφίλμ ως μία πηγή ηλεκτρονίων και για το λόγο αυτό το βιοφίλμ χαρακτηρίζεται ως η «παραγωγική μονάδα» μίας ΜΚΚ [20].

1.2.5 Βασικοί παράγοντες απόδοσης των ΜΚΚ

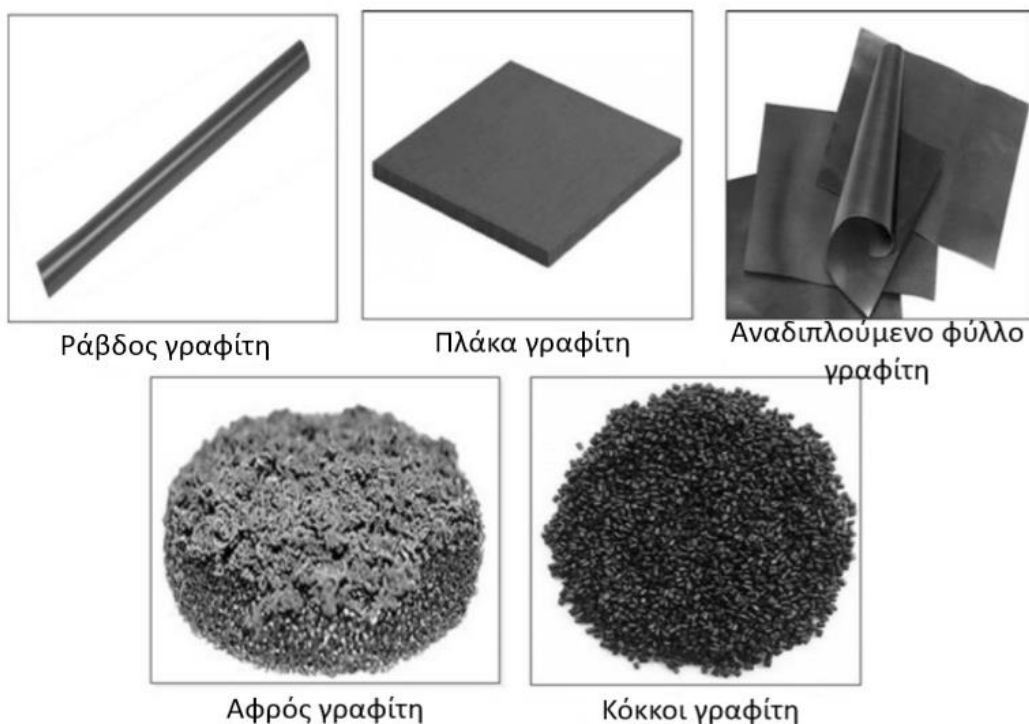
Η δυνατότητα αύξησης της ηλεκτρικής απόδοσης των ΜΚΚ έχει ωθήσει την ερευνητική κοινότητα στη διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων παραγόντων που σχετίζονται με τη λειτουργία των ΜΚΚ. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τον ρυθμό κατανάλωσης του οργανικού υποστρώματος, τη βακτηριακή ανάπτυξη και το ρυθμό αναερόβιας αναπνοής στην άνοδο, την αντίσταση του κυκλώματος, τη μεταφορά μάζας και ιόντων στον ηλεκτρολύτη, τη μεταφορά μάζας του καθοδικού δέκτη ηλεκτρονίων (οξυγόνο) και το ρυθμό αναγωγής του δέκτη ηλεκτρονίων στην κάθοδο. Λόγω του μεγάλου αριθμού επιστημονικών αναφορών για το θέμα, παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένοι από τους παράγοντες αυτούς.

Υλικό ηλεκτροδίων & μεμβρανών

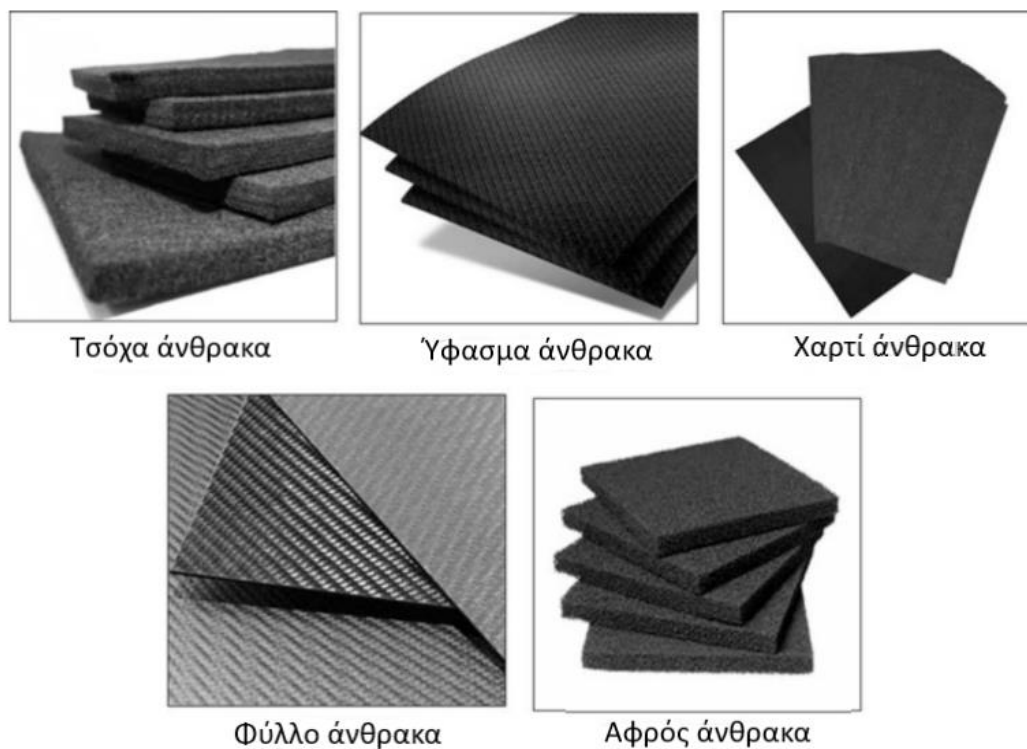
Τα διάφορα υλικά ηλεκτροδίων και μεμβρανών (*PEM, IEM*) ποικίλλουν ως προς τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες (π.χ. επιφάνεια, ηλεκτρική αγωγιμότητα και χημική σταθερότητα) και ως εκ τούτου, έχουν διαφορετική επίδραση στην ανάπτυξη του βιοφίλμ, τον βακτηριακό μεταβολισμό, την ωμική αντίσταση και το ρυθμό των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια. Συνεπώς, η έρευνα έχει επικεντρωθεί αρκετά στην δοκιμή και ανάπτυξη υλικών, χαμηλού κόστους που ενισχύουν την απόδοση των ΜΚΚ.

- ❖ *Υλικό ανόδου:* Στην άνοδο εγκαθίσταται το ηλεκτροχημικά ενεργό βιοφίλμ και λαμβάνει χώρα η βιο-ηλεκτροχημική αντίδραση. Επομένως, το υλικό ανόδου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση μίας ΜΚΚ. Μια ιδανική άνοδος πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή αγωγιμότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια ή πορώδες, χαμηλό κόστος, βιο-συμβατότητα και υψηλή σταθερότητα. Πολλά μεταλλικά υλικά, όπως ανοξείδωτος χάλυβας, τιτάνιο, χαλκός, νικέλιο και χρυσός έχουν χρησιμοποιηθεί ως υλικά ανόδου σε ΜΚΚ, ωστόσο τα πιο χρηστικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό και συνδυάζουν τις παραπάνω ιδιότητες έχουν ως βάση τον άνθρακα, σε διάφορες μορφές του, όπως πλάκες, ράβδοι και κόκκοι γραφίτη (*Εικόνα 6*), καθώς και ινώδη υλικά με τη μορφή ανθρακονήματος, φύλλου άνθρακα, υφάσματος άνθρακα, αφρού άνθρακα και τσόχας άνθρακα (*Εικόνα 7*). Τροποποιήσεις που γίνονται στα υλικά ανόδου αποσκοπούν στη βελτίωση της απόδοσης των ΜΚΚ αυξάνοντας τη φιλικότητα της επιφάνειας ανόδου για τα βακτήρια, παρέχοντας μια πιο αγώγιμη επιφάνεια ανόδου ή διευκολύνοντας την εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ βακτηρίων και ηλεκτροδίου [21].
- ❖ *Υλικό καθόδου:* Η κάθοδος μιας ΜΚΚ λειτουργεί ως μια «καταβόθρα» ηλεκτρονίων, στην οποία το οξυγόνο ανάγεται σε νερό. Η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*ORR*) λαμβάνει χώρα σε επιφάνεια που συνυπάρχουν τρεις φάσεις, μία αέρια (αέρας), μία υγρή (ηλεκτρολύτης) και μία στερεή (ηλεκτρόδιο). Μια τυπική κάθοδος ΜΚΚ αποτελείται από το

υλικό στήριξης του ηλεκτροδίου, τον καταλύτη και ένα στρώμα διάχυσης αέρα.



Εικόνα 6. Διάφοροι τύποι ανοδικών ηλεκτροδίων γραφίτη [22]



Εικόνα 7. Διάφοροι τύποι ανοδικών ηλεκτροδίων άνθρακα [22]

Τα υλικά ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται στην άνοδο μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και στην κάθοδο. Μία κάθοδος πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή μηχανική αντοχή και να έχει αποτελεσματική καταλυτική ικανότητα. Δεδομένου ότι οι ΜΚΚ συνήθως λειτουργούν υπό συνθήκες ουδέτερου pH και ήπιων θερμοκρασιών, ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου (ORR) είναι πολύ χαμηλός, με αποτέλεσμα την αύξηση των υπερδυναμικών και κατά συνέπεια τον περιορισμό της απόδοσης των ΜΚΚ. Για το λόγο αυτό, για την επίτευξη μεγαλύτερων ρυθμών αντίδρασης στην κάθοδο, τα υλικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα και χρησιμοποιούνται στα καθοδικά ηλεκτρόδια πρέπει να τροποποιούνται με πρόσθετους καταλύτες. Η πλατίνα (Pt) είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος καταλύτης καθόδου καθώς επιδεικνύει υψηλή αποτελεσματικότητα στην αναγωγή του οξυγόνου. Ωστόσο, η χρήση ακριβών μεταλλικών καταλυτών ως υλικά καθόδου περιορίζει την πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας των ΜΚΚ. Εκτός από το υψηλό κόστος, οι καταλύτες λευκόχρυσου είναι πιο πιθανό να υπόκεινται σε απενεργοποίηση όταν χρησιμοποιούνται με νερό χαμηλής ποιότητας. Πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στη μείωση του κόστους των καθοδικών καταλυτών με την εύρεση φθηνότερων εναλλακτικών λύσεων αντί της πλατίνας, χωρίς όμως να μειώνεται η απόδοση [23].

- ❖ **Μεμβράνες:** Η PEM παίζει σημαντικό ρόλο στην λειτουργία και απόδοση των ΜΚΚ. Διαχωρίζει φυσικά τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου επιτρέποντας τη ροή πρωτονίων από το θάλαμο ανόδου στο θάλαμο της καθόδου και επιδρά στην παραγόμενη ισχύ εξόδου καθώς και στην απόδοση Coulomb. Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε μία ΜΚΚ διπλού θαλάμου εξαρτάται από την επιφάνεια της PEM. Στην περίπτωση που η επιφάνεια είναι μικρότερη σε σύγκριση με αυτή των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται σε μία ΜΚΚ, αυτό θα προκαλέσει αύξηση της εσωτερικής αντίστασης στην κυψελίδα και συνεπακόλουθη μείωση της ισχύος εξόδου. Η μεμβράνη με την εμπορική ονομασία *Nafion* είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη PEM που καθορίζει την αποδοτικότητα στη λειτουργία μίας ΜΚΚ. Συνθέτει ορισμένα ιδανικά χαρακτηριστικά, με κύριο αυτό της σχέσης κόστους-αποτελεσματικότητας. Επίσης, μία γέφυρα άλατος με υψηλή μηχανική αντοχή και καλύτερα χαρακτηριστικά διαχωρισμού αποτελεί την απλούστερη PEM, που συναντάται αρκετά συχνά σε ΜΚΚ. Πλην των PEM, έχουν δοκιμαστεί και μεμβράνες CEM σε ΜΚΚ, ωστόσο το κόστος είναι υψηλότερο. [24].

Συνθήκες λειτουργίας

Η λειτουργία μίας ΜΚΚ εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν τη βακτηριακή ανάπτυξη και το σχηματισμό βιοφίλμ και συνεπακόλουθα έχουν αντίκτυπο στη συνολική απόδοση της ΜΚΚ. Αυτές οι παράμετροι περιλαμβάνουν το pH, τη θερμοκρασία, το υπόστρωμα και τη συγκέντρωση ιόντων.

- ❖ **pH:** Η επίδραση του ανοδικού pH στην απόδοση των ΜΚΚ έχει αποτελέσει το επίκεντρο πολλών ερευνών. Έχει παρατηρηθεί ότι, στις περισσότερες περιπτώσεις ΜΚΚ, το βέλτιστο pH αντιστοιχεί στην τιμή 7 (ουδέτερο) ή σε τιμές πλησίον του 7 (6 – 8). Σπάνια αναφέρεται λειτουργία ΜΚΚ σε ακραίες συνθήκες. Αν και διάφοροι παράγοντες (όπως η μεταφορά ιόντων, η οξείδωση του υποστρώματος και η αναγωγή του οξυγόνου) επηρεάζουν το pH κατά τη λειτουργία μίας ΜΚΚ, η επίδρασή τους μπορεί να αντισταθμιστεί με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών, μεμβρανών ανταλλαγής ιόντων και την προσθήκη ρυθμιστικών ουσιών. Ταυτόχρονα, το pH του ηλεκτρολύτη έχει άμεση επίδραση στην ανάπτυξη των βακτηριακών κοινοτήτων και στη βιωσιμότητά τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, οι μικροοργανισμοί είναι ευαίσθητοι στο περιβάλλον μέσο - διάλυμα και ακόμη και η παραμικρή διακύμανση στο pH μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στον κυτταρικό μεταβολισμό [20].
- ❖ **Θερμοκρασία:** Τα μικρόβια είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στη θερμοκρασία, γι' αυτό η βελτιστοποίηση της ανάπτυξης και της ηλεκτροκαταλυτικής δράσης των μικροβιακών βιοφίλμ εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας των ΜΚΚ. Ανάλογα με το εύρος θερμοκρασίας στο οποίο αναπτύσσονται, τα βακτήρια μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες, τα ψυχρόφιλα (<math>< 15^{\circ}\text{C}</math>), τα μεσόφιλα ($15 - 40^{\circ}\text{C}$) και τα θερμόφιλα ($> 40^{\circ}\text{C}$). Οι περισσότερες ΜΚΚ λειτουργούν στη μεσόφιλη περιοχή, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα περισσότερα από τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια λειτουργούν σε μεσόφιλες θερμοκρασίες. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις ψυχρόφιλων και θερμόφιλων βακτηρίων που είναι ηλεκτροχημικά ενεργά στη φύση τους. Σε ΜΚΚ με μικτές καλλιέργειες μικροβίων, η θερμοκρασία καθορίζει τη φύση και την κατανομή των μικροβιακών κοινοτήτων καθώς κάθε είδος έχει διαφορετική βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης. Επιπλέον, η διακύμανση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αλλαγή στην κινητική και τη θερμοδυναμική των ανοδικών αντιδράσεων, που επηρεάζουν έμμεσα την ανάπτυξη των βιοφίλμ [20].
- ❖ **Υπόστρωμα:** Μεγάλες ποικιλίες υποστρωμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές ΜΚΚ, από απλές ενώσεις έως πολύπλοκα μείγματα οργανικών ουσιών. Περιπτώσεις καθαρών υποστρωμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η γλυκόζη, το οξικό οξύ, το βουτυρικό οξύ, το γαλακτικό οξύ, οι

πρωτεΐνες, η κυτταρίνη, η κυστεΐνη, η γλυκίνη και η γλυκερίνη. Μεταξύ των διαφόρων πολύπλοκων οργανικών υποστρωμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί, τα λύματα αποτελούν ένα βιώσιμο, πλούσιο μέσο που μπορεί να επεξεργαστεί από ΜΚΚ. Η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Έχει αναφερθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος από τα 100 στα $850 \frac{mg}{L}$ έχει οδηγήσει σε αύξηση της πυκνότητας ισχύος εξόδου από 0,2 σε $1,2 \frac{W}{m^3}$. Σε συγκεντρώσεις 1000–1500 $\frac{mg}{L}$, η ισχύς εξόδου δεν παρουσίαζε αλλαγή. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται μείωση της πυκνότητας ισχύος, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην αναστολή που προκαλεί το υπόστρωμα και οδηγεί στη δημιουργία δυσμενών συνθηκών για την ανάπτυξη και το μεταβολισμό του βιοφίλμ [25].

- ❖ *Συγκέντρωση ιόντων:* Η αγωγιμότητα του διαλύματος σε μία ΜΚΚ καθορίζει τον ρυθμό μεταφοράς των ιόντων. Έτσι, μια υψηλότερη συγκέντρωση ιόντων βελτιώνει την ιοντική αγωγιμότητα και μειώνει τις ωμικές απώλειες, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της ισχύος εξόδου για την ΜΚΚ. Η αγωγιμότητα του διαλύματος συνήθως αυξάνεται με την προσθήκη *NaCl* ή ρυθμιστικού διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης. Ωστόσο έχει αναφερθεί ότι η πολύ υψηλή αλατότητα έχει αρνητική επίδραση στη βακτηριακή ανάπτυξη. Συνεπώς, πριν την προσθήκη οποιουδήποτε συστατικού για την βελτίωση της ιοντικής ισχύος με σκοπό την αύξηση της απόδοσης μίας ΜΚΚ θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ενδεχόμενη επίδραση στην ανάπτυξη του βιοφίλμ [26].

Λειτουργία συνεχούς ροής και διαλείποντος έργου

Η λειτουργία συνεχούς ροής για την παραγωγή βιο-ηλεκτρισμού από μία ΜΚΚ θεωρείται καταλληλότερη για μελλοντικές εφαρμογές συγκριτικά με τη λειτουργία διαλείποντος έργου (σε παρτίδες). Ένα σύστημα συνεχούς ροής προσφέρει πλεονεκτήματα όπως, η δυνατότητα βελτιστοποίησης της σύστασης του μέσου (διαλύματος κυψελίδας) για την επίτευξη μέγιστης παραγωγικότητας, ο έλεγχος της παραγωγής δευτερογενών μεταβολιτών, ο ακριβής προσδιορισμός της κινητικής ανάπτυξης των μικροοργανισμών και των κινητικών σταθερών, η μεγαλύτερη αναπαραγωγισιμότητα των αποτελεσμάτων και αξιοπιστία των δεδομένων και η επίτευξη υψηλής παραγωγικότητας ανά μονάδα όγκου. Ωστόσο, οι περισσότερες έρευνες έχουν γίνει σε ΜΚΚ που λειτουργούν σε παρτίδες αν και η λειτουργία αυτή αντιμετωπίζει μειονεκτήματα όπως, η εξάντληση του υποστρώματος, η τοξικότητα των παραπροϊόντων και δεν ενδείκνυται για εφαρμογές παραγωγής ενέργειας και επεξεργασίας λυμάτων [27].

1.2.6 Ηλεκτρική παραγωγή & ανάκτηση ενέργειας

Ηλεκτρική παραγωγή

Μία ΜΚΚ παράγει συνήθως τάση λειτουργίας (V) περίπου $0,5 V$, η οποία είναι συνάρτηση της εξωτερικής αντίστασης (R_{ex}) και του ρεύματος (I), σύμφωνα με τη σχέση:

$$V = I * R_{ex}$$

Η υψηλότερη τάση παράγεται σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος και αναφέρεται ως τάση ανοιχτού κυκλώματος (*Open Circuit Voltage – OCV*). Η θεωρητικά μέγιστη τάση που μπορεί να παραχθεί από μία ΜΚΚ περιορίζεται από τη θερμοδυναμική και μπορεί να προβλεφθεί από την εξίσωση Nernst. Αυτή είναι της τάξης του $1,1 V$.

Η ισχύς εξόδου της ΜΚΚ υπολογίζεται από το γινόμενο της μετρούμενης τάσης και του παραγόμενου ρεύματος:

$$P = I * V$$

Για την αξιολόγηση της παραγόμενης ισχύος εξόδου μίας ΜΚΚ, υπολογίζεται η πυκνότητα ισχύος με βάση την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή τον όγκο του βιο-αντιδραστήρα. Η επιφανειακή πυκνότητα ισχύος είναι η ισχύς εξόδου που κανονικοποιείται ως προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου:

$$P_a = \frac{P}{A_a} \text{ ή } P_c = \frac{P}{A_c}$$

όπου P_a και P_c είναι η πυκνότητα ισχύος με βάση την επιφάνεια της ανόδου και της καθόδου, αντίστοιχα. Τα A_a και A_c είναι οι αποτελεσματικές περιοχές της ανόδου και της καθόδου, οι οποίες μπορεί να είναι είτε η ειδική είτε η γεωμετρική επιφάνεια. Επίσης, σε μία ΜΚΚ με μεμβράνη, η πυκνότητα ισχύος μπορεί να ανάγεται ως προς την επιφάνεια της μεμβράνης, A_m . Με βάση τον όγκο του βιο-αντιδραστήρα (V_R) ενός συστήματος ΜΚΚ ορίζεται η ογκομετρική πυκνότητα ισχύος (P_V), που εκφράζεται ως εξής:

$$P_V = \frac{P}{V_R}$$

Ανάκτηση ενέργειας

Στόχος της τεχνολογίας ΜΚΚ είναι η ανάκτηση της ενέργειας που περιέχεται στα λύματα. Για την αξιολόγηση της απόδοσης ανάκτησης ηλεκτρονίων από τα λύματα χρησιμοποιείται η απόδοση Coulomb (CE), που ορίζεται ως το κλάσμα του ηλεκτρικού φορτίου (Coulombs) που ανακτάται σε σχέση με τη συνολική ενέργεια που περιέχεται στα λύματα:

$$CE = \frac{\text{ηλεκτρικό φορτίο που ανακτάται (Coulombs)}}{\text{Συνολικό φορτίο (Coulombs) υποστρώματος}}$$

Το ηλεκτρικό φορτίο υπολογίζεται ολοκληρώνοντας το ηλεκτρικό ρεύμα ως προς το χρόνο, οπότε η απόδοση Coulomb, χρησιμοποιώντας το COD ως μέτρο της συγκέντρωσης του υποστρώματος, εκφράζεται ως εξής [21]:

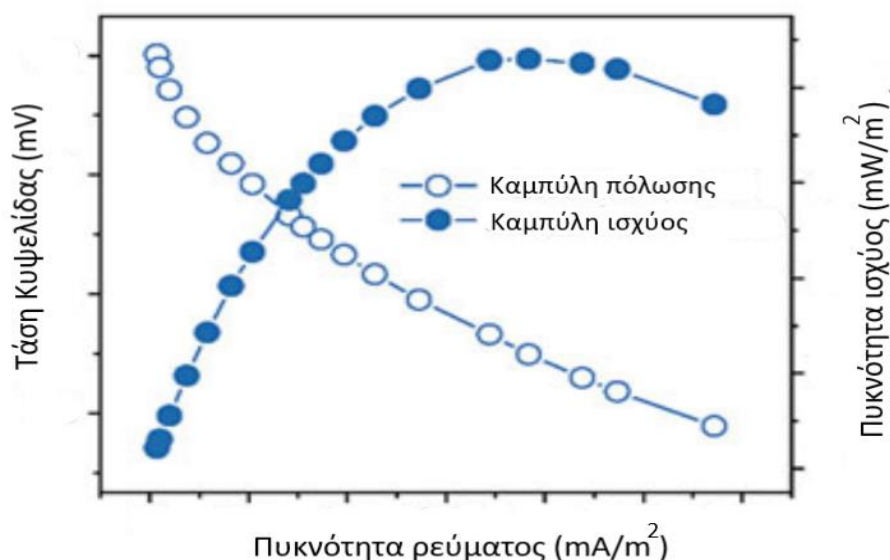
$$CE = \frac{8 * \int_0^t Idt}{F * V_R * \Delta COD}$$

όπου:

- 8: μία σταθερά που προκύπτει ως ο λόγος του μοριακού βάρους του οξυγόνου ($32 \frac{g}{mol}$) προς τον αριθμό ηλεκτρονίων (4) που ανταλλάσσονται ανά mol οξυγόνου.
- F: η σταθερά Faraday ($96485 \frac{C}{mol}$)
- V_R : ο όγκος του βιο-αντιδραστήρα (ανοδικός θάλαμος)
- ΔCOD : η μεταβολή του COD του υποστρώματος σε χρόνο t

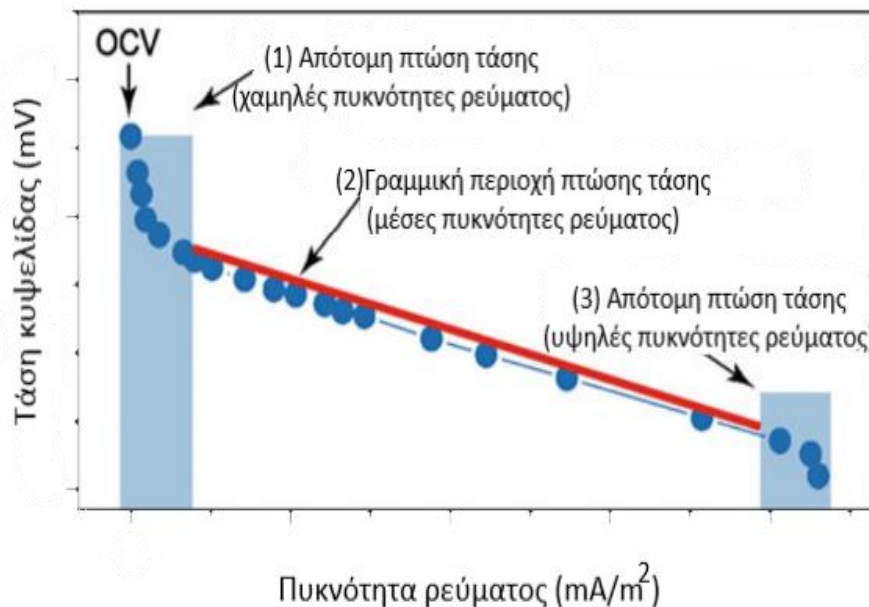
1.2.7 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ΜΚΚ

Η πιο κοινή μέθοδος που εφαρμόζεται στην αξιολόγηση των επιδόσεων μίας ΜΚΚ είναι οι καμπύλες πόλωσης. Η καμπύλη πόλωσης είναι μια γραφική παράσταση της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της τάσης, η οποία μπορεί να ληφθεί μεταβάλλοντας την εξωτερική αντίσταση και καταγράφοντας την πυκνότητα ρεύματος και τις τιμές τάσης. Συνήθως, στο ίδιο διάγραμμα με την καμπύλη πόλωσης παρουσιάζεται και η καμπύλη της πυκνότητας ισχύος ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος. Η μορφή μίας τυπικής καμπύλης πόλωσης μίας ΜΚΚ φαίνεται στην *Εικόνα 8*. Στην υπόψη εικόνα, η κορυφή που παρουσιάζει η καμπύλη πυκνότητας ισχύος παρατηρείται σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και αντιστοιχεί στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος που παράγει η κυψελίδα.



Εικόνα 8. Διάγραμμα καμπύλης πόλωσης και πυκνότητας ισχύος [21]

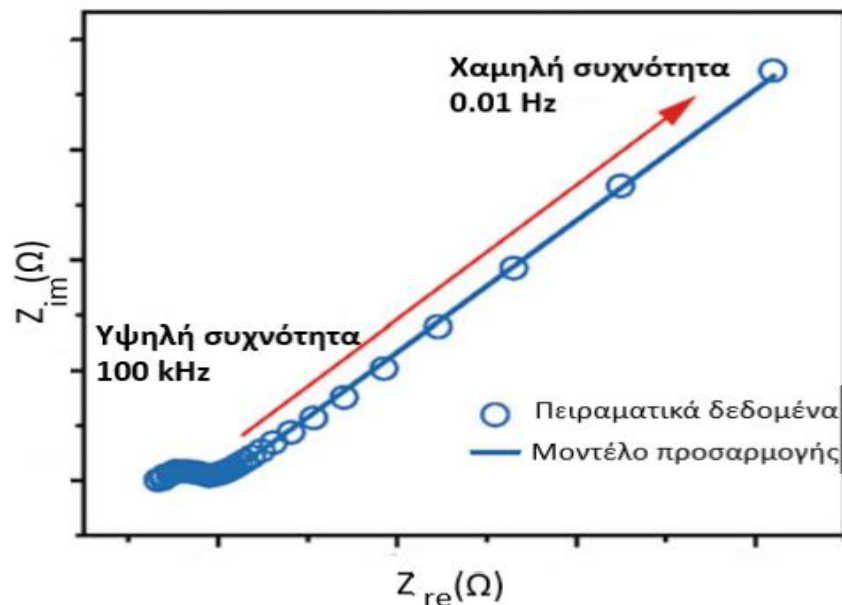
Οι καμπύλες πόλωσης βοηθούν στην ανάλυση των απωλειών τάσης μίας ΜΚΚ, δεδομένου ότι η τάση ανοικτού κυκλώματος (OCV), όπως και η τάση λειτουργίας της κυψελίδας είναι πάντα μικρότερες από την τάση που προβλέπει η εξίσωση Nernst. Όπως φαίνεται στην *Εικόνα 9*, διακρίνονται τρεις περιοχές στην καμπύλη πόλωσης: (1) περιοχή απότομης πτώσης τάσης στις χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, (2) σχεδόν γραμμική περιοχή πτώσης τάσης για μέσες πυκνότητες ρεύματος και (3) περιοχή απότομης πτώσης τάσης στις υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος. Η πρώτη περιοχή αντιστοιχεί σε απώλειες ενεργοποίησης, οι οποίες οφείλονται στη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τα βακτήρια προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου. Η δεύτερη περιοχή αντιστοιχεί σε ωμικές αντιστάσεις, οι οποίες σχετίζονται με την ιοντική αγωγιμότητα του περιεχομένου της κυψελίδας, την μεμβράνη εναλλαγής ιόντων και τη ροή ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτροδίων. Τέλος, η τρίτη περιοχή, αντιστοιχεί σε απώλειες λόγω φαινομένων μεταφοράς μάζας των βακτηριών από και προς τα ηλεκτρόδια.



Εικόνα 9. Περιοχές απωλειών τάσης στο διάγραμμα καμπύλης πόλωσης [21]

Για την ποσοτικοποίηση των εσωτερικών αντιστάσεων σε μία ΜΚΚ χρησιμοποιείται κυρίως η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης ή σύνθετης αντίστασης (*Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*). Γενικά, οι δοκιμές *EIS* εκτελούνται σε ποτενσιοστάτη εφαρμόζοντας ένα ημιτονοειδές σήμα μικρού πλάτους στο ηλεκτρόδιο εργασίας της κυψελίδας. Μεταβάλλοντας τη συχνότητα του ημιτονοειδούς σήματος σε ένα εύρος συνήθως από 100 kHz έως 0,01 Hz, λαμβάνονται τα φάσματα εμπέδησης και εξάγονται οι καμπύλες Nyquist. Όπως φαίνεται στην *Εικόνα 10*, στον οριζόντιο άξονα παρουσιάζεται το πραγματικό μέρος της εμπέδησης (Z_{re}) και στον κάθετο άξονα το φανταστικό μέρος (Z_{im}). Από ειδικό λογισμικό *EIS* του ποτενσιοστάτη επιλέγεται το ισοδύναμο κύκλωμα, το οποίο έχει

καλύτερη προσαρμογή στο παραγόμενο φάσμα εμπέδησης και εξάγονται οι απαραίτητες πληροφορίες για τις εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας.



Εικόνα 10. Παράδειγμα καμπύλης Nyquist και προσαρμογή ισοδύναμου κυκλώματος σε ΜΚΚ μονού θαλάμου [21]

Για την αξιολόγηση της ηλεκτροχημικής δραστηριότητας του βιοφίλμ στην άνοδο και των καταλυτών καθόδου μίας ΜΚΚ, χρησιμοποιείται συνήθως η μέθοδος της βολταμετρίας. Εφαρμόζονται δύο τεχνικές βολταμετρίας: η βολταμετρία γραμμικής σάρωσης (*Linear Sweep Voltammetry – LSV*) και η κυκλική βολταμετρία (*Cyclic Voltammetry – CV*). Η τεχνική CV είναι χρήσιμη για τη μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του συστήματος ΜΚΚ, καθώς συχνά χρησιμοποιείται για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-βιοφίλμ-υγρού στον θάλαμο ανόδου. Η τεχνική LSV εφαρμόζεται κυρίως για την καταγραφή των τιμών ρεύματος της καθόδου κάτω από διαφορετικές τιμές δυναμικού, προκειμένου να αξιολογηθεί η ηλεκτρο-καταλυτική δραστηριότητα στην αντίδραση ORR [21].

1.2.8 Δυναμική, πρόοδος & προκλήσεις

Η τεχνολογία των ΜΚΚ προσφέρει οικολογικές λύσεις για συστήματα ισχύος και ενεργειακά θετική επεξεργασία λυμάτων, ωστόσο η παραγωγή πρακτικά χρησιμοποιήσιμης ενέργειας από μία ΜΚΚ παραμένει μια σημαντική πρόκληση για την κλιμάκωση και εμπορευματοποίηση ενός τέτοιου συστήματος. Τις τελευταίες δεκαετίες, ένας τεράστιος αριθμός ινστιτούτων, ιδιωτικών εταιρειών και πανεπιστημίων έχουν πραγματοποιήσει έρευνα και ανάπτυξη στις ΜΚΚ λόγω των πλεονεκτημάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω, καταβάλλοντας μεγάλες προσπάθειες προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν τα εμπόδια που δεν επιτρέπουν την κλιμάκωση. Αν και έχει σημειωθεί πρόοδος σε σημαντικούς τομείς όπως η αύξηση

της χαμηλής απόδοσης σε ηλεκτρική ισχύ που παρουσιάζουν τέτοια συστήματα, καθώς και η εύρεση οικο-αποδοτικών υλικών, η τεχνολογία των MKK θεωρείται ακόμη ερευνητική και όχι τόσο πρακτική. Είναι γεγονός ότι οι MKK δεν έχουν βρει σοβαρή εφαρμογή στην επεξεργασία λυμάτων ή στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Μία από τις βασικές προκλήσεις για τις MKK σχετίζεται με την ενεργειακή ικανότητά τους, που δεν επαρκεί για την υποστήριξη της συνεχούς λειτουργίας ηλεκτρικών συσκευών και αποτελεί σημαντικό παράγοντα στη μη εμπορευματοποίηση τέτοιων συστημάτων. Δεδομένου λοιπόν, ότι οι MKK δεν μπορούν να καλύψουν από μόνες του τις ενεργειακές απαιτήσεις, θα μπορούσαν να ενσωματωθούν σε συμβατικές διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα, τα νέα ολοκληρωμένα υβριδικά συστήματα να είναι πιο οικονομικά, δεδομένου ότι μειώνεται το κόστος προμήθειας συμβατικών καυσίμων και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα να περιορίζεται.

Γενικά, για την εμπορευματοποίηση των MKK θα πρέπει να ακολουθείται μία τυποποίηση στη σειρά των ενεργειών που ακολουθούνται. Αρχικά, θα πρέπει να επιλύονται προβλήματα που αφορούν υλικά, σχεδιασμό, κατασκευή κ.α., σε μικρή κλίμακα και αφού επιτευχθεί σχετική πρόοδος, οι έρευνες μπορούν να προχωρήσουν στη μελέτη της κλιμάκωσης. Όσον αφορά την κλιμάκωση, για την επίτευξη υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος έχουν χρησιμοποιηθεί ηλεκτρικά συνδεδεμένες MKK σε σειρά αντί μεγάλων μεμονωμένων κυψελίδων ισοδύναμου όγκου αντιδραστήρα, υποδηλώνοντας ότι οι συστοιχίες προσφέρονται πιθανόν περισσότερο για την εκτέλεση εφαρμογών πραγματικού κόσμου. Ωστόσο, αυτό χρήζει περαιτέρω έρευνας δεδομένου ότι σε πρακτικές εφαρμογές συστοιχιών έχουν παρατηρηθεί μεγαλύτερες απώλειες, οπότε η παραγόμενη ισχύς όχι μόνο δεν παρουσιάζει την θεωρητικά αναμενόμενη αύξηση αλλά είναι μειωμένη. Επί του παρόντος, οι διατάξεις MKK που επιδεικνύονται είναι γενικά μικρές και για την επέκτασή τους σε βιομηχανική κλίμακα πιθανότατα θα πρέπει να αντιμετωπιστούν σημαντικά τεχνικά εμπόδια. Ίσως το χάσμα να μπορούσε να γεφυρωθεί με την ανάπτυξη ενός λεπτομερούς προτύπου προσομοίωσης σε υπολογιστή, το οποίο θα βοηθούσε τα ενδιαφερόμενα μέρη να κάνουν σχεδιαστικές βελτιώσεις και να πείσουν πιθανούς πρώιμους χρήστες των MKK να το δοκιμάσουν. Σε κάθε βήμα θα πρέπει να εκτιμάται το κόστος και να επιδιώκεται η μείωση του προκειμένου το εγχείρημα να είναι βιώσιμο [28].

2. Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

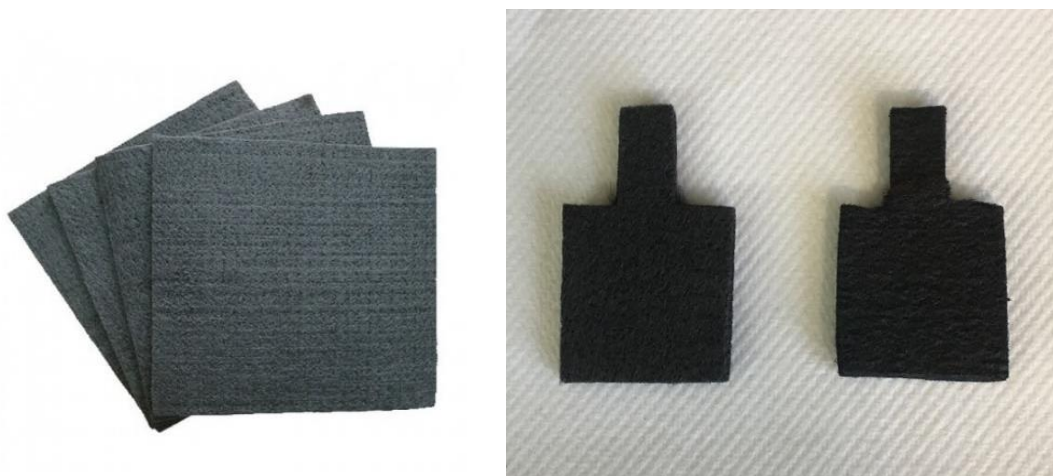
Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιολόγηση τροποποιημένου ηλεκτροδίου τσόχας γραφίτη, ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός του σε ΜΚΚ διπλού θαλάμου και η αξιολόγησή του με βάση το ποσοστό κατανάλωσης του οργανικού φορτίου του υγρού αποβλήτου και της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Η τροποποίηση των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε μέσω διαδικασίας ηλεκτροχημικής εναπόθεσης οξειδίου του μαγγανίου, MnO_2 , το οποίο λόγω της ηλεκτρο-καταλυτικής του ικανότητας αύξησε το ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου (ORR), η οποία συμβαίνει με αργό ρυθμό και αποτελεί ένα από τους βασικούς ανασταλτικούς παράγοντες στην απόδοση των ΜΚΚ. Το υγρό απόβλητο που επιλέχθηκε ήταν το υπερκείμενο υγρό από δεξαμενή καθίζησης εργοστασίου βυρσοδεψίας στην Κρήτη πριν την αποστολή του στα αρχικά στάδια του βιολογικού καθαρισμού. Το απόβλητο αυτό περιέχει μεγάλο φορτίο COD ($\sim 3500 \frac{mg}{L}$) και χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο στη ΜΚΚ διπλού θαλάμου. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και απομάκρυνσης οργανικού φορτίου από το απόβλητο, πριν και μετά την ηλεκτροχημική εναπόθεση MnO_2 στο ηλεκτρόδιο καθόδου, καθώς και η εξαγωγή σχετικών συμπερασμάτων.

3. Πειραματικό Μέρος – Μεθοδολογία

3.1 Υλικά

3.1.1 Ηλεκτρόδια και διάταξη ΜΚΚ διπλού θαλάμου

Για τους σκοπούς της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια από τσόχα γραφίτη, προϊόν εμπορικά διαθέσιμο σε τετραγωνικά φύλλα ($20 \times 20 \text{ cm}$ ή $40 \times 40 \text{ cm}$) πάχους $3,4 \text{ mm}$ με την ονομασία *AnCarb G300A Soft Graphite Felt* (Εικόνα 11α). Το προϊόν αυτό χρησιμοποιείται γενικότερα σε ηλεκτροχημικές κυψελίδες καυσίμου καθώς προσφέρει χαμηλή επιφανειακή αντίσταση ($\frac{125 \text{ m}\Omega}{\text{cm}^2}$) και πολύ καλή ροή για τους ηλεκτρολύτες, ενώ λόγω της βιο-συμβατότητάς του ενδείκνυται για την ανάπτυξη του βιοφιλμ στην άνοδο. Οι διαστάσεις των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$, με συνολική γεωμετρική επιφάνεια ηλεκτροδίου $15,9 \text{ cm}^2$ (Εικόνα 11β).



Εικόνα 11. Φύλλα τσόχας γραφίτη εμπορίου (α), Ηλεκτρόδια τσόχας γραφίτη (β)

Για την κατασκευή του τροποποιημένου τελικού ηλεκτροδίου καθόδου, χρησιμοποιήθηκε τσόχα γραφίτη ίδιων διαστάσεων με αυτές του απλού ηλεκτροδίου, όπου έγινε ηλεκτροχημική εναπόθεση $0,3659 \text{ g}$ ηλεκτρο-καταλύτη MnO_2 .

Η διάταξη ΜΚΚ που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από δύο θαλάμους – διαμερίσματα, κυλινδρικού σχήματος, ωφέλιμου όγκου 100 ml , το κάθε ένα (Εικόνα 12α), τα οποία διαχωρίζονται με μία PEM, Nafion™ 117 (Εικόνα 12β), εμπορικά διαθέσιμη (FRONTIS ENERGY). Η επιφάνεια της PEM ήταν 2 cm^2 , όση η εσωτερική κυκλική διατομή στο σημείο σύνδεσης των δύο διαμερισμάτων. Τα ηλεκτρόδια προσαρμόστηκαν σε υφιστάμενες οπές – υποδοχές στα καπάκια των θαλάμων με τρόπο ώστε η τετραγωνική επιφάνεια να βυθίζεται πλήρως στο περιεχόμενο υγρό κάθε θαλάμου (Εικόνα 12γ) και απέχον μεταξύ τους απόσταση 14 cm . Στο καπάκι του ανοδικού θαλάμου οι επιπλέον οπές – υποδοχές σφραγίστηκαν –

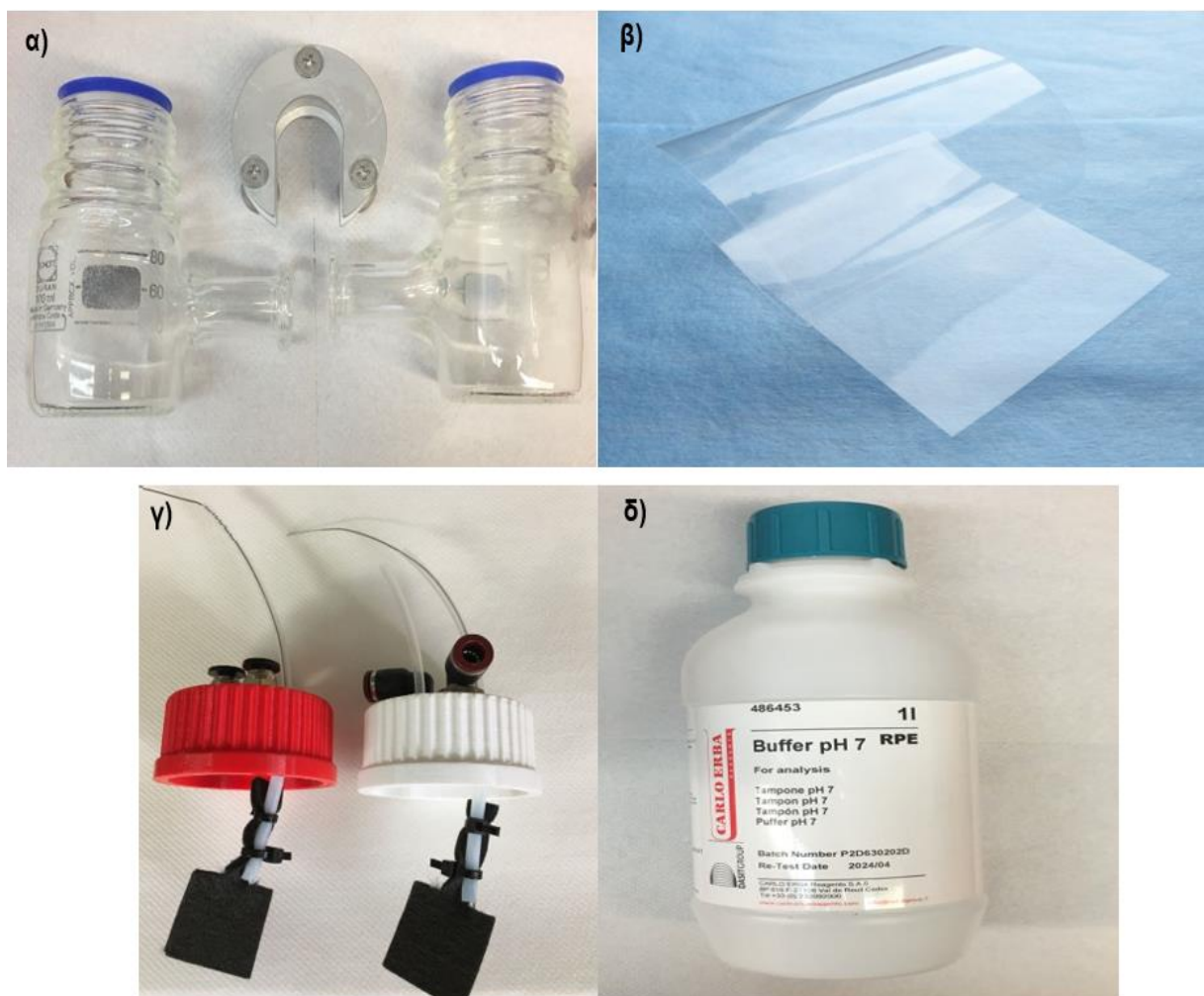
στεγανοποιήθηκαν προκειμένου να εξασφαλισθούν αναερόβιες συνθήκες. Στο καπάκι του καθοδικού θαλάμου προσαρμόστηκε επιπλέον ένα σωληνάκι για την εξασφάλιση αερισμού μέσω αντλίας, προκειμένου να ευνοηθεί η αντίδραση *ORR* στο ηλεκτρόδιο. Στον καθοδικό θάλαμο χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα με ουδέτερο pH και αγωγιμότητα $\sim 15 \frac{mS}{cm}$.

Ως απόβλητο τροφοδοσίας στον ανοδικό θάλαμο χρησιμοποιήθηκε υπερκείμενο υγρό δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης από Ελληνική βιομηχανία βυρσοδεψίας. Στο απόβλητο δεν περιεχόταν *Cr* ή άλλο τοξικό στοιχείο για το βιοφίλμ.

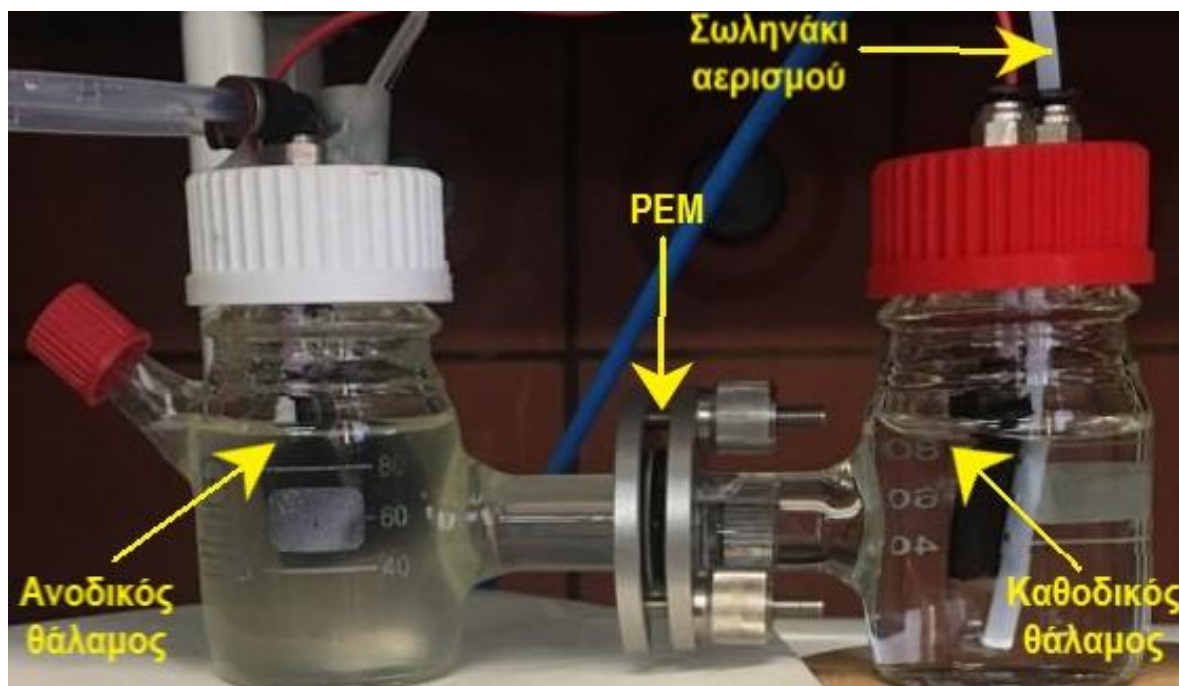
Χαρακτηριστικά αποβλήτου:

- pH : 7,43
- Αγωγιμότητα: $19,6 \frac{mS}{cm}$
- COD: $3804 \frac{mg}{L}$

Η ολοκληρωμένη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην *Εικόνα 13*.



Εικόνα 12. Θάλαμοι ΜΚΚ (α), Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων - Nafion 117 (β), Προσαρμοσμένα ηλεκτρόδια στα καπάκια της ΜΚΚ (γ), Ρυθμιστικό διάλυμα pH=7 (δ)



Εικόνα 13. Πειραματική διάταξη ΜΚΚ διπλού θαλάμου

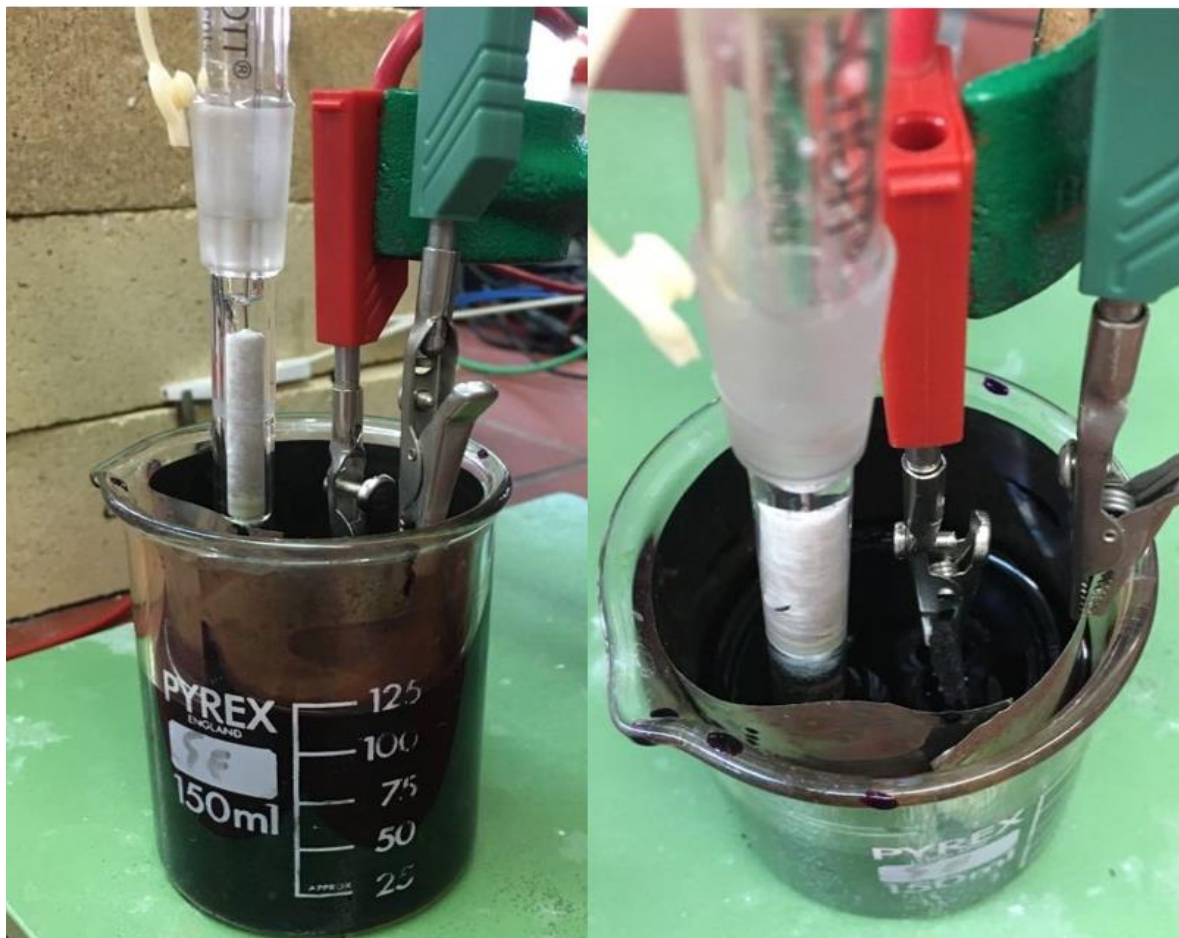
3.2 Μεθοδολογία

3.2.1 Παρασκευή τελικού ηλεκτροδίου καθόδου

Η προσθήκη του μεταλλικού οξειδίου MnO_2 , ως ηλεκτρο-καταλύτη, στο αρχικό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη της καθόδου πραγματοποιήθηκε με ηλεκτροχημική εναπόθεση. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτό αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων:

- Ηλεκτρόδιο αναφοράς: κορεσμένο $Ag/AgCl$
- Ηλεκτρόδιο εργασίας: τσόχα γραφίτη διαστάσεων $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$
- Βοηθητικό ηλεκτρόδιο: ανοξειδωτος χάλυβας

σε διάλυμα $KMnO_4$ $0,1 \text{ M}$ (Εικόνα 14). Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές εφαρμόστηκαν σε ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη (BIOLOGIC SP-150, Γαλλία) και περιλαμβάνουν την καταγραφή της τάσης ανοικτού κυκλώματος (OCV) για χρονικό διάστημα 20 λεπτών, την εκτέλεση κυκλικής βολταμετρίας (CV) με ρυθμό σάρωσης $10 \frac{mV}{s}$, από δυναμικό 0 V έως δυναμικό -3 V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς και τέλος την εφαρμογή σταθερής έντασης ρεύματος (Constant Current – CstC) με τιμή -150 mA για χρονικό διάστημα 1,5 ώρας. Η τιμή της έντασης του ρεύματος που εφαρμόστηκε στο ηλεκτροχημικό κελί επιλέχθηκε με βάση την καμπύλη κυκλικής βολταμετρίας ώστε να συμβαίνει η αναγωγή των ιόντων MnO_4^- σε Mn^{4+} .



Εικόνα 14. Διάταξη ηλεκτροχημικής εναπόθεσης MnO_2 στο ηλεκτρόδιο καθόδου

Μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας ακολούθησε έκπλυση του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό και έπειτα ξήρανση για 24 ώρες στους $100^{\circ}C$. Η μάζα του MnO_2 που τελικώς αποτέθηκε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου τσόχας γραφίτη υπολογίστηκε στα $0,3659\text{ g}$ και ταυτοποιήθηκε συγκριτικά με περίθλαση ακτίνων X με γωνία σάρωσης 2θ από $10 - 80^{\circ}$.

3.2.2 Προετοιμασία ΜΚΚ διπλού θαλάμου

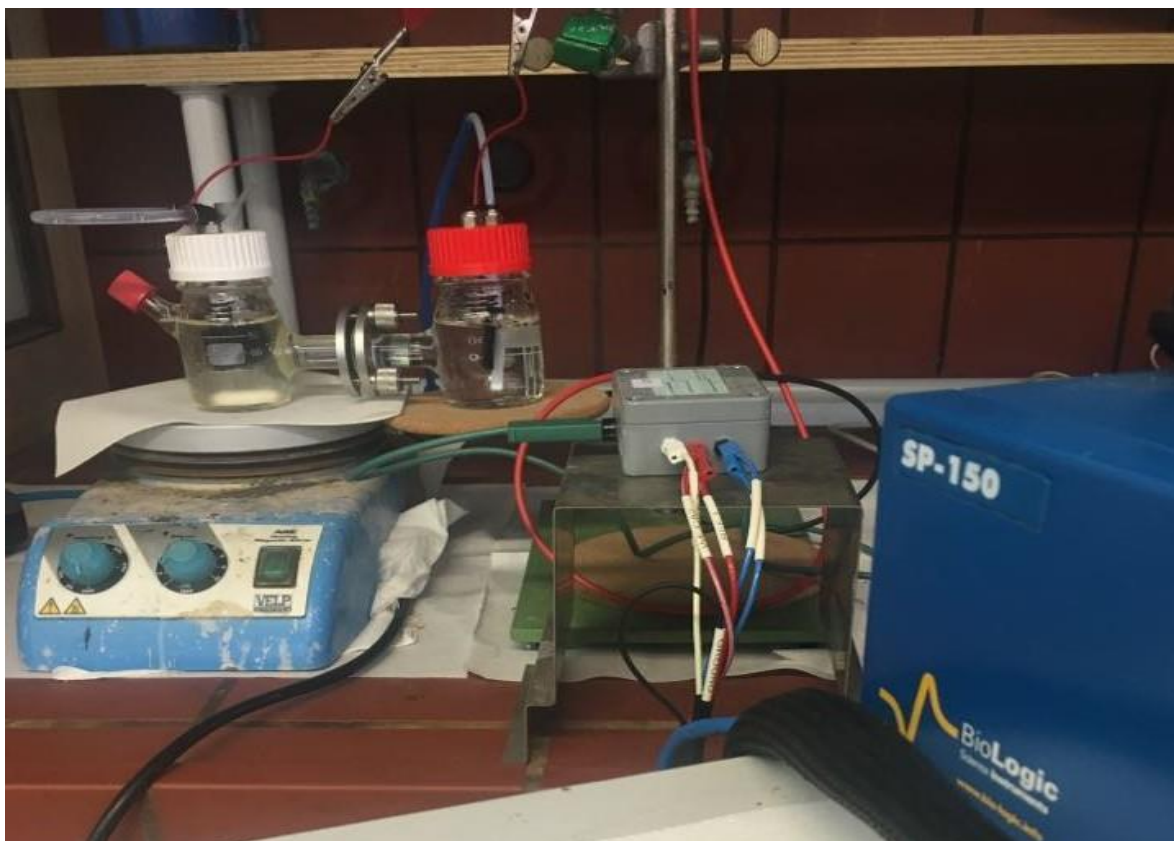
Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε στον ανοδικό θάλαμο της κυψελίδας ήταν το βακτήριο *Escherichia Coli* (*E.Coli*). Η ανάπτυξη - σχηματισμός του ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ (εγκλιματισμός) στο ανοδικό ηλεκτρόδιο πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες διαλείποντος έργου, με συνεχή ανάδευση από μαγνητικό αναδευτήρα, χρησιμοποιώντας ως οργανικό υπόστρωμα διάλυμα γλυκόζης. Ο εγκλιματισμός της ΜΚΚ υλοποιήθηκε σε 11 κύκλους. Σε κάθε κύκλο, ο ωφέλιμος όγκος του ανοδικού θαλάμου πληρωνόταν με:

- $87,5\text{ ml}$ ρυθμιστικού διαλύματος ($pH=7$)
- 10 ml διαλύματος γλυκόζης με $COD \sim 10000 \frac{mg}{L}$

- 2,5 ml εμβολίου με τα βακτήρια E.coli, τα οποία αναπτύχθηκαν σε θρεπτικό μέσο *Luria – Bertani (LB)*, στους 37°C, σε 180 rpm, για 24 ώρες. Η παρακολούθηση της ανάπτυξης του βακτηρίου πραγματοποιούταν με τη μέτρηση της οπτικής πυκνότητας στα 600 nm.

Η αρχική συγκέντρωση COD σε κάθε κύκλο ήταν $\sim 1000 \frac{mg}{L}$ και προερχόταν από τα 10 ml του διαλύματος γλυκόζης. Αντίστοιχα, ο καθοδικός θάλαμος πληρωνόταν με 100 ml του ρυθμιστικού διαλύματος.

Μετά το πέρας του σταδίου εγκλιματισμού και την εκκένωση του υγρού περιεχομένου της κυψελίδας, ακολούθησε πλήρωση του ανοδικού θαλάμου με 100ml αποβλήτου βυρσοδεψίας, αραιωμένου έως $COD = 1027 \frac{mg}{L}$ και του καθοδικού θαλάμου με 100ml του ρυθμιστικού διαλύματος. Έλαβε χώρα ένας κύκλος επεξεργασίας του αποβλήτου πριν την τοποθέτηση του τροποποιημένου, τελικού ηλεκτροδίου. Η κατανάλωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου σηματοδοτούσε το πέρας του κύκλου. Στην *Εικόνα 15* παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη της ΜΚΚ κατά το στάδιο του εγκλιματισμού με ταυτόχρονη ηλεκτροχημική παρακολούθηση μέσω του ποτενσιοστάτη.



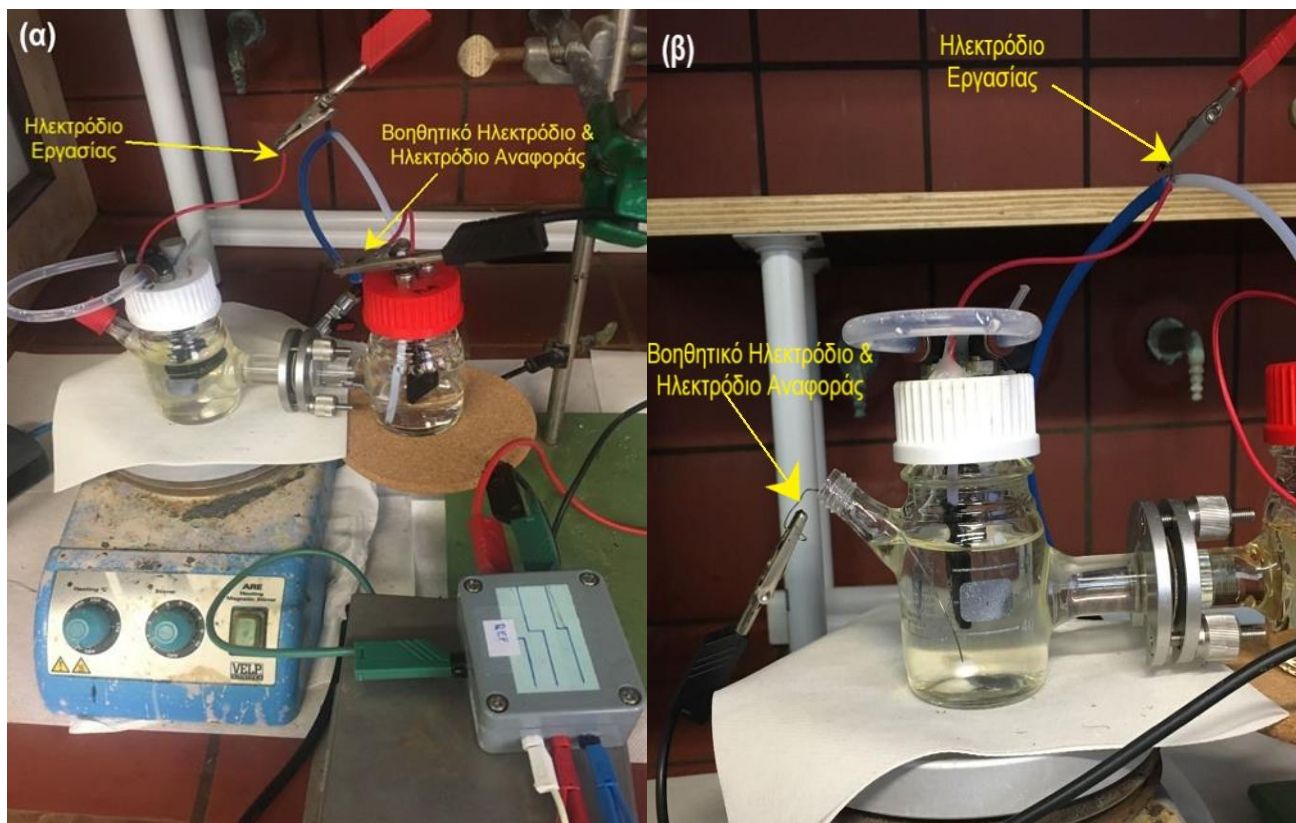
Εικόνα 15. Πειραματική διάταξη ΜΚΚ διπλού θαλάμου κατά τον εγκλιματισμό

3.2.3 Διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων ΜΚΚ

Για την αξιολόγηση των ηλεκτροδίων τσόχας γραφίτη ΜΚΚ διπλού θαλάμου πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός. Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν για το σκοπό αυτό, πριν και μετά την προσθήκη του μεταλλικού οξειδίου MnO_2 στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου καθόδου, είναι η καταγραφή της τάσης ανοικτού κυκλώματος (OCV), η λήψη των καμπυλών πόλωσης (LSV) και η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS). Συγκεκριμένα, μετά το στάδιο του εγκλιματισμού, για κάθε παρτίδα πραγματοποιούταν:

- καταγραφή της τάσης ανοικτού κυκλώματος για χρονικό διάστημα 6 ωρών από την τροφοδοσία με απόβλητο,
- λήψη της καμπύλης πόλωσης λαμβάνοντας μετρήσεις από την τάση ανοικτού κυκλώματος έως 0 V με ρυθμό $0,3 \frac{mV}{s}$,
- φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης για εύρος συχνοτήτων από 200 kHz έως 10 mHz και ημιτονοειδές πλάτος 10 mV.

Από τις μετρήσεις από τις οποίες προέκυψαν οι καμπύλες πόλωσης λήφθηκαν επίσης οι καμπύλες ισχύος ως το γινόμενο μεταξύ της τάσης και της έντασης του ρεύματος ($P = V * I$). Τόσο η ένταση του ρεύματος, όσο και η παραγόμενη ισχύς εκφράστηκαν σε κάθε περίπτωση ως προς την επιφάνεια της PEM , η οποία ήταν μικρότερη από την γεωμετρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη ($BIOLOGIC SP-150$, Γαλλία) και στη διάταξη που επιλέχθηκε, το ηλεκτρόδιο εργασίας αντιστοιχούσε στο ηλεκτρόδιο του ανοδικού θαλάμου, ενώ το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο αναφοράς του ποτενσιοστάτη αντιστοιχούσε στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 16α*. Όσον αφορά την φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τόσο στην κυψελίδα συνολικά, όσο και στους θαλάμους ανόδου και καθόδου ξεχωριστά, χρησιμοποιώντας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο σ' αυτή την περίπτωση σύρμα ανοξειδωτού χάλυβα διαμέτρου 0,5 mm και μήκους 10 cm, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 16β*.

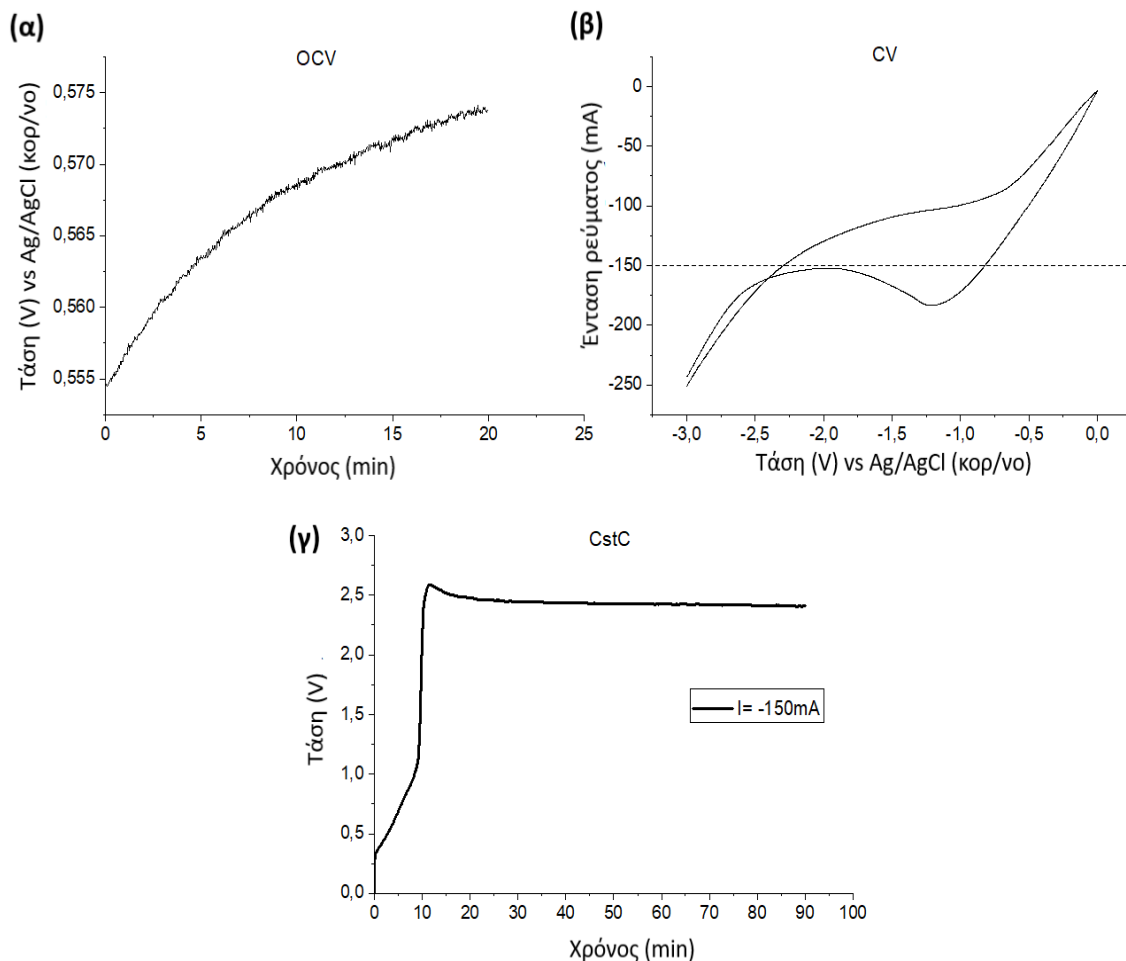


Εικόνα 16. Διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων σε ολόκληρη την ΜΚΚ (α), Διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων εμπέδησης σε κάθε θάλαμο της ΜΚΚ (β)

4. Αποτελέσματα & Συζήτηση

4.1 Αποτελέσματα παρασκευής τροποποιημένου ηλεκτροδίου καθόδου

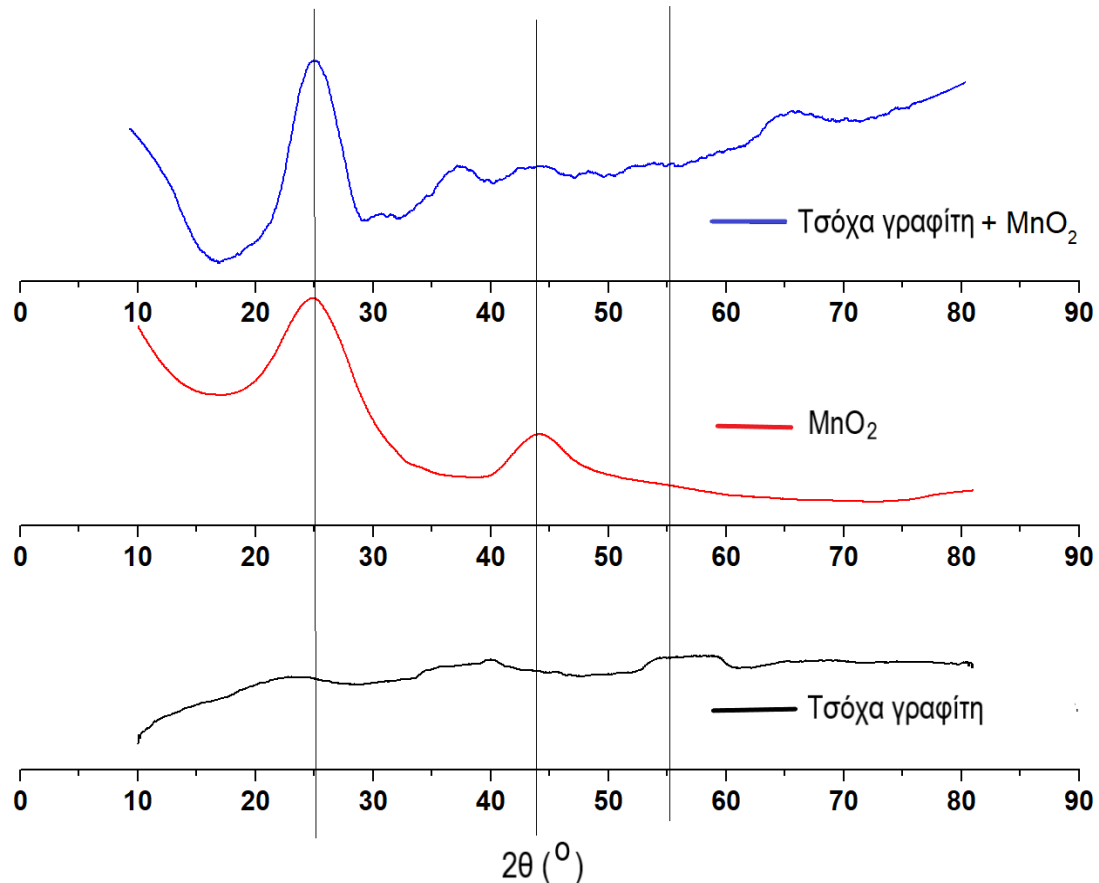
Τα στάδια που περιγράφηκαν στο πειραματικό στάδιο για την εναπόθεση MnO_2 στην τσόχα γραφίτη φαίνονται στην *Εικόνα 17*.



Εικόνα 17. Διάγραμμα τάσης ανοικτού κυκλώματος (α), Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (β), Διάγραμμα V-t για σταθερή τιμή έντασης ρεύματος (γ)

Αρχικά, με τη διάταξη των τριών ηλεκτροδίων, αφέθηκε το πρωταρχικό διάλυμα να ισορροπήσει. Μετά την πάροδο 20 λεπτών το δυναμικό έφτασε την τιμή των 573 mV (*Εικόνα 17α*) και κατόπιν λήφθηκε η καμπύλη δυναμικού – έντασης ρεύματος με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας (*Εικόνα 17β*). Από την καμπύλη αναγωγής, επιλέχθηκε η τιμή της έντασης των -150 mA (*διακεκομμένη γραμμή*) έτσι ώστε να καθοριστεί η ταχύτητα της αντίδρασης αναγωγής με μία ταχύτητα που θα εμποδίσει την απότομη και γρήγορη εναπόθεση. Με την επιβολή της τιμής αυτής, στο διάγραμμα τάσης – χρόνου (*Εικόνα 17γ*) παρουσιάστηκε μία ευθεία γραμμή που αντιστοιχεί σε σταθερό δυναμικό. Αυτό επιβεβαίωσε τη διαδικασία αναγωγής του MnO_4^- σε κατώτερες οξειδωτικές βαθμίδες σε διάρκεια 1,5 ώρας.

Από τις αναλύσεις περίθλασης ακτίνων X (X -Ray Diffraction – XRD) προέκυψαν τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην *Εικόνα 18*, όπου επιβεβαιώθηκε η παρουσία MnO_2 στο τελικό τροποποιημένο ηλεκτρόδιο της καθόδου.



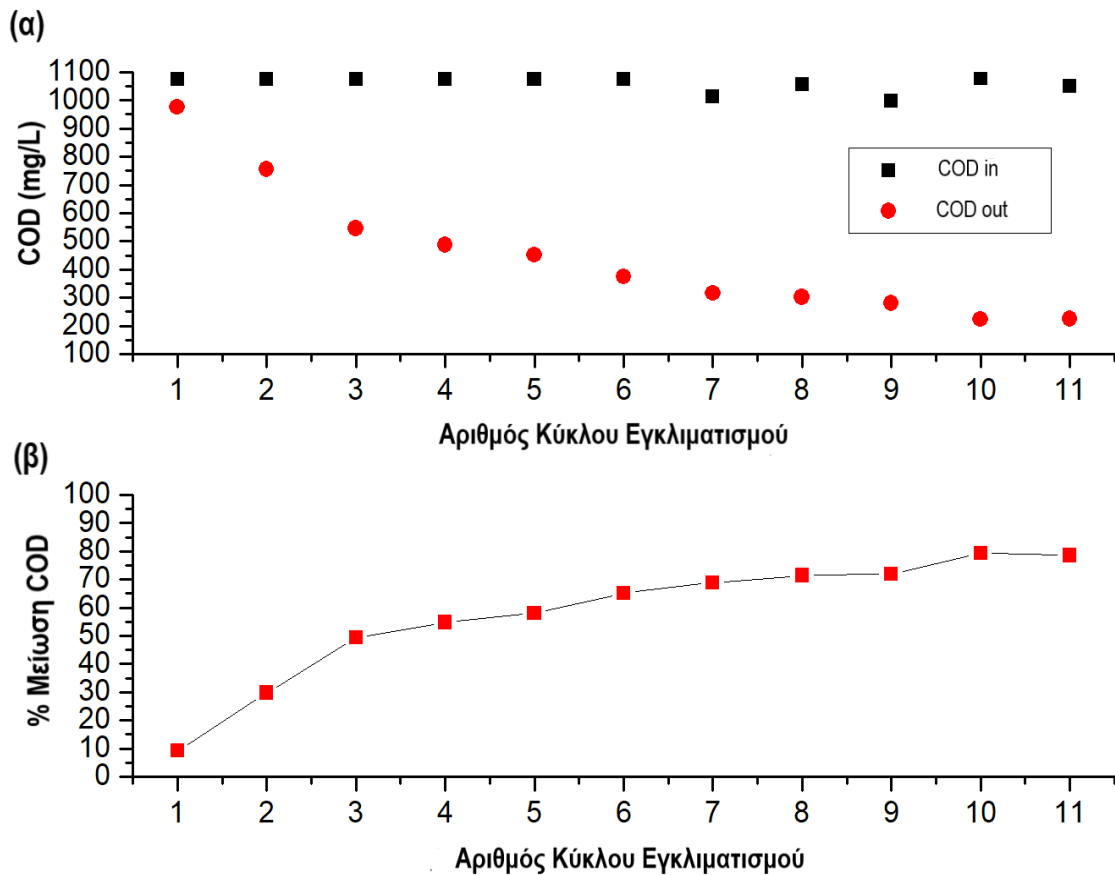
Εικόνα 18. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X με γωνία σάρωσης 2θ από $10 - 80^\circ$

4.2 Εγκλιματισμός ΜΚΚ

Για τον εγκλιματισμό της ΜΚΚ έλαβαν χώρα συνολικά 11 κύκλοι χρησιμοποιώντας ως οργανικό υπόστρωμα γλυκόζη, ενώ μετά το πέρας αυτών ακολούθησε ένας κύκλος λειτουργίας με το απόβλητο τροφοδοσίας. Η χρονική διάρκεια κάθε κύκλου εγκλιματισμού καθορίστηκε στις 10 ημέρες και για κάθε κύκλο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις COD , pH και αγωγιμότητας.

4.2.1 Μετρήσεις COD , pH & αγωγιμότητας

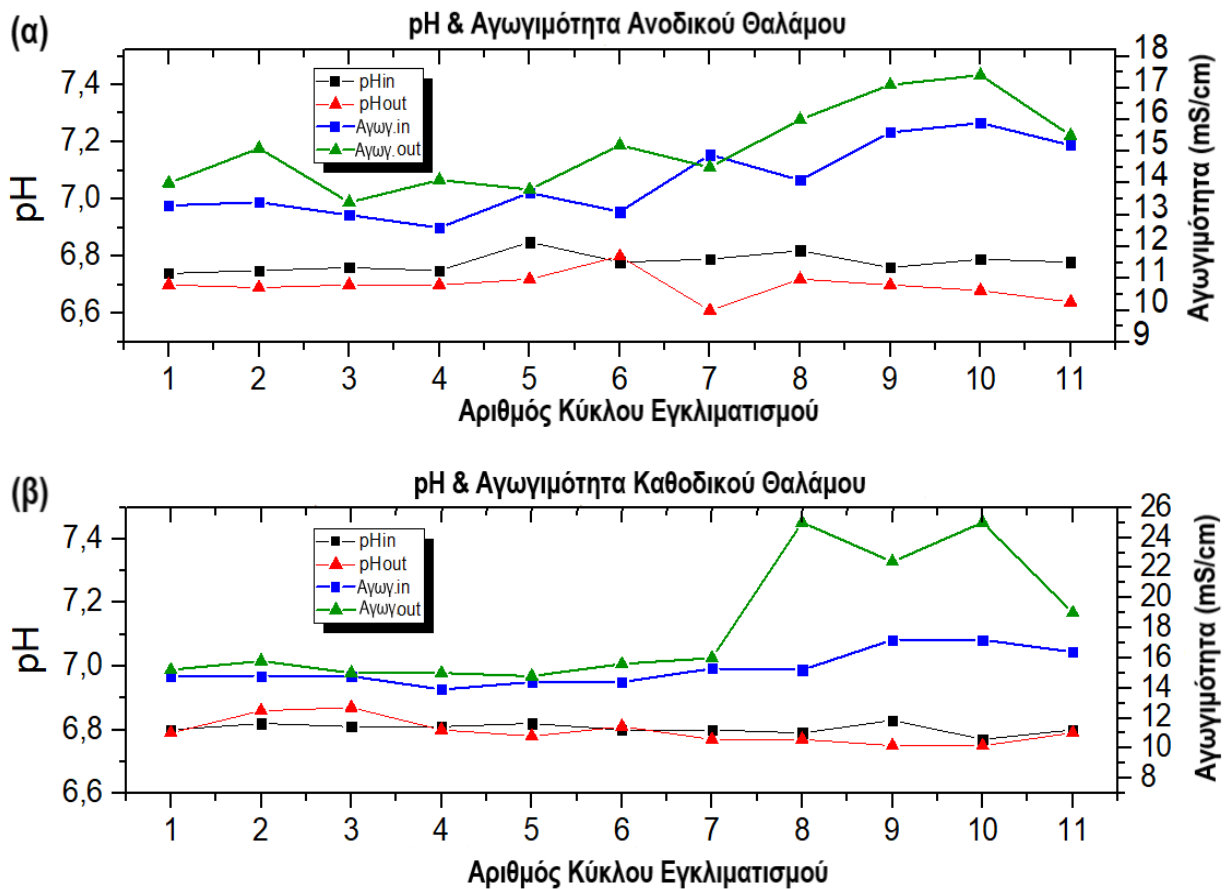
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται γραφικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων COD του θρεπτικού διαλύματος του ανοδικού θαλάμου πριν την έναρξη και μετά το πέρας κάθε κύκλου καθώς και η % μείωση COD (*Εικόνα 19*). Τα υπόψη αποτελέσματα παρουσιάζονται αριθμητικά στον *Πίνακα 1*.



Εικόνα 19. Διάγραμμα μετρήσεων COD του θρεπτικού διαλύματος στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (α), Διάγραμμα % μείωσης COD του θρεπτικού διαλύματος στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (β)

Από την παρατήρηση των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτει μία αυξανόμενη κατανάλωση του COD του θρεπτικού διαλύματος (αρχικής συγκέντρωσης $\sim 1000 \frac{mg}{l}$) κατά τους πρώτους 10 κύκλους εγκλιματισμού, η οποία παραμένει σταθερή μεταξύ του 10^{ου} και του 11^{ου} κύκλου. Συγκεκριμένα, με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 1, η μείωση του COD αυξάνεται σταδιακά από 9,3 % κατά τον 1^ο κύκλο εγκλιματισμού, έως 79,3 % κατά τον 10^ο κύκλο, οπότε και διατηρείται πρακτικά σταθερή (78,6 %) κατά τον τελευταίο (11^ο) κύκλο. Η σταθεροποίηση της κατανάλωσης του COD υποδηλώνει την πλήρη ανάπτυξη του βακτηριακού πληθυσμού *E. Coli* στην άνοδο και σηματοδοτεί το πέρας του σταδίου εγκλιματισμού.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων pH και αγωγιμότητας σε κάθε θάλαμο της ΜΚΚ παρουσιάζονται γραφικά στα κάτωθι διαγράμματα (Εικόνα 20) και αριθμητικά στον Πίνακα 1. Οι μετρήσεις pH πραγματοποιήθηκαν με ψηφιακό πεχάμετρο (*WinLab Data Line pH-meter, Γερμανία*) και οι μετρήσεις αγωγιμότητας με ψηφιακό αγωγιμόμετρο (*CDM 83 Conductivity Meter, Δανία*), σε συνθήκες θερμοκρασίας 20 – 30°C.



Εικόνα 20. Διάγραμμα pH και αγωγιμότητας στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (α), Διάγραμμα pH και αγωγιμότητας στον καθοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (β)

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα και τα δεδομένα του Πίνακα 1, το pH σε κάθε θάλαμο, για κάθε κύκλο εγκλιματισμού, διατηρείται κοντά στην ουδέτερη περιοχή, η οποία είναι η βέλτιστη για την ανάπτυξη και τη βιωσιμότητα του βακτηριακού πληθυσμού. Όσον αφορά το pH στον ανοδικό θάλαμο, παρατηρείται μία μικρή πτώση, η οποία υποδεικνύει ότι ο ρυθμός με τον οποίο παράγονται πρωτόνια (H^+) κατά την οξείδωση της γλυκόζης στην άνοδο είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό με τον οποίο τα πρωτόνια διέρχονται μέσω της PEM στον καθοδικό θάλαμο. Αντίστοιχα, μία πολύ μικρή πτώση στο pH παρατηρείται και στον καθοδικό θάλαμο από τον 4ο κύκλο εγκλιματισμού και έπειτα. Η διαπίστωση αυτή υποδηλώνει ότι με τον σταδιακό σχηματισμό του βιοφίλμ και την αυξανόμενη κατανάλωση του COD του θρεπτικού διαλύματος, τα πρωτόνια στον καθοδικό θάλαμο καταναλώνονται με χαμηλότερο ρυθμό (ORR) από τον ρυθμό που καταφθάνουν. Όσον αφορά την μικρή αύξηση του pH στον καθοδικό θάλαμο κατά τους κύκλους 2 και 3, αυτή ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι στην αρχή του εγκλιματισμού ο ρυθμός παραγωγής πρωτονίων στην άνοδο δεν δύναται να υποστηρίξει την καθοδική αντίδραση [29]. Από τα παραπάνω διαγράμματα, όπως και από τα δεδομένα αγωγιμότητας του Πίνακα 1, διαπιστώνεται επίσης μία αύξηση γενικά στην αγωγιμότητα τόσο στον ανοδικό όσο και στον καθοδικό θάλαμο της κυψελίδας. Αυτή η αύξηση πιθανότατα

οφείλεται στα πρωτόνια (H^+) που παράγονται στην άνοδο και συνδυάζεται με την παρατηρούμενη πτώση του pH [30]. Η σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας στην κάθοδο κατά τους τελευταίους κύκλους εγκλιματισμού οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτονίων, δεδομένου του χαμηλού ρυθμού της καθοδικής αντίδρασης (ORR). Επισημαίνεται ακόμη, ότι η αγωγιμότητα στον καθοδικό θάλαμο κατά την έναρξη κάθε κύκλου εγκλιματισμού είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ανοδικού θαλάμου, δεδομένου ότι στον καθοδικό θάλαμο υπάρχει αποκλειστικά το ρυθμιστικό διάλυμα ενώ στον ανοδικό εισάγεται και ποσότητα διαλύματος γλυκόζης.

Πίνακας 1. Αριθμητική παρουσίαση μετρήσεων COD, pH & αγωγιμότητας κατά τους κύκλους εγκλιματισμού (Θερμοκρασία 20 - 30°C)

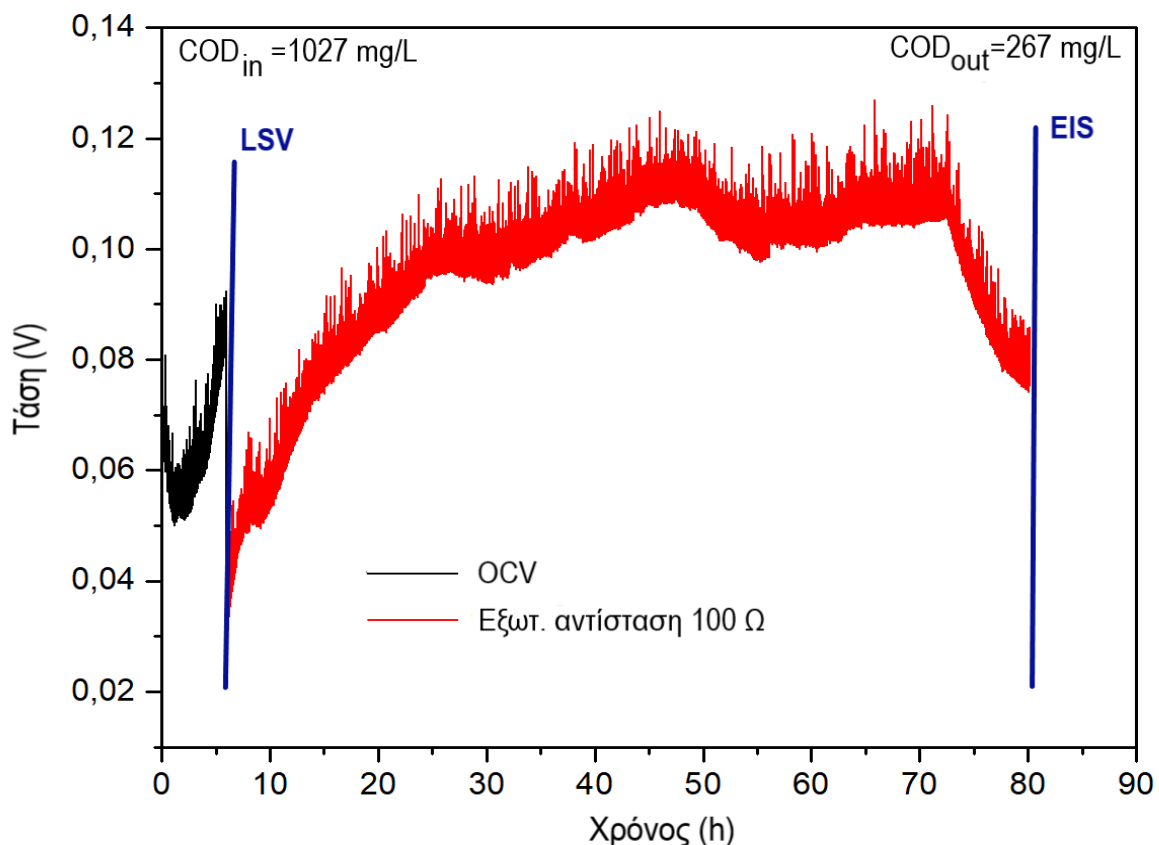
Αριθμός Κύκλου	COD (mg/L) ± 4mg/L			pH (± 0,01)				Αγωγιμότητα (mS/cm) ± 0,1 mS/cm			
	Αρχικό	Τελικό	Μείωση %	Άνοδος		Κάθοδος		Άνοδος		Κάθοδος	
				Αρχ.	Τελ.	Αρχ.	Τελ.	Αρχ.	Τελ.	Αρχ.	Τελ.
1	1076	976	9,3	6,74	6,70	6,80	6,79	13,3	14,0	14,8	15,2
2	1076	756	29,7	6,75	6,69	6,82	6,86	13,4	15,1	14,8	15,8
3	1076	546	49,3	6,76	6,70	6,81	6,87	13,0	13,4	14,8	15,0
4	1076	487	54,7	6,75	6,70	6,81	6,80	12,6	14,1	13,9	15,0
5	1076	451	58,1	6,85	6,72	6,82	6,78	13,7	13,8	14,4	14,8
6	1076	374	65,2	6,78	6,80	6,80	6,81	13,1	15,2	14,4	15,6
7	1013	315	68,9	6,79	6,71	6,80	6,77	14,9	14,5	15,3	16,0
8	1056	302	71,4	6,82	6,72	6,79	6,77	14,1	16,0	15,2	25,0
9	998	280	71,9	6,76	6,70	6,83	6,75	15,6	17,1	17,2	22,4
10	1078	223	79,3	6,79	6,68	6,77	6,75	15,9	17,4	17,2	25,0
11	1050	225	78,6	6,78	6,64	6,80	6,79	15,2	15,5	16,4	19,0

4.3 Επεξεργασία υγρού αποβλήτου βυρσοδεψίας από ΜΚΚ

4.3.1 Επεξεργασία με απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο

Μετά το πέρας του σταδίου εγκλιματισμού ακολούθησε ένας κύκλος λειτουργίας της ΜΚΚ με το απόβλητο βυρσοδεψίας πριν την τοποθέτηση του τελικού – τροποποιημένου ηλεκτροδίου καθόδου. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στο απόβλητο δεν περιεχόταν *Cr* ή άλλο τοξικό στοιχείο για το βιοφίλμ. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που λήφθηκαν για τον υπόψη κύκλο λειτουργίας. Τα αποτελέσματα που αφορούν στις μετρήσεις *EIS* παρουσιάζονται στην ενότητα [«Συγκριτικά Φάσματα Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης \(EIS\)»](#).

- Διάγραμμα V/t



Εικόνα 21. Διάγραμμα μεταβολής της τάσης συναρτήσει του χρόνου κατά τον κύκλο επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο

Στην Εικόνα 21 παρουσιάζονται τα ηλεκτροχημικά δεδομένα από την διεργασία επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας, αρχικής συγκέντρωσης $1027 \frac{mg}{L}$, που διήρκεσε περίπου 80 ώρες. Σημειώνεται ότι, στις 80 ώρες του κύκλου λειτουργίας και ενώ παρατηρούνταν σημαντική πτώση τάσης, συνέβη διακοπή ρεύματος στο χώρο του εργαστηρίου, οπότε τερματίστηκε η καταγραφή από τον ποτενσιοστάτη. Στην αρχή του κύκλου πραγματοποιήθηκε καταγραφή της τάσης ανοικτού κυκλώματος

(OCV) για 6 ώρες (μαύρη καμπύλη) και στο χρονικό σημείο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις LSV για την λήψη των καμπυλών πόλωσης και ισχύος. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η σταθερή εκφόρτιση της ΜΚΚ εφαρμόζοντας την ηλεκτροχημική τεχνική CLD (Constant Load Discharge) κλείνοντας το κύκλωμα με αντίσταση 100 Ω (κόκκινη καμπύλη). Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζεται πρακτικά το πέρας του κύκλου επεξεργασίας του αποβλήτου, που σηματοδοτείται από σημαντική πτώση τάσης, η οποία οφείλεται στον μειούμενο ρυθμό επεξεργασίας του αποβλήτου (δότης ηλεκτρονίων) από τον μικροβιακό πληθυσμό, για χαμηλές τιμές COD [31]. Όσον αφορά την μορφή της καμπύλης μετά την καταγραφή OCV, η τάση παρουσιάζει μία ανοδική πορεία φτάνοντας περίπου τα 0,12 V ξεπερνώντας την τάση ανοικτού κυκλώματος (~ 0,08 – 0,09 V). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με το κλείσιμο του κυκλώματος τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια λαμβάνουν ενέργεια και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο ηλεκτρόδιο καθώς μεταβολίζεται ο δότης ηλεκτρονίων [31]. Επίσης, παρατηρείται ότι η τάση μετά την καμπύλη OCV αρχίζει να αυξάνεται από χαμηλότερες τιμές, γεγονός που οφείλεται στην ηλεκτροχημική τεχνική LSV, δεδομένου ότι για τη λήψη της καμπύλης πόλωσης πραγματοποιείται σάρωση από την τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος έως τα 0 V. Με την παρέλευση 74 ωρών του κύκλου επεξεργασίας του αποβλήτου και μέχρι τις 80 ώρες, όποτε συνέβη η διακοπή ρεύματος, παρατηρείται από την μορφή της καμπύλης σημαντική πτώση τάσης, από τα 0,11 V στα 0,075 V περίπου. Δεδομένου ότι η διακοπή ρεύματος συνέβη κατά τη διάρκεια της νύχτας, η καταγραφή δεν συνεχίστηκε την επόμενη ημέρα καθώς η τάση συνέχιζε να παρουσιάζει πτωτική πορεία, οπότε θεωρήθηκε ότι ο κύκλος επεξεργασίας είχε φτάσει στο τέλος, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την χαμηλή τιμή του COD ($267 \frac{mg}{L}$), που αντιστοιχεί σε μείωση 74% επί του αρχικού COD της τροφοδοσίας. Στο τέλος του κύκλου, λήφθηκαν τα φάσματα EIS για ολόκληρη την ΜΚΚ και για κάθε θάλαμο ξεχωριστά.

- Μετρήσεις COD, pH & αγωγιμότητας

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται αριθμητικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων COD, pH και αγωγιμότητας στην αρχή και μετά το τέλος του κύκλου επεξεργασίας του αποβλήτου.

Πίνακας 2. Αριθμητική παρουσίαση μετρήσεων COD, pH & αγωγιμότητας κατά τον κύκλο επεξεργασίας αποβλήτου θυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο (Θερμοκρασία 20 - 30°C)

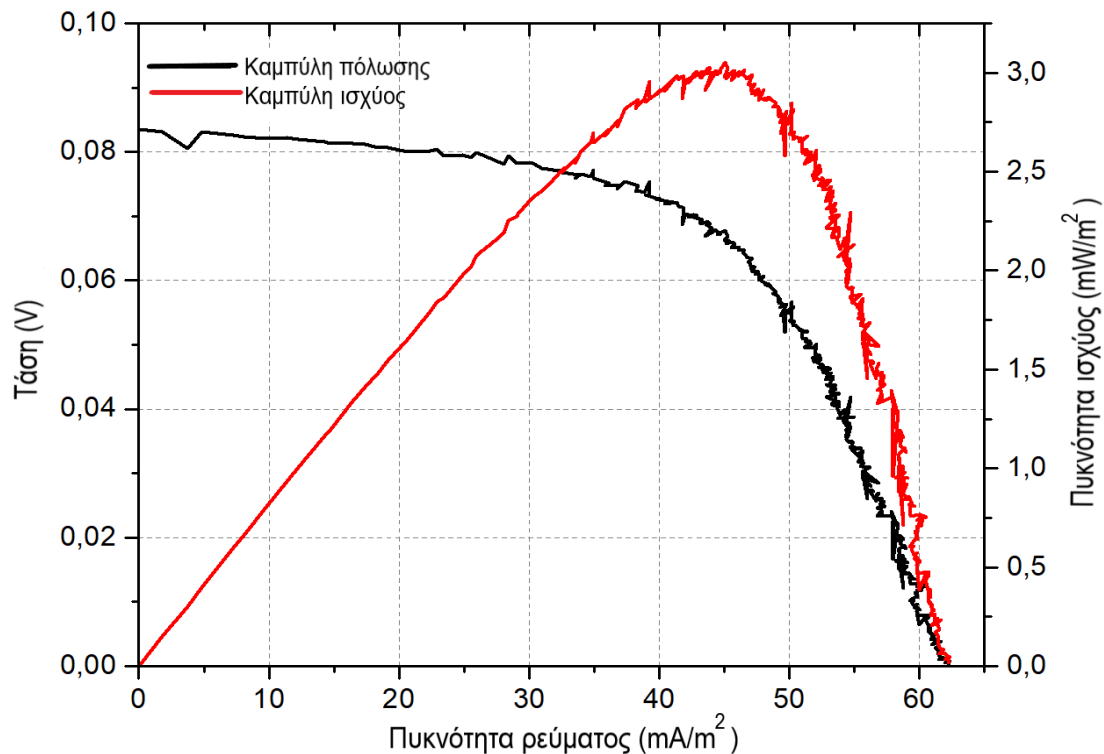
COD (mg/L) ± 4mg/L			pH (± 0,01)				Αγωγιμότητα (mS/cm) ± 0,1 mS/cm			
Αρχικό	Τελικό	Μείωση %	Άνοδος		Κάθοδος		Άνοδος		Κάθοδος	
			Αρχ.	Τελ.	Αρχ.	Τελ.	Αρχ.	Τελ.	Αρχ.	Τελ.
1027	267	74,0	7,38	7,46	6,76	6,85	6,1	6,5	15,1	18,8

Όσον αφορά το αποτέλεσμα των μετρήσεων *COD*, παρατηρείται μείωση 74 %. Το αποτέλεσμα αυτό είναι απόλυτα συνεπές με βάση τους [32], οι οποίοι με τροφοδοσία αποβλήτου βυρσοδεψίας υψηλότερου οργανικού φορτίου, παρόμοιες συνθήκες (θερμοκρασίας, pH & αγωγιμότητας) και παρόμοια διάταξη ΜΚΚ διπλού θαλάμου με υλικό ηλεκτροδίων από κόκκους γραφίτη και *PEM* τύπου *Nafion*, πέτυχαν 75 % μείωση στο *COD*. Σημειώνεται ότι το επίπεδο επεξεργασίας του αποβλήτου που αφορά στην κατανάλωση του οργανικού φορτίου εξαρτάται από την καταλληλότητα του θρεπτικού διαλύματος κατά τον εγκλιματισμό καθώς και από τη φύση του μικροβιακού πληθυσμού που αναπτύσσεται στο ανοδικό ηλεκτρόδιο (ένα είδος ή μικτή καλλιέργεια). Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις μείωσης του οργανικού φορτίου αποβλήτων βυρσοδεψίας σε ακόμη υψηλότερα ποσοστά (~ 90 %) για κύκλους επεξεργασίας μεγαλύτερης διάρκειας από ΜΚΚ που χρησιμοποιούν μικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών [33]. Επίσης, αναφέρεται ότι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων βυρσοδεψίας δύναται να διαφέρουν σημαντικά από βιομηχανία σε βιομηχανία.

Από τις μετρήσεις pH και αγωγιμότητας, παρατηρείται μία αξιοσημείωτη αύξηση της αγωγιμότητας στον καθοδικό θάλαμο, η οποία συνοδεύεται από μία μικρή αύξηση στο pH. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι, εκτός των πρωτονίων, και άλλα χημικά είδη με θετικό φορτίο που υφίστανται στο απόβλητο, πέρασαν διαμέσου της *PEM* στον καθοδικό θάλαμο, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την συγκέντρωση των κατιόντων. Η μικρή αύξηση του pH ενδεχομένως οφείλεται στην κατανάλωση των πρωτονίων μέσω της καθοδικής αντίδρασης σε συνδυασμό με την παρουσία θετικών χημικών ειδών που καταφθάνουν διαμέσου της μεμβράνης [34]. Σημειώνεται ότι, η μικρότερη τιμή αγωγιμότητας στο θάλαμο της ανόδου προκύπτει λόγω της αραιώσης του αποβλήτου με νερό μέχρι $COD\ 1027\ \frac{mg}{L}$.

- Καμπύλες πόλωσης & ισχύος

Μετά την παρέλευση 6 ωρών καταγραφής *OCV* πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις *LSV* για την λήψη της καμπύλης πόλωσης και ισχύος. Στην *Εικόνα 22* παρουσιάζονται σε κοινό διάγραμμα η καμπύλη πόλωσης και η καμπύλη ισχύος με τα αποτελέσματα να έχουν αναχθεί ως προς την επιφάνεια της *PEM*. Τα υπόψη αποτελέσματα παρουσιάζονται αριθμητικά στον *Πίνακα 3*.



Εικόνα 22. Διάγραμμα καμπύλης πόλωσης (μαύρο) και ισχύος (κόκκινο) μετά τις πρώτες 6 ώρες λειτουργίας της ΜΚΚ

Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται η απουσία απωλειών ενεργοποίησης, οι οποίες θα παρουσιάζονταν με απότομη πτώση της καμπύλης πόλωσης στην αρχή (περιοχή χαμηλών τιμών έντασης ρεύματος). Αντίθετα, παρατηρούνται απώλειες τάσης λόγω ωμικών αντιστάσεων, οι οποίες αντιστοιχούν στο σχεδόν γραμμικό τμήμα της καμπύλης (από την αρχή έως $\sim 35 \frac{mA}{m^2}$) και απώλειες λόγω μεταφοράς μάζας, οι οποίες αντιστοιχούν στο παραβολικό τμήμα της καμπύλης ($\sim 35 \frac{mA}{m^2}$ μέχρι το τέλος), όπου υφίσταται απότομη πτώση. Η απουσία απωλειών ενεργοποίησης υποδηλώνει ότι δεν καταναλώνεται ενέργεια για την έναρξη των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής στα ηλεκτρόδια και τη διασφάλιση της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα βακτηριακά κύτταρα στην επιφάνεια της ανόδου. Οι απώλειες τάσης λόγω ωμικών αντιστάσεων, που παρατηρούνται στο υπόψη διάγραμμα, είναι χαμηλές συγκριτικά με αυτές των φαινομένων μεταφοράς μάζας και οφείλονται στην εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας και κυρίως στην παρουσία της *PEM* που διαχωρίζει τα ηλεκτρόδια. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παραβολική καμπύλη ισχύος δεν είναι τόσο

συμμετρική αλλά κλίνει προς την πλευρά των υψηλότερων τιμών έντασης ρεύματος, γεγονός που καταδεικνύει χαμηλή εσωτερική αντίσταση. Στην περιοχή των υψηλότερων τιμών έντασης ρεύματος, όπου παρατηρείται απότομη πτώση της τάσης κυριαρχεί η πόλωση λόγω μεταφοράς μάζας. Αυτό οφείλεται στον ρυθμό με τον οποίο οι ενώσεις φτάνουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου, όπου συμβαίνουν οι αντιδράσεις [35]. Ειδικότερα, στην περίπτωση του ηλεκτροδίου της καθόδου, το οποίο έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, ο ρυθμός με τον οποίο τα αντιδρώντα συστατικά φτάνουν στην επιφάνειά του, εξαρτάται σημαντικά από την κίνηση των πρωτονίων (H^+) διαμέσου της PEM, καθώς και από τη διάχυση του O_2 που παρέχεται μέσω αερισμού. Για το λόγο αυτό, σε αρκετές περιπτώσεις MKK, η αντίδραση ORR αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την απόδοσή τους. Αυτό έχει οδηγήσει στη χρήση καταλυτών στο καθοδικό ηλεκτρόδιο προκειμένου να ενισχυθεί η αντίδραση ORR και παράλληλα να αυξηθεί η αποδιδόμενη ισχύς, μειώνοντας ή και εξαλείφοντας περιορισμούς που σχετίζονται με φαινόμενα μεταφοράς. Τόσο από το διάγραμμα, όσο και από τον κάτωθι πίνακα διαπιστώνεται ότι ο κύκλος επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την MKK με το απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο, χωρίς προσθήκη του μεταλλικού οξειδίου MnO_2 , χαρακτηρίζεται από αρκετά χαμηλή παραγωγή ισχύος και μικρές τιμές έντασης ρεύματος.

Πίνακας 3. Αριθμητική παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτροχημικών μετρήσεων LSV ως προς την επιφάνεια της PEM (2 cm^2) για τον κύκλο επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την MKK με το απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο

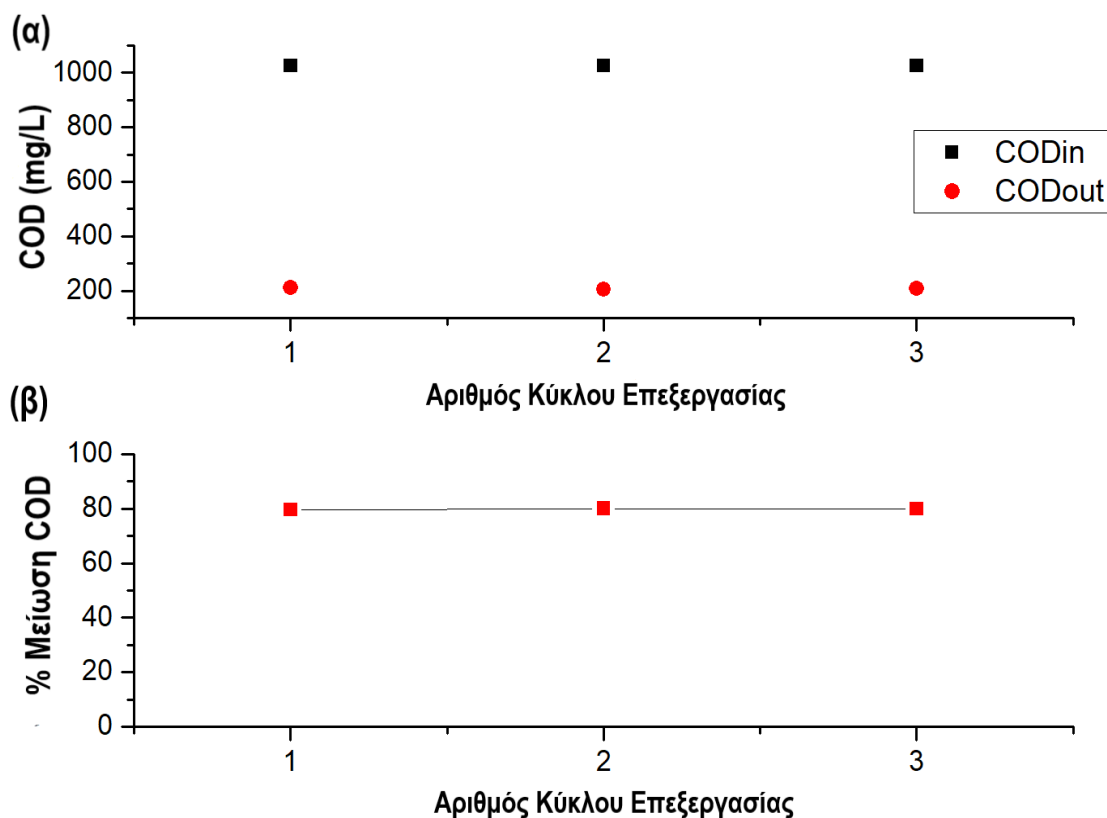
OCV (V)	Μέγιστη τιμή ρεύματος (mA)	Μέγιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος (mA/m^2)	Μέγιστη τιμή ισχύος εξόδου (mW)	Μέγιστη τιμή πυκνότητας ισχύος (mW/m^2)
0,084	0,0125	62,3	0,000611	3,1

4.3.2 Επεξεργασία με τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο

Μετά το πέρας του κύκλου επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με απλό ηλεκτρόδιο από τσόχα γραφίτη στην κάθοδο, ακολούθησαν 3 κύκλοι επεξεργασίας, χρονικής διάρκειας 5 ημερών, τοποθετώντας το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο. Όπως και στην περίπτωση της επεξεργασίας με απλό ηλεκτρόδιο, σε κάθε κύκλο, πραγματοποιήθηκε καταγραφή *OCV* τις πρώτες 6 ώρες λειτουργίας της ΜΚΚ, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις *LSV* για την λήψη τη καμπύλης πόλωσης και ισχύος και έπειτα το κύκλωμα έκλεισε με εξωτερική αντίσταση 100Ω για το υπόλοιπο του κύκλου λειτουργίας. Στο τέλος του κύκλου, λήφθηκαν τα φάσματα *EIS* για ολόκληρη την ΜΚΚ και για κάθε θάλαμο ξεχωριστά. Πριν την έναρξη και μετά το πέρας των κύκλων λήφθηκαν επίσης μετρήσεις *COD*, pH και αγωγιμότητας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται παρακάτω. Σημειώνεται ότι, τα αποτελέσματα που αφορούν στις μετρήσεις *EIS* παρουσιάζονται στην ενότητα «[Συγκριτικά Φάσματα Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης \(EIS\)](#)».

- Μετρήσεις *COD*, pH & αγωγιμότητας

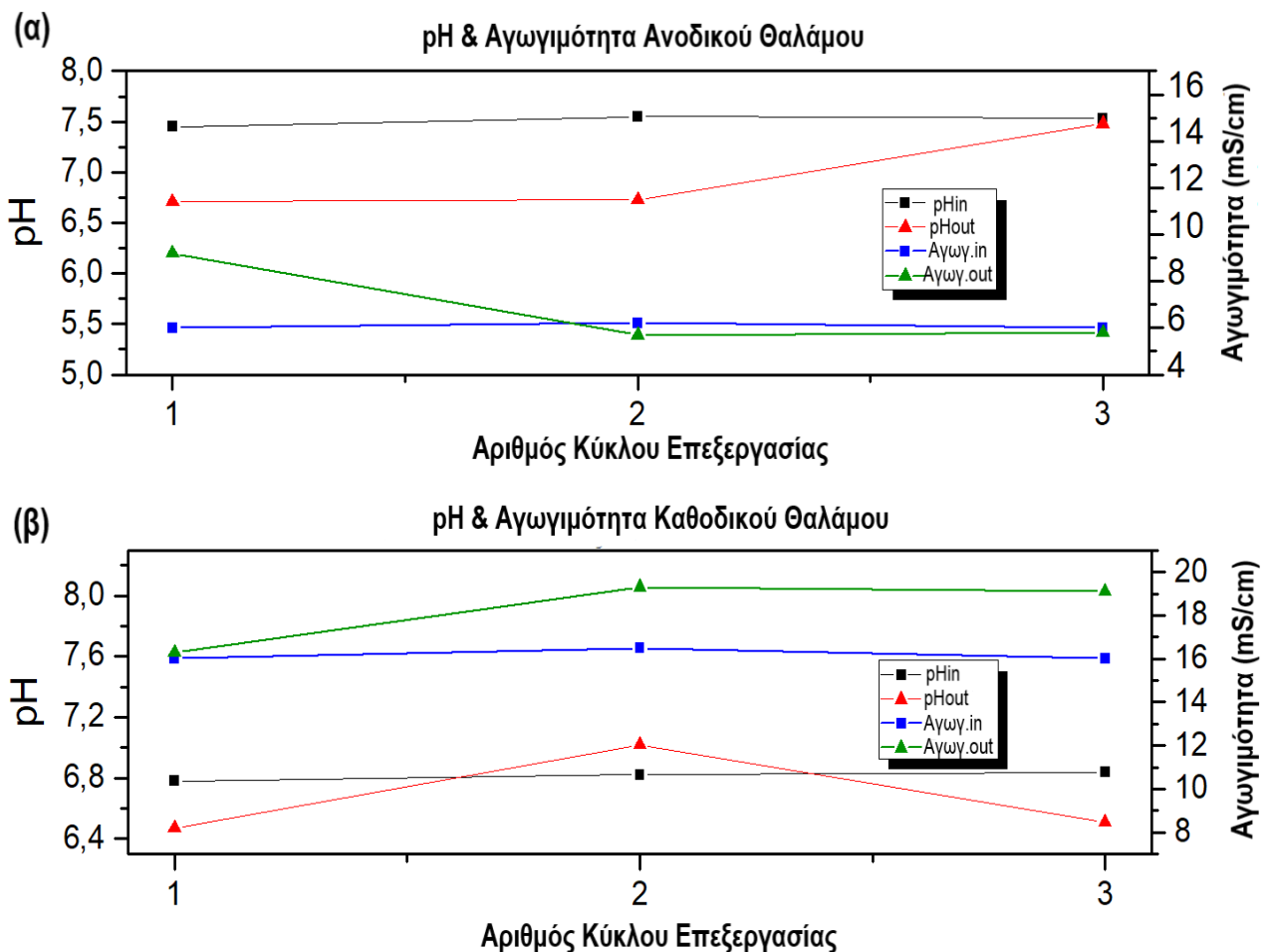
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται γραφικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων *COD* του υγρού αποβλήτου του ανοδικού θαλάμου πριν την έναρξη και μετά το πέρας κάθε κύκλου επεξεργασίας, καθώς και η % μείωση *COD* (Εικόνα 23). Τα υπόψη αποτελέσματα παρουσιάζονται αριθμητικά στον Πίνακα 4.



Εικόνα 23. Διάγραμμα μετρήσεων *COD* του υγρού αποβλήτου στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (α), Διάγραμμα % μείωσης *COD* του υγρού αποβλήτου στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (β)

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει μία σταθερή κατανάλωση του *COD*, της τάξης του 80%, και στους 3 κύκλους επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου. Παρατηρείται λοιπόν ότι, με την εναπόθεση του MnO_2 στο ηλεκτρόδιο καθόδου η κατανάλωση του *COD* αποδεικνύεται αρκετά ικανοποιητική, δεδομένου ότι το ποσοστό μείωσης είναι αυξημένο κατά 5% με βάση την πειραματική μελέτη των [32], που αναφέρθηκε [παραπάνω](#), στην περίπτωση του κύκλου επεξεργασίας με το απλό ηλεκτρόδιο καθόδου.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων pH και αγωγιμότητας σε κάθε θάλαμο της ΜΚΚ παρουσιάζονται γραφικά στα κάτωθι διαγράμματα (Εικόνα 24) και αριθμητικά στον Πίνακα 4.



Εικόνα 24. Διάγραμμα pH και αγωγιμότητας στον ανοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (α), Διάγραμμα pH και αγωγιμότητας στον καθοδικό θάλαμο της ΜΚΚ (β)

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα και από τα δεδομένα του Πίνακα 4, το pH στον καθοδικό θάλαμο παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις ($\leq 4,5\%$) και στους 3 κύκλους επεξεργασίας. Αντίθετα, το pH στον ανοδικό θάλαμο 1 και 2, παρουσιάζει μία αξιοσημείωτη πτώση ($\sim 10\%$) κατά τους κύκλους επεξεργασίας 1 και 2, η οποία πιθανότατα οφείλεται στο ότι ο ρυθμός με τον οποίο παράγονται πρωτόνια (H^+) κατά την οξείδωση της οργανικού φορτίου του αποβλήτου είναι μεγαλύτερος από

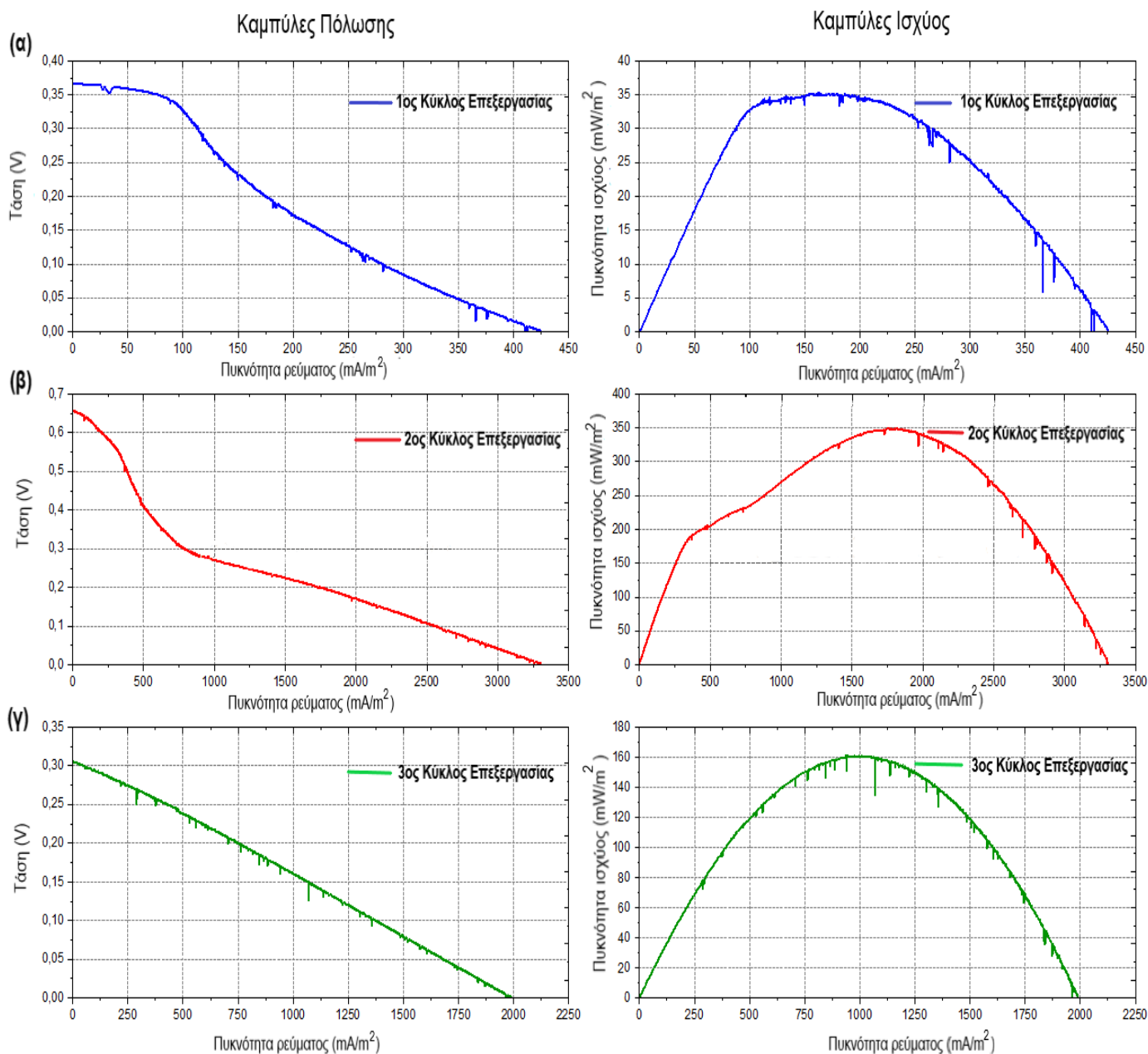
τον τον ρυθμό με τον οποίο τα πρωτόνια διέρχονται μέσω της *PEM* στον καθοδικό θάλαμο [29]. Ειδικότερα, η πτώση του pH στον ανοδικό θάλαμο, κατά τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας του αποβλήτου, δικαιολογεί και τη σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας στον υπόψη θάλαμο [30]. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η αγωγιμότητα στον καθοδικό θάλαμο, κατά τους κύκλους επεξεργασίας 2 και 3, παρουσιάζει αξιοσημείωτη αύξηση. Αυτό, όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση της επεξεργασίας του αποβλήτου με το απλό ηλεκτρόδιο στην κάθοδο, πιθανότατα οφείλεται στο ότι, εκτός των πρωτονίων, και άλλα χημικά είδη με θετικό φορτίο που υφίστανται στο απόβλητο, πέρασαν διαμέσου της *PEM* στον καθοδικό θάλαμο, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την συγκέντρωση των κατιόντων [34].

Πίνακας 4. Αριθμητική παρουσίαση μετρήσεων COD, pH & αγωγιμότητας των 3 κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου θυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο (Θερμοκρασία 20 - 30°C)

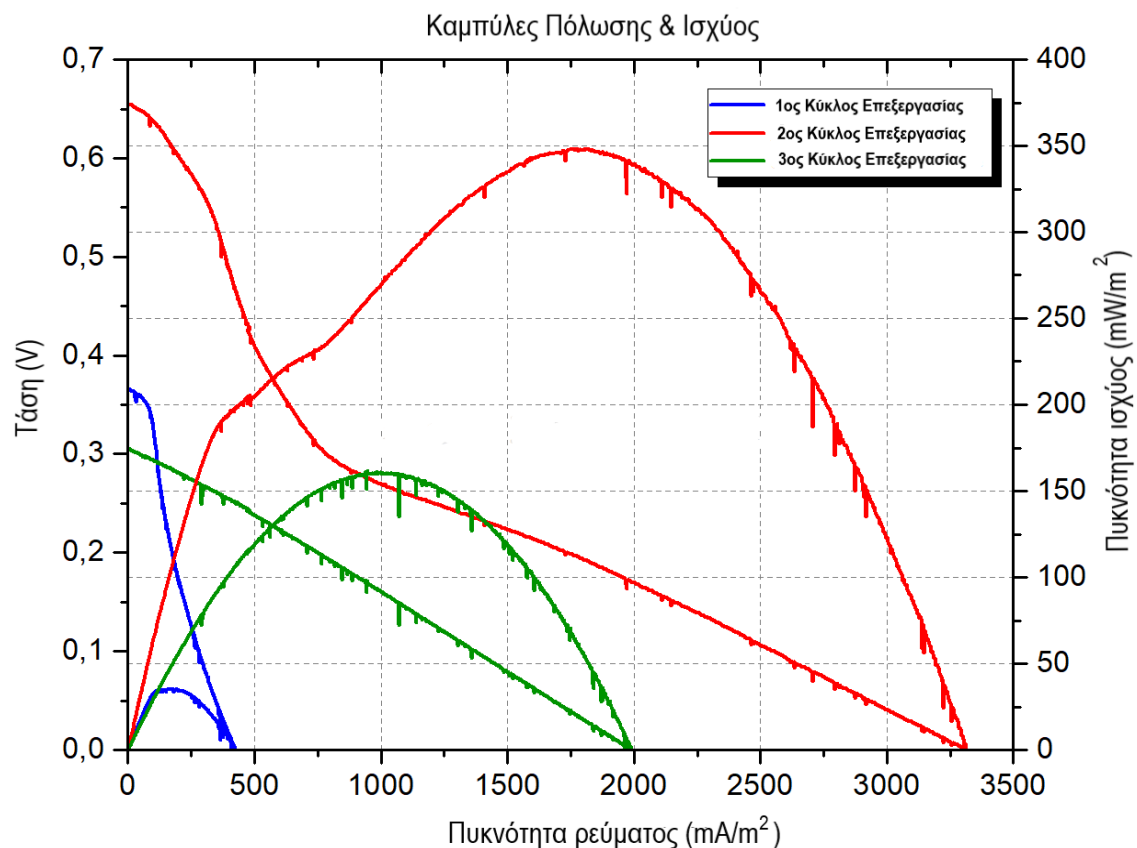
Αριθμός Κύκλου	COD (mg/L) ± 4mg/L			pH (± 0,01)				Αγωγιμότητα (mS/cm) ± 0,1 mS/cm			
	Αρχικό	Τελικό	Μείωση %	Άνοδος		Κάθοδος		Άνοδος		Κάθοδος	
				Αρχ.	Τελ.	Αρχ.	Τελ.	Αρχ.	Τελ.	Αρχ.	Τελ.
1	1027	210	79,6	7,45	6,71	6,78	6,47	6,0	9,2	16,0	16,3
2	1027	205	80,0	7,55	6,73	6,82	7,02	6,2	5,7	16,5	19,3
3	1027	207	79,8	7,53	7,48	6,84	6,51	6,0	5,8	16,0	19,1

- Καμπύλες πόλωσης & ισχύος

Στην *Εικόνα 25* παρουσιάζονται σε ξεχωριστά διαγράμματα οι καμπύλες πόλωσης και ισχύος για κάθε κύκλο επεξεργασίας του αποβλήτου και στην *Εικόνα 26* παρουσιάζονται συγκεντρωτικά σε κοινό διάγραμμα οι καμπύλες πόλωσης και ισχύος των 3 κύκλων. Τα υπόψη αποτελέσματα παρουσιάζονται αριθμητικά στον *Πίνακα 5*.



Εικόνα 25. Καμπύλες πόλωσης & ισχύος 1ου (α), 2ου (β) & 3ου (γ) κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου θυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο



Εικόνα 26. Συγκεντρωτική παρουσίαση σε κοινό διάγραμμα των καμπυλών πόλωσης & ισχύος των 3 κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο

Από την παρατήρηση της μορφής των καμπυλών πόλωσης των 3 κύκλων επεξεργασίας, τόσο στα ξεχωριστά διαγράμματα (Εικόνα 25) όσο και στο κοινό διάγραμμα (Εικόνα 26) διαπιστώνεται η απουσία απωλειών λόγω φαινομένων μεταφοράς μάζας, οι οποίες ήταν κυρίαρχες πριν την προσθήκη ηλεκτρο – καταλύτη MnO_2 στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Το MnO_2 ενισχύει την παρουσία του O_2 στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου συμβάλλοντας μ' αυτό τον τρόπο στην επιτάχυνση της αντίδρασης ORR . Αυτό αποτυπώνεται στη σημαντική αύξηση στην παραγωγή ισχύος και στις υψηλότερες τιμές έντασης ρεύματος, που επιτυγχάνονται από τον 1^ο κύκλο επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα, καθώς και τα δεδομένα του κάτωθι πίνακα. Στους κύκλους 1 και 2 παρατηρούμε ότι, εκτός των απωλειών λόγω ωμικών αντιστάσεων, παρατηρούνται επιπλέον απώλειες ενεργοποίησης στην περιοχή των χαμηλών εντάσεων ρεύματος. Οι απώλειες αυτές είναι αρκετά περιορισμένες στον 1^ο κύκλο επεξεργασίας, καθώς το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο δεν έχει τεθεί πλήρως σε κανονική λειτουργία, δεδομένου ότι τα αποτελέσματα LSV , λαμβάνονται αμέσως μετά τις 6 πρώτες λειτουργίες της ΜΚΚ. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι απώλειες λόγω ωμικών αντιστάσεων φαίνεται να είναι πιο σημαντικές σε σύγκριση με τους άλλους 2 κύκλους, όπου η κλίση στις καμπύλες πόλωσης είναι μικρότερη, όπως φαίνεται στο κοινό διάγραμμα

(Εικόνα 26). Λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας της τσόχας γραφίτη, το MnO_2 δείχνει να συμβάλλει στην εσωτερική αντίσταση της ΜΚΚ, χωρίς να έχει γίνει πλήρης εκμετάλλευση της ηλεκτρο-καταλυτικής του ικανότητας. Στον 2^ο κύκλο, η τάση ανοικτού κυκλώματος παρουσιάζει σημαντική αύξηση, ωστόσο υπάρχουν σημαντικές απώλειες ενεργοποίησης στην περιοχή των χαμηλών εντάσεων ρεύματος καταδεικνύοντας ότι καταναλώνεται ενέργεια για την έναρξη της αναγωγικής δράσης σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι απώλειες αυτές εξαλείφονται στον 3^ο κύκλο, όπου το ηλεκτρόδιο έχει σταθεροποιηθεί και οι απώλειες οφείλονται αποκλειστικά στην εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας. Η κλίση των καμπυλών πόλωσης των κύκλων 2 και 3 είναι παρόμοια, οπότε δεν υφίσταται σημαντική διαφορά στην εσωτερική αντίσταση των 2 κύκλων. Η σημαντική αύξηση στην παραγωγή ισχύος και στην ένταση ρεύματος που παρατηρείται κατά την επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψίας αποδεικνύουν την σημασία της προσθήκης του καταλύτη στο ηλεκτρόδιο καθόδου για την ενίσχυση της αντίδρασης ORR, η οποία αποτελεί γενικότερα σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα στην επίτευξη καλής απόδοσης από τις ΜΚΚ.

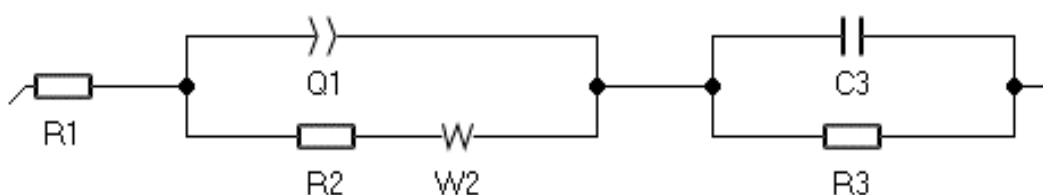
Πίνακας 5. Αριθμητική παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτροχημικών μετρήσεων LSV ως προς την επιφάνεια της PEM (2 cm^2) για τους 3 κύκλους επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο

Αριθμός κύκλου	OCV (V)	Μέγιστη τιμή ρεύματος (mA)	Μέγιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος (mA/m^2)	Μέγιστη τιμή ισχύος εξόδου (mW)	Μέγιστη τιμή πυκνότητας ισχύος (mW/m^2)
1	0,368	0,085	425,3	0,00708	35,4
2	0,656	0,664	3317,8	0,0699	349,5
3	0,308	0,398	1990,1	0,0324	161,9

4.3.3 Συγκριτικά Φάσματα Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS)

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης που λήφθηκαν μετά το πέρας των κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ, τόσο με το απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο όσο και με το τροποποιημένο. Η λήψη των φασμάτων αυτών πραγματοποιήθηκε με τον τρόπο που περιγράφηκε στην ενότητα [«Διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων ΜΚΚ»](#). Τα πειράματα EIS έλαβαν χώρα προκειμένου να πραγματοποιηθεί ένας συγκριτικός ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός της κυψελίδας, για τα 2 διαφορετικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν στην κάθοδο.

Από ηλεκτροχημικής άποψης, ο προσδιορισμός των εσωτερικών αντιστάσεων της ΜΚΚ, για τις 2 περιπτώσεις ηλεκτροδίων, μπορεί να πραγματοποιηθεί εφαρμόζοντας το κατάλληλο ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα, όπως αναφέρεται από τους [36, 37]. Στην περίπτωση των ΜΚΚ διπλού θαλάμου, το προτεινόμενο μοντέλο ισοδύναμου κυκλώματος, που παρουσιάζει την καλύτερη προσαρμογή στα φάσματα εμπέδησης παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα [38]. Η αντιστοίχιση των αντιστάσεων που παρουσιάζονται στο ισοδύναμο κύκλωμα με τις επιμέρους εσωτερικές αντιστάσεις της ΜΚΚ διπλού θαλάμου φαίνεται στον Πίνακα 6.



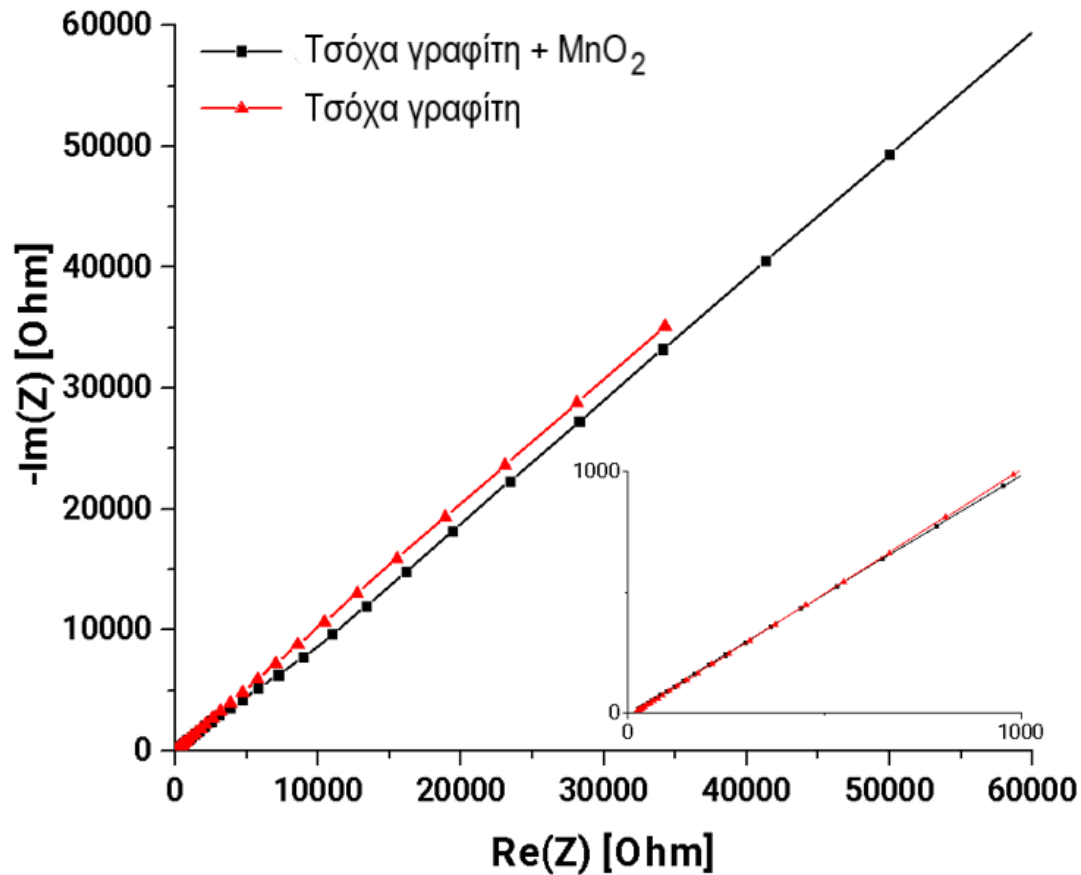
Εικόνα 27. Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ΜΚΚ διπλού θαλάμου

Πίνακας 6. Εσωτερικές αντιστάσεις ΜΚΚ διπλού θαλάμου

R1	Αντίσταση διαλύματος
R2	Αντίσταση ανοδικού ηλεκτροδίου
R3	Αντίσταση καθοδικού ηλεκτροδίου
W2	Αντίσταση Warburg (σε περίπτωση που στο φάσμα εμπέδησης εμφανίζεται καμπύλη με κλίση 45°)

Δεδομένου ότι μελετάται η συνεισφορά του ηλεκτροδίου καθόδου στην συνολική εσωτερική αντίσταση της ΜΚΚ, παρουσιάζονται σε κοινό διάγραμμα, υπό μορφή καμπυλών Nyquist, μόνο τα φάσματα εμπέδησης που λήφθηκαν στον θάλαμο καθόδου μετά το πέρας των κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου, τόσο με το απλό όσο και με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο (Εικόνα 28). Σ' αυτή την περίπτωση, η αντίσταση R1 αντιστοιχεί στην αντίσταση του διαλύματος, η αντίσταση R2 στην

αντίσταση του σύρματος ανοξειδωτού χάλυβα, που χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο για τη λήψη των φασμάτων, και η αντίσταση R_3 αντιστοιχεί στην αντίσταση του καθοδικού ηλεκτροδίου. Οι τιμές που προέκυψαν για τις υπόψη αντιστάσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.



Εικόνα 28. Συγκριτικό διάγραμμα Nyquist φασμάτων εμπέδησης του καθοδικού θαλάμου της ΜΚΚ, για διαμόρφωση με απλό και με τροποποιημένο ηλεκτρόδιο

Πίνακας 7. Τιμές εσωτερικών αντιστάσεων ΜΚΚ, για διαμόρφωση με απλό και με τροποποιημένο ηλεκτρόδιο καθόδου

Διαμόρφωση κυψελίδας (με βάση το ηλεκτρόδιο καθόδου)	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)
Τσόχα γραφίτη	10,15	0,98	130,46
Τσόχα γραφίτη + MnO_2	11,98	0,94	1,43

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα, όσον αφορά την αντίσταση του διαλύματος, $R1$, είναι προφανές ότι, και στις δύο περιπτώσεις, είναι πρακτικά σταθερή, κοντά στην τιμή των 10Ω . Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση της αντίστασης $R2$. Συνεπώς, η προσθήκη του καταλύτη MnO_2 στο ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη φαίνεται να έχει αμελητέα επίδραση στις προηγούμενες επιμέρους αντιστάσεις της κυψελίδας. Ωστόσο, στην περίπτωση της αντίστασης $R3$, η τιμή της, για το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, είναι σημαντικά χαμηλότερη, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία του MnO_2 συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση της συνολικής καθοδικής αντίστασης βελτιώνοντας παράλληλα την ηλεκτρική απόδοση της ΜΚΚ.

4.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων *LSV* που πραγματοποιήθηκαν κατά την επεξεργασία του αποβλήτου βυρσοδεψίας από την ΜΚΚ, γίνεται ξεκάθαρη η σημαντική αύξηση στην παραγόμενη ισχύ καθώς και στην ένταση του ρεύματος που επιτεύχθηκαν μετά την προσθήκη του τροποποιημένου ηλεκτροδίου στην κάθοδο. Συγκεκριμένα, με βάση τα δεδομένα των Πινάκων 3 και 5, από τον 1^ο κύκλο επεξεργασίας με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη αύξηση στην μέγιστη πυκνότητα ισχύος που μπορεί να αποδώσει η ΜΚΚ ($35,4 \frac{mW}{m^2}$), η οποία είναι περίπου 11 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για τον κύκλο επεξεργασίας με το απλό ηλεκτρόδιο στην κάθοδο ($3,1 \frac{mW}{m^2}$). Στον 2^ο κύκλο, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ($349,5 \frac{mW}{m^2}$) είναι περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή του 1^{ου} κύκλου και κατά συνέπεια περίπου 100 φορές μεγαλύτερη από αυτή στην περίπτωση του κύκλου επεξεργασίας με το απλό ηλεκτρόδιο. Ωστόσο, θεωρείται ότι η περισσότερο αντιπροσωπευτική, μέγιστη πυκνότητα ισχύος που μπορεί να επιτευχθεί από την ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, αντιστοιχεί σ' αυτή του 3^{ου} κύκλου, όπου η λειτουργία του ηλεκτροδίου έχει σταθεροποιηθεί και η επιφάνεια του τροποποιημένου ηλεκτροδίου ήταν στο μέγιστο βαθμό κορεσμένη με το υλικό της καθόδου. Σ' αυτή την περίπτωση, η παραγόμενη μέγιστη πυκνότητα ισχύος από την ΜΚΚ είναι $161,9 \frac{mW}{m^2}$, η οποία ήταν περίπου 52 φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή της ΜΚΚ με το απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη. Αντίστοιχα, συγκρίνοντας τη μέγιστη πυκνότητα έντασης ρεύματος που μπορεί να επιτευχθεί από τη ΜΚΚ, κατά τον κύκλο επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας με το απλό ηλεκτρόδιο καθόδου ($62,3 \frac{mA}{m^2}$), με αυτή, κατά τον 3^ο κύκλο επεξεργασίας με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο ($1990,1 \frac{mA}{m^2}$), διαπιστώνεται ότι η τελευταία είναι περίπου 32 φορές μεγαλύτερη. Με βάση τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτή η σημασία της παρουσίας του ηλεκτρο – καταλύτη MnO_2 στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου τσόχας γραφίτη στην κάθοδο. Η παρουσία του MnO_2 ενίσχυσε σημαντικά την αντίδραση *ORR*, η οποία ήταν σημαντικός περιοριστικός παράγοντας για την απόδοση της ΜΚΚ. Συγκεκριμένα, η εναπόθεση καταλύτη στην επιφάνεια της τσόχας γραφίτη εξάλειψε τις απώλειες λόγω μεταφοράς μάζας, που παρατηρούνταν αρχικά και σχετιζόνταν περισσότερο με τη διάχυση του οξυγόνου, καθώς ενισχύθηκαν οι κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για την αναγωγή του οξυγόνου. Αυτό αποδίδεται στη διάταξη των τροχιακών του Mn , όπως έχει αναφερθεί και βιβλιογραφικά [39, 40]. Το MnO_2 , λόγω του χαμηλού κόστους και της μεγάλης αποτελεσματικότητάς στην αναγωγή του οξυγόνου αποτελεί μία πολύ καλή εναλλακτική λύση της πλατίνας (*Pt*), η οποία θεωρείται ιδανικός καταλύτης *ORR*, ωστόσο το κόστος της είναι υψηλό.

Πέραν της ενίσχυσης της αντίδρασης *ORR*, η παρουσία του MnO_2 , βάσει των φασμάτων *EIS*, οδήγησε στη σημαντική μείωση της επιμέρους αντίστασης του ηλεκτροδίου στον καθοδικό θάλαμο της ΜΚΚ, σε σχέση με την τσόχα γραφίτη

(Πίνακας 7), μειώνοντας μ' αυτόν τον τρόπο τις απώλειες ενέργειας και συμβάλλοντας στην ενίσχυση της απόδοσης.

Ακόμη, από τα αποτελέσματα των μετρήσεων *COD*, τόσο στην περίπτωση της επεξεργασίας του αποβλήτου βυρσοδεψίας με το απλό ηλεκτρόδιο της τσόχας γραφίτη στην κάθοδο της ΜΚΚ, όσο και στην περίπτωση με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, το ποσοστό μείωσης (74% και 80% αντίστοιχα) κρίνεται αρκετά ικανοποιητικό.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η παρουσία του καταλύτη MnO_2 στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου συμβάλλει στο να επιτυγχάνεται ο διπλός στόχος της λειτουργίας της ΜΚΚ, καθώς ενισχύει την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ενώ παράλληλα διατηρείται υψηλό ποσοστό βιο-αποδόμησης του οργανικού φορτίου του αποβλήτου.

5. Συμπεράσματα

Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα, σε παγκόσμιο επίπεδο, επικεντρώνεται όλο και περισσότερο στην εύρεση τεχνολογιών εναλλακτικής παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, λόγω και της συνεχώς αυξανόμενης ανησυχίας για την κλιματική αλλαγή. Οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη «πράσινη» τεχνολογία στον κλάδο της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, η οποία έχει κεντρίσει το ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς εξετάζεται ως ένας πιθανός τρόπος, ώστε να περιοριστεί η υπερβολική εξάρτηση από την ηλεκτρική ενέργεια, που βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, περιορισμοί που σχετίζονται με τη χαμηλή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και το υψηλό κόστος των υλικών (ηλεκτρόδια, καταλύτες, *PEM*) δεν επιτρέπουν την πρόοδο της ανάπτυξης των ΜΚΚ και την κλιμάκωση τους σε βιομηχανικά επίπεδα. Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύθηκε τη χρήση οικονομικών υλικών ηλεκτροδίων, όπως η τσόχα γραφίτη, σε ΜΚΚ διπλού θαλάμου με *PEM*, την τροποποίηση του ηλεκτροδίου καθόδου με προσθήκη καταλύτη MnO_2 και την αξιολόγηση των ηλεκτροδίων με βάση την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και το ποσοστό βιο-αποδόμησης του οργανικού φορτίου υγρού αποβλήτου.

Το κατασκευαστικό μέρος της εργασίας αφορούσε την προσθήκη MnO_2 σε φύλλο τσόχας γραφίτη τετραγωνικών διαστάσεων, $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$ και πάχους $3,4 \text{ mm}$, το οποίο θα χρησιμοποιούταν ως ηλεκτρόδιο καθόδου. Η προσθήκη του MnO_2 πραγματοποιήθηκε με ηλεκτροχημική εναπόθεση στο ηλεκτρόδιο καθόδου και είχε ως στόχο τη βελτίωση της ηλεκτρικής απόδοσης της ΜΚΚ, δεδομένου ότι το υπόψη οξειδίο λειτουργεί ως καταλύτης για την καθοδική αντίδραση *ORR*, η οποία αποτελεί, μαζί με την *PEM*, περιοριστικούς παράγοντες για την απόδοση μίας κυψελίδας. Η παρουσία του MnO_2 στο τελικό τροποποιημένο ηλεκτρόδιο εξακριβώθηκε με αναλύσεις περίθλασης ακτίνων *X*, ενώ η τελική μάζα καταλύτη που αποτέθηκε υπολογίστηκε στα $0,3659 \text{ g}$.

Ο εγκλιματισμός της κυψελίδας πραγματοποιήθηκε σε 11 κύκλους, διάρκειας 10 ημερών ο καθένας, χρησιμοποιώντας απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, και διάλυμα γλυκόζης, αρχικής συγκέντρωσης $\sim 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, ως οργανικό υπόστρωμα στον ανοδικό θάλαμο. Στο υπόψη στάδιο, τόσο στον ανοδικό όσο και στον καθοδικό θάλαμο χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα, με $pH = 7$, προκειμένου να δημιουργηθούν ιδανικές συνθήκες για την ανάπτυξη του βακτηρίου *E.Coli* στην επιφάνεια της ανόδου και να εξασφαλισθεί επαρκής αγωγιμότητα στην κυψελίδα. Το σταθερό ποσοστό μείωσης του *COD* ($\sim 79\%$) που παρατηρήθηκε κατά τους κύκλους 10 και 11 σηματοδότησε την πλήρη ανάπτυξη του βιοφίλμ και το πέρας του σταδίου εγκλιματισμού. Η αύξηση των τιμών αγωγιμότητας που σημειώθηκε κατά το πέρας των τελευταίων κύκλων εγκλιματισμού σε συνδυασμό με την πτώση του *pH* στον καθοδικό θάλαμο οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτονίων, υποδηλώνοντας το χαμηλό ρυθμό της καθοδικής αντίδρασης (*ORR*).

Μετά το πέρας του σταδίου εγκλιματισμού ακολούθησε 1 κύκλος επεξεργασίας υγρού αποβλήτου βυρσοδεψίας, αρχικής συγκέντρωσης $1027 \frac{mg}{L}$, χρησιμοποιώντας απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο της ΜΚΚ και έπειτα 3 κύκλοι επεξεργασίας με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο. Ο κύκλος επεξεργασίας με το απλό ηλεκτρόδιο διήρκεσε περίπου 80 ώρες, λόγω διακοπής ρεύματος στο χώρο του εργαστηρίου, ενώ οι κύκλοι επεξεργασίας με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο είχαν χρονική διάρκεια 5 μέρες ο καθένας. Για την αξιολόγηση της ηλεκτρικής απόδοσης της ΜΚΚ, για τις 2 περιπτώσεις ηλεκτροδίου καθόδου, πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη, για κάθε κύκλο επεξεργασίας. Οι μετρήσεις αυτές αφορούσαν την καταγραφή τάσης ανοικτού κυκλώματος (*OCV*) για τις πρώτες 6 ώρες λειτουργίας, στη συνέχεια τη λήψη καμπυλών πόλωσης και ισχύος (*LSV*) και τη λήψη φασμάτων ηλεκτροχημικής εμπέδησης (*EIS*) στο πέρας του κύκλου. Από το χρονικό σημείο της λήψης των μετρήσεων *LSV* μέχρι το πέρας του κάθε κύκλου επεξεργασίας το κύκλωμα έκλεινε με εξωτερική αντίσταση 100Ω . Η αξιολόγηση της ΜΚΚ όσον αφορά την βιο-αποδόμηση του οργανικού φορτίου του υγρού αποβλήτου πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας μετρήσεις *COD* στο περιεχόμενο του ανοδικού θαλάμου μετά το πέρας κάθε κύκλου.

Από τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων *LSV* κατά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου, διαπιστώθηκε μία αξιοσημείωτη αύξηση στην περίπτωση λειτουργίας της ΜΚΚ με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο στην κάθοδο, τόσο στη μέγιστη παραγόμενη πυκνότητα ηλεκτρικής ισχύος όσο και στη μέγιστη πυκνότητα έντασης. Θεωρώντας ότι κατά τον 3^ο κύκλο επεξεργασίας με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, η λειτουργία του ηλεκτροδίου έχει σταθεροποιηθεί και η επιφάνειά του ήταν στο μέγιστο βαθμό κορεσμένη με το υλικό της καθόδου, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος και η μέγιστη πυκνότητα έντασης που επιτεύχθηκε σ' αυτή την περίπτωση, ήταν $161,9 \frac{mW}{m^2}$ και $1990,1 \frac{mA}{m^2}$ αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές που επιτεύχθηκαν στην περίπτωση του κύκλου επεξεργασίας του αποβλήτου από την ΜΚΚ με το απλό ηλεκτρόδιο στην κάθοδο ήταν $3,1 \frac{mW}{m^2}$ και $62,3 \frac{mA}{m^2}$. Όσον αφορά την μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι κατά 52 φορές αυξημένη στην περίπτωση του ηλεκτροδίου που είχε εναποτεθεί ο καταλύτης MnO_2 και η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος είναι αυξημένη κατά 32 φορές. Η σημαντική αυτή αύξηση, όπως προκύπτει και από τη μορφή των καμπυλών πόλωσης, οφείλεται στην παρουσία του ηλεκτρο-καταλύτη MnO_2 στο ηλεκτρόδιο της καθόδου που οδήγησε στην εξάλειψη των φαινομένων μεταφοράς μάζας, τα οποία σχετίζονται με τη διάχυση του O_2 και ήταν κυρίαρχα στην περίπτωση της λειτουργίας της κυψελίδας με το απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο. Το γεγονός αυτό οδήγησε στη βελτίωση του ρυθμού της αντίδρασης *ORR*, η οποία, όπως αναφέρθηκε, περιόριζε την απόδοση της κυψελίδας. Η αποτελεσματικότητα του MnO_2 στην αναγωγή του οξυγόνου, σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος καθιστά το υπόψη οξείδιο μία πολύ καλή επιλογή καταλύτη.

Πέραν όμως της συνεισφοράς του MnO_2 στην βελτίωση της αντίδρασης *ORR*, τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων *EIS* στον καθοδικό θάλαμο έδειξαν ότι η παρουσία του υπόψη οξειδίου στην επιφάνεια της τσόχας γραφίτη οδήγησε στη σημαντική μείωση της καθοδικής αντίστασης. Συγκεκριμένα, η αντίσταση του καθοδικού ηλεκτροδίου από 130,46 Ω μειώθηκε στα 1,43 Ω . Το γεγονός αυτό οδηγεί στην μείωση των απωλειών ενέργειας με ταυτόχρονη βελτίωση της απόδοσης της κυψελίδας.

Τέλος, από τα αποτελέσματα των μετρήσεων *COD*, διαπιστώθηκε ότι και στις δύο περιπτώσεις λειτουργίας της ΜΚΚ, τόσο με το απλό ηλεκτρόδιο τσόχας γραφίτη στην κάθοδο, όσο και με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, το ποσοστό μείωσης του οργανικού φορτίου του αποβλήτου βυρσοδεψίας (74% και 80% αντίστοιχα) θεωρείται αρκετά ικανοποιητικό βιβλιογραφικά.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Asthana, A. Kumar and B. Sharma, "Wastewater Treatment," in *Principles and Applications of Environmental Biotechnology for a Sustainable Future*, Agra, Publications Springer Science, 2017, pp. 173-232.
- [2] Γ. Λυμπεράτος και Δ. Βαγενάς, Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα, 2019, pp. 15-287.
- [3] Britannica, T. Information Architects of Encyclopaedia, "Wastewater Treatment," 2022. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/facts/wastewater-treatment>. [Accessed 11 Feb 2022].
- [4] Y. J. Chan, M. F. Chong, C. L. Law και D. Hassell, «A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater,» *Chemical Engineering Journal*, pp. 1-18, 2009.
- [5] J. W. M. L. Rivière, "Microbial Ecology of Liquid Waste Treatment," in *Advances in Microbial Ecology*, vol. I, New York, Publications Springer, Boston, MA, 1977, pp. 215-216.
- [6] E. Gašpariková, Š. Kapusta, I. Bodík, J. Derco και K. Kratochvíl, «Evaluation of Anaerobic-Aerobic Wastewater Treatment Plant Operations,» *Polish Journal of Environmental Studies*, τόμ. 14, pp. 29-34, 2005.
- [7] Tetra Tech Corporation, "Biological Treatment Processes," in *Emerging Technologies for Wastewater Treatment and In-Plant Wet Weather Management*, Virginia, Environmental Protection Agency, 2013, pp. 3-1 - 3-46.
- [8] "5220 Chemical Demand Oxygen (COD)," in *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, 23th ed., 2018.
- [9] C. Abourached, M. J. English και H. Liu, «Wastewater Treatment by Microbial Fuel Cell (MFC) Prior Irrigation Water Reuse,» *Cleaner Production*, τόμ. 137, pp. 144-149, 2016.
- [10] N. M. Duțeanu, M. M. Ghangrekar, B. Erable και K. Scott, «Microbial Fuel Cells – An Option for Wastewater Treatment,» *Environmental Engineering and Management Journal*, τόμ. 9, αρ. 8, pp. 1069-1087, 2010.
- [11] V. Yousefi, D. Mohebbi-Kalhari και A. Samimi, «Ceramic-based microbial fuel cells (MFCs): A review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, τόμ. 42, αρ. 3, pp. 1672-1690, 2017.
- [12] D. Sanchez-Herrera, D. Pacheco-Catalan, R. Valdez-Ojeda, B. Canto-Canche, X. Dominguez-Benetton, J. Domínguez-Maldonado και L. Alzate-Gaviria, «Characterization of Anode and Anolyte Community Growth and the Impact of Impedance in a Microbial Fuel Cell,» *BMC Biotechnology*, τόμ. 14, 2014.

- [13] Y. Cao, H. Mu, W. Liu, R. Zhang, J. Guo, M. Xian and H. Liu, "Electricigens in the Anode of Microbial Fuel Cells: Pure Cultures versus Mixed Communities," *Microbial Cell Factories*, pp. 1-14, 2019.
- [14] Y. Guo, J. Wang, S. Shinde, X. Wang, Y. Li, Y. Dai, J. Ren, P. Zhang και X. Liu, «Simultaneous Wastewater Treatment and Energy Harvesting in Microbial Fuel Cells: An Update on the Biocatalysts,» *RSC Advances*, τόμ. 10, αρ. 43, pp. 25874-25887, 2020.
- [15] A. Pietrelli, "Microbial Fuel Cell," in *Electrical Valorization of MFC : Application to monitoring*, Rome, 2019, pp. 17-52.
- [16] N. Degrenne, "Power Management for Microbial Fuel Cells," 2012. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-double-chamber-a-and-single-chamber-b-MFC_fig4_280791977. [Accessed 8 March 2022].
- [17] N. Saravanan και M. Karthikeyan, «Study of Single Chamber & Double Chamber Efficiency & Losses of Wastewater Treatment,» *International Research Journal of Engineering and Technology*, τόμ. 5, αρ. 3, pp. 1225-1230, 2018.
- [18] N. Uria, I. Ferrera και J. Mas, «Electrochemical performance and microbial community profiles in microbial fuel cells in relation to electron transfer mechanisms,» *BMC Microbiology*, pp. 1-12, 2017.
- [19] A. Nawaz, A. Hafeez, S. Z. Abbas, I. u. Haq, H. Mukhtar και M. Rafatullah, «A state of the art review on electron transfer mechanisms, characteristics, applications and recent advancements in microbial fuel cells technology,» *Green Chemistry Letters and Reviews*, τόμ. 13, αρ. 4, pp. 365-381, 2020.
- [20] R. H. Mahmoud, O. M. Goma και R. Y. A. Hassan, «Bio-electrochemical frameworks governing microbial fuel cell performance: technical bottlenecks and proposed solutions,» *RSC Advances*, τόμ. 12, pp. 5749-5764, 2022.
- [21] J. Li, W. Yang, B. Zhang, D. Ye, X. Zhu and Q. Liao, "Electricity from Microbial Fuel Cells," in *Bioreactors for Microbial Biomass and Energy Conversion Electrochemical Systems*, Springer, Singapore, 2018, pp. 391-433.
- [22] L. Rathinavel, D. Jothinathan, V. Sivasankar, P. Agastian and P. Mylsamy, "Algal Microbial Fuel Cells—Nature's Perpetual Energy Resource," in *Microbial Fuel Cell Technology for Bioelectricity*, Springer, Cham, 2018, pp. 81-116.
- [23] G. Bhargavi, V. Venu και S. Renganathan, «Microbial Fuel Cells: Recent Developments in Design and Materials,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, τόμ. 330, pp. 1-16, 2018.
- [24] B. M. Gnanamangai, R. Mohanraj, C. Santhiya, P. J. Robinson, G. Poulomi, K. Ramesh, P. Ponmurugan, R. Gopalakrishnan and S. Das, "Microbial Fuel Cells (MFC) and Its Prospects on Bioelectricity Potential," in *Status and Future Challenges for Non-conventional Energy Sources*, vol. 2, Springer, Singapore, 2022, pp. 157-176.

- [25] M. Aghababaie, M. Farhadian, A. Jeihanipour and D. Biria, "Effective factors on the performance of microbial fuel cells in wastewater treatment – a review," *Environmental Technology Reviews*, pp. 1-19, 2015.
- [26] S. Gadkari, J.-M. Fontmorin, E. Yu και J. Sadhukhan, «Influence of temperature and other system parameters on microbial fuel cell,» *Chemical Engineering Journal*, τόμ. 388, 2020.
- [27] M. D. Khan, N. Khan, S. Sultana, R. Joshi, S. Ahmed, E. Yu, K. Scott, A. Ahmad and M. Z. Khan, "Bioelectrochemical conversion of waste to energy using microbial fuel cell technology," *Process Biochemistry*, pp. 141-158, 2017.
- [28] E. O. Köroğlu, H. C. Yörüklü, A. Demir and B. Ozkaya, "Scale-Up and Commercialization Issues of the MFCs: Challenges and Implications," in *Microbial Electrochemical Technology*, Elsevier, 2018, pp. 565-580.
- [29] G. S. Jadhav, Y. D. Jagtap and M. M. Ghangrekar, "Dual-Chambered Membrane Microbial Fuel Cell: Limitation On Potential Difference," *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, vol. 2, no. 4, pp. 1638-1643, 2013.
- [30] N. Khan, M. Y. Ansari, A. Ahmad, D. M. Khan, Z. M. Khan and Y. M. Ansari, "Bio-electrodegradation of 2,4,6-Trichlorophenol by mixed microbial culture in dual chambered microbial fuel cells," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 127, no. 3, pp. 353-359, 2019.
- [31] B. H. Kim, H. S. Park, H. J. Kim, G. T. Kim, I. S. Chang, J. Lee and N. T. Phung, "Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 63, p. 672–681, 2004.
- [32] M. Naveenkumar, K. Senthilkumar, V. Sampathkumar, S. Anandakumar and B. Thazeem, "Bio-energy generation and treatment of tannery effluent using microbial fuel cel," *Chemosphere*, vol. 287, pp. 1-8, 2022.
- [33] A. S. Mathuriya, "Enhanced Tannery Wastewater Treatment and Electricity Generation in Microbial Fuel Cell by Bacterial Strain Isolated from Tannery Waste," *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 13, no. 12, pp. 2945-2954, 2014.
- [34] R. A. Rozendal, H. V. M. Hamelers and C. J. N. Buisman, "Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 5206-5211, 2006.
- [35] F. A. Viva, "Platinum-based cathode catalyst systems for direct methanol fuel cells," in *Direct Methanol Fuel Cell Technology*, 2020, pp. 257-287.
- [36] A. K. Manohar, O. Bretschger, K. H. Neelson και F. Mansfeld, «The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell,» *Bioelectrochemistry*, τόμ. 72, αρ. 2, pp. 149-154, 2008.

- [37] D.Hidalgo, A.Sacco, S.Hernández και T.Tommasi, «Electrochemical and impedance characterization of Microbial Fuel Cells based on 2D and 3D anodic electrodes working with seawater microorganisms under continuous operation,» *Bioresource Technology*, τόμ. 195, pp. 139-146, 2015.
- [38] N. Sekar and R. P. Ramasamy, "Electrochemical impedance spectroscopy for microbial fuel cell characterization," *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, pp. 1-14, 2013.
- [39] D. C. Grills, J. A. Farrington, B. H. Layne, S. V. Lymer, B. A. Mello, J. M. Preses and J. F. Wishart, "Mechanism of the Formation of a Mn-Based CO₂ Reduction Catalyst Revealed by Pulse Radiolysis with Time-Resolved Infrared Detection," *American Chemical Society*, pp. 5563-5566, 2014.
- [40] H. Radinger, P. Connor, R. Stark, W. Jaegermann και B. Kaiser, «Manganese Oxide as an Inorganic Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction Studied by X-Ray Photoelectron and Operando Raman Spectroscopy,» *ChemCatChem*, τόμ. 13, αρ. 4, pp. 1175-1185, 2021.