



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Αξιολόγηση ηλεκτροδίων ανόδου στην παραγωγή ενέργειας και αξιοποίηση αποβλήτου μέσω μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου μονού θαλάμου (Evaluation of anode electrodes in energy production and waste utilization through single chamber microbial fuel cell).**

Κρητικού Ιωάννα

AM: ch15505

Επιβλέπων: Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Αξιολόγηση ηλεκτροδίων ανόδου στην παραγωγή ενέργειας και αξιοποίηση αποβλήτου μέσω μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου μονού θαλάμου  
(Evaluation of ceramic electrodes in energy production and waste utilization through single chamber microbial fuel cell).**

Κρητικού Ιωάννα

AM: ch15505

### Εξεταστική επιτροπή:

Αργυρούσης Χρήστος Καθηγητής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.,  
Καραντώνης Αντώνης Αναπληρωτής Καθηγητής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.,  
Παπαδόπουλος Γεώργιος Αναπληρωτής Καθηγητής Χημικών Μηχανικών  
Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2022

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή και υπεύθυνο του εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών Δρ. Χρήστο Αργυρούση για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου και τη βοήθειά του. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Παύλο Πανδή για τις συμβουλές, το χρόνο, τη συνεργασία και τη βοήθεια που μου προσέφερε. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη διπλωματική φοιτήτρια Ευγενία Κόνταρη από το εργαστήριο βιοτεχνολογίας που μας προμήθευε την καλλιέργεια του μικροοργανισμού καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής μελέτης. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους διδακτορικούς, μεταπτυχιακούς και διπλωματικούς συναδέλφους για την ομαλή συνεργασία στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το οικογενειακό και φιλικό μου περιβάλλον για την υπομονή τους όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Η εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2021 – Σεπτέμβριος 2022.

Ευχαριστώ πολύ. Καλή ανάγνωση!

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συγκεκριμένη εργασία αφορά τη μελέτη των μικροβιακών κελιών καυσίμου (Microbial Fuel Cells). Σκοπός ήταν η μελέτη διάφορων υλικών, οικονομικών και διαθέσιμων στην αγορά, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια ανόδου, ελέγχοντας την αποδοτικότητα του κελιού πρωτίστως ως προς την αποδόμηση της οργανικής ύλης και δευτερευόντως ως προς την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Αρχικά μελετήθηκε σε τέσσερεις και τρεις ανεξάρτητους κύκλους εγκλιματισμού ηλεκτρόδιο ανόδου από carbon felt. Ενώ στη συνέχεια μελετήθηκαν παράλληλα δύο κελιά, το πρώτο με Stainless Steel wire και το δεύτερο με Stainless steel sponge για ηλεκτρόδια ανόδου, σε πέντε κύκλους εγκλιματισμού. Στους κύκλους εγκλιματισμού το «καύσιμο» που χρησιμοποιήθηκε ήταν η γλυκόζη. Η αξιολόγηση της λειτουργίας των κελιών έγινε με ηλεκτροχημικές μετρήσεις EIS, I-t και μέτρηση του COD.

Για το carbon felt τα αποτελέσματα για τη μείωση του COD δεν ήταν ικανοποιητικά, περίπου στο 30%, ενώ τα ρεύματα που μετρήθηκαν ήταν πολύ μικρά. Τα Stainless Steel ηλεκτρόδια εμφάνισαν αρκετά ικανοποιητική απόδοση στη μείωση του COD, περίπου 75% και τα ρεύματα που συλλέχθηκαν ήταν ικανοποιητικά. Οπότε, αυτά τα δύο MFCs μελετήθηκαν περαιτέρω λειτουργώντας κάθε κελί ξεχωριστά για έναν ακόμη κύκλο με πραγματικό απόβλητο βυρσοδεψίας αυτή τη φορά. Οι μετρήσεις έδειξαν εξίσου καλή αποδοτικότητα στην κατανάλωση του οργανικού φορτίου > 76% και τα ηλεκτροχημικά δεδομένα που λήφθηκαν ήταν πολλά υποσχόμενα.

**Λέξεις Κλειδιά:** Μικροβιακά Κελία Καυσίμου, Ηλεκτρόδια Ανόδου, Επεξεργασία Αποβλήτων, Παραγωγή Ηλ. Ρεύματος, Ανθρακοϋφασμα, Ανοξειδωτος Χάλυβας.

## ABSTRACT

This research is about single chamber Microbial Fuel Cells (MFCs) and their efficiency on wastewater treatment and power generation. Purpose of the experiments was to evaluate different low cost materials that were used for the anode electrode. The experiments were conducted using a ceramic cathode electrode.

The experimental set up included several acclimation cycles in order to observe and achieve the biofilm formation using E-coli bacteria. The other ingredients added to the MFC besides the E-coli, were glucose<sub>(aq)</sub> and buffer pH=7. During every cycle were obtained electrochemical data such as I-t and V-t. At the end of every cycle a potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) technique used to evaluate the biofilm formation and a COD measurement to evaluate the wastewater treatment efficiency of the cell.

At first, a carbon felt electrode was examined using a 100ml reagent bottle as an MFC. The experiment for carbon felt 1 included four acclimation cycles in which the power generation results were too low and the COD reduction was almost 30%. The carbon felt 2 experiment conducted next using the exact same method as carbon felt 1, but only three acclimation cycles took place. The results were very similar to the first carbon felt for the power generation and slightly better for the wastewater treatment, but not good enough.

Subsequently, were examined at the same time two aspects of stainless steel (SS) anode electrodes: wire (MFC1) and sponge (MFC2), using two 250ml reagent bottles as MFCs. Five acclimation cycles were completed as described above with additional measurements for pH and conductivity before and after the end of every cycle. The power generation results were better than the carbon felts' with maximum DC current reaching a few mV at both cells. The wastewater treatment data were even better since COD reduction almost reached 75% for every cell.

Finally, a cycle using tannery wastewater was carried out for the MFC1 and MFC2 separately. In this case the theoretical power was calculated by measuring the Open Circuit Voltage and the Short Circuit Current that were not measured before and emerged  $P_{T,1}=0,001739W$  and  $P_{T,2}=0,0001488W$ . The COD reduction exceeded 76% in every cell, which is very promising for the use of the MFCs with Stainless Steel anode electrodes.

**Key Words:** Microbial Fuel Cells, Wastewater Treatment, Power Generation, Anode Electrodes, Carbon felt, Stainless Steel.

## Περιεχόμενα

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b>	<b>3</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>5</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ</b>	<b>8</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ</b>	<b>10</b>
<b>1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>11</b>
1.1 Παραγωγή ενέργειας	11
1.2 Απόβλητα	12
1.2.1 Βασικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων	12
1.2.2 Επεξεργασία Αποβλήτων	16
1.2.2.1 Προεπεξεργασία	17
1.2.2.2 Πρωτογενής Επεξεργασία	18
1.2.2.3 Δευτερογενής επεξεργασία	19
1.2.2.4 Τριτογενής Επεξεργασία	21
1.3 Κελιά ή Κυψέλες Καυσίμου	22
1.3.1 Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου (MFCs)	22
1.3.1.1 Λειτουργία	23
1.3.2 Άνοδος	25
1.3.2.1 Τύποι υλικών ανόδου	27
1.3.2.2 Stainless Steel (SS)	29
1.3.3 Εγκλιματισμός	30
1.3.4 Ηλεκτροχημική ανάλυση	31
1.3.4.1 Βασική θεωρία	31
1.3.4.2 Ηλεκτροχημικές Παράμετροι	33
1.3.4.3 Εμπέδηση Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου	36
<b>2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>38</b>
2.1 Υλικά	38
2.2 Κάθοδος	38
2.3 Όργανα	39
2.4 Carbon felt	39
2.5 Stainless steel	41

2.6 Απόβλητο Βυρσοδεψίας	43
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	<b>46</b>
3.1 Carbon felt	46
3.1.1 Carbon felt 1	46
3.1.2 Carbon felt 2	49
3.2 Stainless Steel	52
3.2.1 MFC1 wire	52
3.2.2 MFC2 sponge	56
3.3 Tannery Wastewater	60
3.3.1 MFC1	61
3.3.2 MFC2	62
<b>4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>66</b>
<b>5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>68</b>

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 - Κατάταξη και σειρά μεγέθους σωματιδίων στα υγρά απόβλητα <sup>[36]</sup> .....	13
Εικόνα 2 - Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων <sup>[44]</sup> .....	17
Εικόνα 3 - Δεξαμενή αερισμού <sup>[44]</sup> .....	20
Εικόνα 4 - Δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης <sup>[44]</sup> .....	20
Εικόνα 5 - Διατάξεις μικροβιακών κελιών καυσίμου <sup>[25]</sup> .....	23
Εικόνα 6 – Σχηματική αναπαράσταση MFC διπλού θαλάμου μαζί με τα πλεονεκτήματά του <sup>[3]</sup> .....	24
Εικόνα 7 - Διάταξη μικροβιακού κελιού καυσίμου μονού θαλάμου [38] .....	24
Εικόνα 8 – Σχηματική παρουσίαση ενός ηλεκτροδίου ανόδου. (Α)Βασικές ιδιότητες ηλεκτροδίων ανόδου, (Β) Ταξινόμηση των υλικών που χρησιμοποιούνται στην άνοδο, (C) Τεχνικές τροποποίησης για ηλεκτρόδια ανόδου <sup>[3]</sup> .....	26
Εικόνα 9 – Αναπαράσταση δεδομένων Φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε Nyquist διάγραμμα <sup>[22]</sup> .....	32
Εικόνα 10 - Κεραμική κάθοδος που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές μετρήσεις. ....	39
Εικόνα 11 - Carbon felt που χρησιμοποιήθηκε στην άνοδο.....	40
Εικόνα 12 - Carbon felt με σύρμα για τη συνδεσμολογία.....	40
Εικόνα 13 – Μικροβιακό κελί καυσίμου μονού θαλάμου με carbon felt άνοδο. ....	41
Εικόνα 14 – Άνοδοι από ανοξείδωτο χάλυβα, καλωδιακής μορφής (wire) αριστερά, σπογγώδους μορφής (sponge) δεξιά.....	42
Εικόνα 15 - MFC1 wire (αριστερά) , MFC2 sponge (δεξιά) - άδεια.....	42
Εικόνα 16 - MFC1 (αριστερά), MFC2 (δεξιά) σε λειτουργία.....	43
Εικόνα 17 – OCV: οι ρυθμίσεις του ποτενσιοστάτη που χρησιμοποιήθηκαν στη μέτρηση.....	44
Εικόνα 18 – IVC: οι ρυθμίσεις του ποτενσιοστάτη που χρησιμοποιήθηκαν στη μέτρηση. ....	44
Εικόνα 19 – CLD: οι ρυθμίσεις του ποτενσιοστάτη που χρησιμοποιήθηκαν στη μέτρηση. ....	45
Εικόνα 20 – Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης των κύκλων εγκλιματισμού του carbon felt 1. ....	46
Εικόνα 21 – 1 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού , felt 1, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά). ....	47
Εικόνα 22 – 2 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 1, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά). ....	47
Εικόνα 23 – 3 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού , felt 1, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά). ....	47
Εικόνα 24 – 4 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 1, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά).....	48
Εικόνα 25 – Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης των κύκλων εγκλιματισμού του carbon felt 2. ....	49
Εικόνα 26 – 1 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 2, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά). ....	50
Εικόνα 27 – 2 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 2, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά). ....	50
Εικόνα 28 – 3 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 2, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά). ....	51
Εικόνα 29 – Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC1.....	52
Εικόνα 30 – Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC1, μεγέθυνση.....	53
Εικόνα 31 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC1, 1 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (αριστερά), 2 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (δεξιά). ....	53
Εικόνα 32 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC1, 3 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (αριστερά), 4 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (δεξιά). ....	54
Εικόνα 33 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC1, 5 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού. ....	54



Εικόνα 34 – Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC2.....	56
Εικόνα 35 – Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC2, μεγέθυνση.....	57
Εικόνα 36 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC2, 1 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (αριστερά), 2 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (δεξιά).....	57
Εικόνα 37 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC2 3 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού.....	58
Εικόνα 38 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC2, 4 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (αριστερά), 5 <sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (δεξιά).....	58
Εικόνα 39 – Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για τους κύκλους λειτουργίας των δύο κυψελίδων με απόβλητο βυρσοδεψίας.....	60
Εικόνα 40 - Διάγραμμα Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος (OCV) του MFC1 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.....	61
Εικόνα 41 – Διάγραμμα Χαρακτηρισμού I-V (IVC) του MFC1 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.....	61
Εικόνα 42 – Διάγραμμα Αποφόρτισης σταθερού φορτίου (CLD) του MFC1 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.....	62
Εικόνα 43 - Διάγραμμα Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος (OCV) του MFC2 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.....	63
Εικόνα 44 - Διάγραμμα Χαρακτηρισμού I-V (IVC) του MFC1 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.....	63
Εικόνα 45 - Διάγραμμα Αποφόρτισης σταθερού φορτίου (CLD) του MFC2 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.....	64

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 - Προδιαγραφές για τα υγρά απόβλητα <sup>[45]</sup> .....	16
Πίνακας 2 - Δεδομένα υλικών ανόδου με βάση τον άνθρακα (carbon based) <sup>[3]</sup> .....	28
Πίνακας 3 - Αποτελέσματα υλικών ανόδου από ανοξείδωτο χάλυβα (SS) <sup>[3]</sup> .....	30
Πίνακας 4 – Δεδομένα COD για τη μικροβιακή κυψελίδα με ηλεκτρόδιο ανόδου το carbon felt 1... ..	48
Πίνακας 5 – Δεδομένα COD για το carbon felt 2 . .....	51
Πίνακας 6 – Δεδομένα COD για τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC1. ....	55
Πίνακας 7 – Δεδομένα pH και αγωγιμότητας για τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC1. ....	55
Πίνακας 8 – Δεδομένα COD για τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC2. ....	59
Πίνακας 9 – Δεδομένα pH και αγωγιμότητας για τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC2. ....	59
Πίνακας 10 - Ηλεκτροχημικά δεδομένα από τον κύκλο λειτουργίας με απόβλητο βυρσοδεψίας. ....	64
Πίνακας 11 - Δεδομένα COD για τον κύκλο λειτουργίας με απόβλητο. ....	65
Πίνακας 12 - Δεδομένα pH και αγωγιμότητας για τον κύκλο λειτουργίας με απόβλητο. ....	65

## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Παραγωγή ενέργειας

Η ενέργεια κατέχει πολύ σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια ανάπτυξη. Η παρουσία της ενέργειας στην καθημερινότητα ενός μέσου ανθρώπου για φως, θέρμανση, μετακίνηση, ηλεκτρικές συσκευές, είναι απαραίτητη. Ταυτόχρονα, στον παραγωγικό τομέα, όπου τις τελευταίες δεκαετίες τα εργατικά χέρια έχουν αντικατασταθεί από μηχανές, τα ποσά ενέργειας που καταναλώνονται είναι πολύ μεγαλύτερα. Είναι προφανές ότι η ενέργεια αποτελεί τη βάση της παγκόσμιας οικονομίας συνεπώς, τόσο η διαθεσιμότητά της όσο και η τιμή της επιφέρουν σημαντικές επιπτώσεις στις οικονομίες παγκοσμίως.

Η αύξηση των παγκόσμιων ενεργειακών απαιτήσεων σχετίζεται επίσης με την αύξηση του πληθυσμού που παρουσιάζει 3,4% αύξηση ετησίως. Στις δυτικές χώρες από το 2015 ο ρυθμός της αύξησης των ενεργειακών απαιτήσεων είναι σχεδόν σταθερός, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της ανάπτυξης στις περιοχές αυτές έγινε μεταξύ 1995 – 2015. Σήμερα, το μεγαλύτερο πρόβλημα στο ρυθμό αύξησης των ενεργειακών απαιτήσεων εμφανίζεται στις γρήγορα αναπτυσσόμενες οικονομίες όπως η Κίνα και η Ινδία.

Μέχρι τη δεκαετία του '60 κυριαρχούσε ένα καύσιμο, το ξύλο, και αργότερα εμφανίστηκε ο άνθρακας. Οι σύγχρονες πηγές ενέργειας δηλαδή το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, τα πυρηνικά, η βιομάζα κ.ά., δεν έχουν μακρά ιστορία στον ενεργειακό χώρο, εμφανίζουν όμως ραγδαία εξέλιξη. Επομένως, σε αυτό το χρονικό διάστημα συνέβησαν κάποια γεγονότα που τάραξαν την παγκόσμια κοινότητα. Πιο συγκεκριμένα, περιορίστηκε η διαθεσιμότητα των πηγών ενέργειας που βρίσκονταν ήδη σε χρήση καθώς παρατηρήθηκε ότι τα αποθέματα δεν είχαν την αναμενόμενη διάρκεια. Οι πετρελαϊκές κρίσεις του '70 επισήμαναν την εξάρτηση της παγκόσμιας οικονομίας από την ενέργεια. Επιπλέον, οι πολιτικές και στρατιωτικές εξελίξεις που επικρατούν στις χώρες εξόρυξης και εξαγωγής ενέργειας προκαλούν αβεβαιότητα στη διεθνή οικονομία και ανάπτυξη. Ενώ, τα τελευταία χρόνια εντατικοποιήθηκαν και φαινόμενα που σχετίζονται με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της συνεχούς χρήσης ρυπογόνων πηγών ενέργειας (όξινη βροχή, φαινόμενο του θερμοκηπίου κ.ά.).

Ενδεικτικά, το 2014 τα ορυκτά καύσιμα ήταν η κύρια πηγή της παγκόσμιας ενέργειας με το πετρέλαιο φτάνει το υψηλότερο ποσοστό της παγκόσμιας ετήσιας κατανάλωσης (31,3%), ακολουθεί το κάρβουνο (28,6%) και το φυσικό αέριο (21,2%). Η Κίνα το 2014 κατανάλωσε 3,069 Mtoe (mega tonnes of oil equivalent) δηλαδή 22,4% της ενεργειακής κατανάλωσης παγκοσμίως <sup>[24]</sup>.

Συνεπώς, αναδεικνύεται η σημασία της ανάπτυξης νέων πηγών ενέργειας και των σχετικών τεχνολογιών αξιοποίησής τους που θα εξασφαλίσουν σημαντικότερα αποθέματα ή

πρακτικά ανεξάντλητα, ώστε να αντιμετωπιστεί ριζικά το πρόβλημα επάρκειας των ενεργειακών αποθεμάτων και ταυτόχρονα της περιβαλλοντικής προστασίας <sup>[40]</sup> .

## 1.2 Απόβλητα

Απόβλητα καλούνται τα άχρηστα προϊόντα που προκύπτουν από την ανθρώπινη δραστηριότητα και οδηγούνται πίσω στο φυσικό περιβάλλον. Διακρίνονται σε στερεά και υγρά. Ωστόσο, οι προσμίξεις που προκύπτουν από την ανθρώπινη δραστηριότητα συχνά τα καθιστούν ακατάλληλα για άμεση απόρριψη στο περιβάλλον και απαιτείται επεξεργασία.

Τα υγρά απόβλητα, αλλιώς λύματα, μπορεί να περιέχουν: διάφορα ογκώδη αντικείμενα, άμμο, αιωρούμενα στερεά (SS), οργανικά συστατικά, παθογόνους μικροοργανισμούς και θρεπτικά συστατικά <sup>[41],[44]</sup> .

### 1.2.1 Βασικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες, φυσικά, χημικά και μικροβιολογικά χαρακτηριστικά <sup>[36]</sup> .

#### Φυσικά:

**Στερεά:** Τα ολικά στερεά (TS) ενός υγρού αποβλήτου ορίζονται ως το στερεό υπόλειμμα που παραμένει μετά από εξάτμιση σε θερμοκρασία 103 – 105 °C. Αυτά κατανομούνται σε αιωρούμενα (SS) (Suspended Solids) και σε διαλυτά στερεά ή στερεά που δύνανται να διηθηθούν (DS) (Dissolved Solids). Τα αιωρούμενα στερεά χωρίζονται σε καθιζάνοντα στερεά (που καθιζάνουν σε ηρεμία με την επίδραση της βαρύτητας) και μη. Τα διηθήσιμα στερεά υποδιαιρούνται σε κολλοειδή και διαλυμένα στερεά. Τα διαλυμένα στερεά αποτελούνται από τα οργανικά και ανόργανα μόρια και ιόντα που βρίσκονται διαλυμένα μέσα στο απόβλητο. Η απομάκρυνση των ολικών διαλυμένων στερεών TDS (Total Dissolved Solids) από τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελεί μία από τις δυσκολότερες και σε μερικές περιπτώσεις τις δαπανηρότερες μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα στερεά σύμφωνα με το μέγεθος των σωματιδίων τους.



Εικόνα 1 - Κατάταξη και σειρά μεγέθους σωματιδίων στα υγρά απόβλητα [36].

**Χρώμα:** Τα βιομηχανικά απόβλητα συνήθως είναι έντονα χρωματισμένα και μπορεί το χρώμα να προκύπτει από συστατικά που διασπώνται δύσκολα. Το φυσικό χρώμα των λυμάτων είναι καστανοκίτρινο, ωστόσο διαλύματα χλωροπλατινικού καλίου ( $K_2PtCl_6$ ) παρουσία μικρών ποσοτήτων χλωριούχου κοβαλτίου ( $CoCl_2$ ) αναπαριστούν το φυσικό χρωματισμό. Η συνήθης διαδικασία μέτρησης περιλαμβάνει την προετοιμασία ενός διαλύματος  $K_2PtCl_6$  που περιέχει 500 mg/l λευκοχρύσου στο οποίο προστίθεται και μία μικρή ποσότητα χλωριούχου κοβαλτίου για να προσδώσει την κατάλληλη χροιά. Αυτό το διάλυμα αντιστοιχεί σε 500 μονάδες χρώματος. Άλλη μέθοδος για τον προσδιορισμό του χρώματος είναι η φασματοφωτομετρική.

**Οσμή και Γεύση :** Τα ανόργανα άλατα και μεταλλικά ιόντα μαζί με κάποιες χημικές ενώσεις που μπορεί να περιέχει κάποιο απόβλητο είναι αυτά που δημιουργούν πρόβλημα οσμής και γεύσης. Όταν η τιμή της οσμής ξεπερνά τις τρεις μονάδες με βάση το τεστ της ν-βουτυλικής αλκοόλης, θεωρείται απορριπτέα. Η μέτρηση της οσμής πραγματοποιείται μέσω του οριακού αριθμού οσμής που περιγράφεται από τη διάλυση του δείγματος σε άοσμο νερό που απαιτείται ακριβώς για να πάψει η οσμή να είναι ανιχνεύσιμη. Υπεύθυνα για την άσχημη γεύση του νερού είναι διάφορα ανόργανα άλατα όπως αυτά του σιδήρου, μαγγανίου, χαλκού, ψευδαργύρου, νατρίου, καλίου, κ.ά. καθώς και οργανικές ενώσεις όπως υδρογονάνθρακες, φαινόλες, (ιδίως οι χλωριωμένες), μερκαπτάνες, κετόνες, αλδεΐδες. Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της άσχημης οσμής και γεύσης από τα υγρά απόβλητα είναι η κροκιδωση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, ο αερισμός, η χλωρίωση και γενικότερα η οξειδωση με διάφορα οξειδωτικά μέσα όπως είναι το όζον, το υπερμαγγανικό κάλιο κ.ά. .

**Θερμοκρασία:** Πρόκειται για πολύ σημαντική παράμετρο που επηρεάζει την καταλληλότητα του νερού για παραγωγικές χρήσεις και επιδρά στην ταχύτητα των χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων και κατά συνέπεια στην υδρόβια ζωή. Η θερμοκρασία των επιφανειακών νερών που προορίζονται για χρήσεις αναψυχής δεν πρέπει να ξεπερνάει τους 30°C εκτός και αν προκαλείται από φυσικά φαινόμενα. Το οξυγόνο δεν είναι το ίδιο διαλυτό στο ζεστό και στο κρύο νερό. Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του οξυγόνου σε ζεστό νερό, σε συνδυασμό με απότομη αύξηση της θερμοκρασίας σε επιφανειακά νερά και των έντονων βιοχημικών αντιδράσεων που πυροδοτεί, προκαλείται πρόβλημα στη συγκέντρωση του οξυγόνου που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα ακόμα και τη θνησιμότητα της υδρόβιας ζωής. Η θερμική ρύπανση συνήθως προκαλείται από βιομηχανίες που χρησιμοποιούν επιφανειακά νερά ως ψυκτικό μέσο. Για την προστασία του υδάτινου οικοσυστήματος έχει θεσπιστεί η προσθήκη θερμότητας τεχνητής προέλευσης στα παράκτια νερά να μη προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας τους πάνω από 2,5°C για τους μήνες από Σεπτέμβριο μέχρι Μάιο και 1°C για τους θερινούς μήνες.

**Θολότητα (ή θολερότητα):** Η παρεμβολή της διόδου του φωτός μέσα από το νερό, εξαιτίας της διάχυσης ή της απορρόφησης των ακτινών καλείται θολότητα ή θολερότητα. Προκαλείται από αιωρούμενα στερεά, αργιλώδη ή λασπώδη σωματίδια, διασκορπισμένα οργανικά συστατικά, μικροοργανισμοί, και άλλα υλικά που η τάξη μεγέθους τους κυμαίνεται από κολλοειδή μέχρι χοντρή διασποράς. Μία μονάδα θολότητα καθορίζεται σαν 1 mg SiO<sub>2</sub>/l στο αιώρημα του νερού. Για την απομάκρυνση της θολότητας από το νερό και τα υγρά απόβλητα, στις περιπτώσεις που αυτό κρίνεται απαραίτητο, χρησιμοποιούνται η κροκίδωση η συσσωμάτωση, η καθίζηση και η διήθηση.

#### Χημικά:

**Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD):** Ορίζεται ως η ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται από τους αερόβιους μικροοργανισμούς του περιβάλλοντος για την βιοοξείδωση ενός λίτρου αποβλήτου στην θερμοκρασία των 20 °C. Υπολογίζεται συνήθως για χρόνο διάρκειας του πειράματος τις 5 ημέρες (BOD<sub>5</sub>) και είναι το κύριο τεστ που εφαρμόζεται για να προσδιοριστεί η απαίτηση των βιομηχανικών αποβλήτων σε οξυγόνο για την βιολογική αποικοδόμησή τους.

**Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD):** Χρησιμοποιείται επίσης για την μέτρηση του οργανικού φορτίου υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η οξείδωση πραγματοποιείται με ένα ισχυρό χημικό οξειδωτικό μέσο σε όξινες συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία παρουσία καταλύτη. Το διχρωμικό κάλιο θεωρείται πολύ κατάλληλο οξειδωτικό μέσο γι' αυτό τον σκοπό. Η τιμή του COD είναι πάντοτε υψηλότερη απ' αυτή του BOD αφού περισσότερες ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν χημικά παρά βιολογικά.

*Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC):* Η μέτρηση αυτή εφαρμόζεται ειδικά στις περιπτώσεις που είναι γνωστές μερικές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης. Το δείγμα του υγρού αποβλήτου τοποθετείται στο φούρνο στους 900°C όπου παρουσία καταλύτη πραγματοποιείται οξείδωση του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα. Το παραγόμενο CO<sub>2</sub> μετριέται ποσοτικά σε έναν αναλυτή υπέρυθρης ακτινοβολίας.

*Ολικά απαιτούμενο οξυγόνο (TOD):* Μέθοδος που χρησιμοποιείται επίσης για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου στο απόβλητο. Κατά την μέθοδο αυτή το δείγμα καίγεται στους 900°C μέσα σε ειδικούς καυστήρες και σε ρεύμα αζώτου, όπου περιέχεται γνωστή ποσότητα οξυγόνου πάνω από ένα καταλύτη πλατίνας. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται η μετατροπή σε σταθερά τελικά προϊόντα, με την καύση των οργανικών και σε μικρότερο ποσοστό των ανόργανων ενώσεων. Πειραματικά εμφανίζεται αρκετά στενός συσχετισμός μεταξύ του TOD και του COD αν αυτό εξαρτάται από τη φύση των συστατικών που περιέχονται στα απόβλητα π.χ η αμμωνία οξειδώνεται κατά τη μέτρηση του TOD ενώ δεν οξειδώνεται κατά τη μέτρηση του COD και επομένως απόβλητα που παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε αμμωνία έχουν τιμή του TOD πολύ ψηλότερη από αυτή του COD.

#### Μικροβιολογικά:

*Περιεκτικότητα του αποβλήτου σε παθογόνους μικροοργανισμούς:* Μετριέται σε MPN/100 ml δείγματος (MPN=Mean Population Number) δηλαδή μέσος αριθμός βακτηριδίων ανά 100ml αποβλήτου.

*pH:* Κατατάσσεται στα μικροβιολογικά χαρακτηριστικά διότι, η τιμή του pH αποτελεί παράγοντα ζωτικής σημασίας για τους μικροοργανισμούς. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί είναι βιώσιμοι σε σχετικά ουδέτερο περιβάλλον οξύτητας σε pH μεταξύ 6 και 9.

*Ανόργανα στοιχεία:* Αφορά τα στοιχεία που συμβάλλουν στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών π.χ. N, P, S και στοιχεία τοξικά σε αυξημένες συγκεντρώσεις π.χ. Cu<sup>+</sup>, Pb<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, As, B, CN, CrO<sub>4</sub>.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τυπικές συγκεντρώσεις και οι προδιαγραφές κάποιων από τα χαρακτηριστικά που προαναφέρθηκαν σύμφωνα με τον Στάμου (1995).

Παράμετρος	Συγκέντρωση (mg/L)	Προδιαγραφή απόρριψης (μέγιστη συγκέντρωση, mg/L)
BOD <sub>5</sub>	310	25
COD		125
Αιωρούμενα στερεά	280	35
Ολικό άζωτο	40	10-15
Ολικός φώσφορος	14	1-2

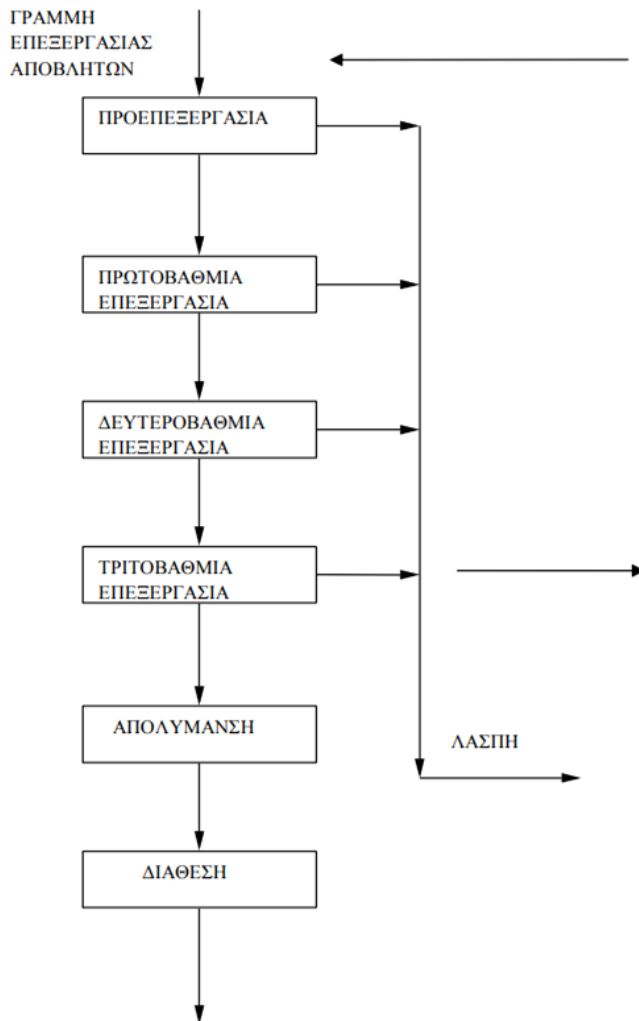
Πίνακας 1 - Προδιαγραφές για τα υγρά απόβλητα <sup>[45]</sup> .

### 1.2.2 Επεξεργασία Αποβλήτων

Για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων χρησιμοποιούνται φυσικές μέθοδοι όπως η καθίζηση, η διήθηση, η ρόφηση, η εκρόφηση και η επίπλευση. Εφαρμόζονται ακόμα χημικές μέθοδοι όπως η εξουδετέρωση, η οξείδωση, η αναγωγή, η απολύμανση και ιοντοεναλλαγή. Τέλος, χρησιμοποιούνται και βιολογικές μέθοδοι αερόβιες, αναερόβιες ή ανοξικές, ανάλογα με τη φύση και την προέλευση του αποβλήτου.

Τα στάδια που ακολουθούνται στα πλαίσια της επεξεργασίας ενός υγρού αποβλήτου παρουσιάζονται στο διάγραμμα και αναλύονται στη συνέχεια.





Εικόνα 2 - Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων <sup>[44]</sup> .

### 1.2.2.1 Προεπεξεργασία

Στοχεύει στην απομάκρυνση ογκόδων αντικειμένων, άμμου, λιπών και ελαίων ώστε να προετοιμαστεί το απόβλητο για τα επόμενα στάδια. Οι διεργασίες που περιλαμβάνονται σε αυτό το στάδιο είναι <sup>[36]</sup>:

A) Εσχαρισμός: Χρησιμοποιώντας σχάρες ή κόσκινα γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών από τα υγρά με βάση το μέγεθος. Τα απόβλητα και κυρίως τα αστικά συχνά περιέχουν ογκώδη στερεά τα οποία μπορεί να προκαλέσουν φθορά στις αντλίες και σε άλλα τμήματα του εξοπλισμού της μονάδας επεξεργασίας, οπότε η απομάκρυνσή τους είναι απαραίτητη.

B) Εξάμμωση: Ανόργανα σωματίδια όπως κόκκοι άμμου, σωματίδια αργιλίου κλπ, με διάμετρο από 200μm έως μερικά mm που περιέχονται στο απόβλητο, απομακρύνονται από αυτό μέσω της διεργασίας της καθίζησης. Η παρουσία των σωματιδίων αυτών, που καλούνται «άμμος», μπορεί να επιφέρει φθορά στον εξοπλισμό λόγω των αποθέσεων που δημιουργούν στον πυθμένα των αγωγών.

Γ) Λιποσυλλογή και ελαιοδιαχωρισμός: Στην περίπτωση που το απόβλητο εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρές ουσίες απαιτείται αυτό το στάδιο μετά την εξάμμωση. Πρόκειται για απλές δεξαμενές στις οποίες το απόβλητο παραμένει τουλάχιστον 3 -5 λεπτά. Η συλλογή των λιπών στην επιφάνεια καθώς είναι ελαφρύτερα και το υγρό απαλλαγμένο από τις λιπαρές ουσίες συλλέγεται από σημείο σε αρκετό βάθος. Η μεγαλύτερη κατηγορία ελαιοδιαχωριστών είναι αυτοί με βαρύτητα. Ειδικότερα, ο τρόπος λειτουργίας του στηρίζεται στη διαφορά πυκνότητας του νερού και των ελαιωδών ουσιών.

### 1.2.2.2 Πρωτογενής Επεξεργασία

Σκοπός της πρωτογενούς ή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, μεγέθους 0.1 – 0.001 mm από το απόβλητο. Σύμφωνα με τους Asano and Levine (1998), μέσω της πρωτογενούς επεξεργασίας μπορεί να ελαττωθεί το οργανικό φορτίο των αποβλήτων από 25 ως και 50% και η περιεκτικότητα του αποβλήτου σε αιωρούμενα στερεά επίσης κατά 50%. Ακόμη μπορεί να απομακρυνθεί και μικρή ποσότητα θρεπτικών στοιχείων, μετάλλων αλλά και μικροοργανισμών που εδράζονται στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων. Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται στο συγκεκριμένο στάδιο είναι οι εξής:

#### I. Κροκίδωση – Συσσωμάτωση

Με την κροκίδωση πραγματοποιείται χημική αποσταθεροποίηση των κολλειδών διασπορών μέσω της προσθήκης κροκιδωτικού μέσου, συνήθως κάποιου ηλεκτρολύτη. Τα κολλοειδή σωματίδια (μεγέθους ~ 200nm) έχουν συνήθως αρνητικό φορτίο, το οποίο συμβάλλει ώστε να παραμένουν σε διασπορά μέσα στο υγρό απόβλητο. Με την προσθήκη του κατάλληλου ηλεκτρολύτη, το φορτίο αυτό μειώνεται και κατ' επέκταση μειώνονται και οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων. Οπότε, οι ελκτικές δυνάμεις London – Van der Waals που υπερिशύουν δημιουργούν συσσωματώματα. Δηλαδή, τα κολλοειδή σωματίδια που βρίσκονται στο υγρό συνδέονται μεταξύ τους σε μεγαλύτερα σωματίδια, τα συσσωματώματα, τα οποία καθιζάνουν με μεγαλύτερη ευκολία.

#### II. Απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών

Η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, που είτε σχηματίστηκαν κατά την κροκίδωση είτε δεν απομακρύνθηκαν κατά την πρωτογενή επεξεργασία, πραγματοποιείται συνήθως μέσω της καθίζησης. Η διεργασία της καθίζησης χρησιμοποιείται επίσης στη δευτερογενή επεξεργασία που αναλύεται παρακάτω. Ειδικότερα, τα σωματίδια που περιέχονται στο απόβλητο στο πρωτογενές στάδιο έχουν ειδικό βάρος λίγο μεγαλύτερο από αυτό του νερού ( $\rho_s \approx 1,16 \text{ g/cm}^3$ ). Συνεπώς, οι οριακές ταχύτητες καθίζησης που αποκτούν είναι τόσο μικρές, ώστε οι συγκρούσεις μεταξύ τους είναι πλαστικές. Οπότε, κατά την κάθοδό τους πραγματοποιείται μια διαρκής συσσωμάτωση που προκαλεί τη συνεχή μεταβολή της διαμέτρου και την αύξηση της ταχύτητας καθίζησης. Οι δεξαμενές πρωτογενούς καθίζησης μπορεί να είναι ορθογωνικές με συνεχή οριζόντια ροή ή κυλινδρικές με είσοδο του αποβλήτου στο κέντρο και ροή προς την περιφέρεια.

### 1.2.2.3 Δευτερογενής επεξεργασία

Αφορά τη βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου που στοχεύει στην απομάκρυνση των οργανικών ουσιών του αποβλήτου. Χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί οι οποίοι με την παροχή οξυγόνου καταναλώνουν το οργανικό φορτίο του αποβλήτου. Επιπλέον, απομακρύνεται περαιτέρω ένα ποσοστό των θρεπτικών στοιχείων αλλά και διαφόρων ιχνοστοιχείων, μετάλλων και μικροοργανισμών που εδράζονται στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων <sup>[2],[41]</sup>. Οι κυριότερες μέθοδοι για τη δευτερογενή επεξεργασία παρουσιάζονται ακολούθως.

#### ❖ Ενεργός ιλύς

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην Ελλάδα για το 87,8% των υγρών αποβλήτων. Πρόκειται για μια διεργασία που έχει αναπτυχθεί από το 1914 από τους Arden και Lockett στην Αγγλία. Το σύστημα αυτής περιλαμβάνει μια δεξαμενή αερισμού όπου γίνεται η βιολογική οξείδωση του οργανικού φορτίου από τους κατάλληλους μικροοργανισμούς και μια δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης που χρησιμοποιείται για την καθίζηση των μικροοργανισμών. Στη δεξαμενή αερισμού το οξυγόνο παρέχεται είτε με τη χρήση διαχυτήρων είτε με τη χρήση επιφανειακών ανεμιστήρων. Παράλληλα, με τη βιολογική οξείδωση αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί και με τη μεταβολική τους δραστηριότητα παράγουν μεταβολικά προϊόντα όπως  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται συνήθως στη διεργασία αυτή είναι βακτήρια και μύκητες νηματώδους μορφής. Ενεργός υλής καλούνται οι κροκίδες (flocs) που προκύπτουν από τα συσσωματώματα των μικροοργανισμών, τα οποία σχηματίζονται εξαιτίας της παραγωγής λιποπολυσακχαριτών και άλλων ουσιών από αυτούς. Τα διαλυμένα και αιωρούμενα στερεά απορροφώνται από την ιλύς και οξειδώνονται βιολογικά. Για την επιτυχία της διεργασίας πρέπει τα συσσωματώματα να διατηρούνται σε αιώρηση μέσα στον αντιδραστήρα, το οποίο πραγματοποιείται μέσω μηχανικής ανάδευσης. Η δευτεροβάθμια καθίζηση επηρεάζεται από την παρουσία των μικροοργανισμών καθώς, εμποδίζουν το σχηματισμό κροκίδων με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά καθίζησης. Για να έχει καλά χαρακτηριστικά καθίζησης η ιλύς, έχει παρατηρηθεί ότι πρέπει να παραμένει στο σύστημα τουλάχιστον τέσσερις ημέρες.



Εικόνα 3 - Δεξαμενή αερισμού <sup>[44]</sup> .



Εικόνα 4 - Δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης <sup>[44]</sup> .

## ❖ Λίμνες

Πρόκειται για λεκάνες σχεδιασμένες να δέχονται, να κρατούν και να καθαρίζουν υγρά απόβλητα για μια προκαθορισμένη χρονική περίοδο. Αν είναι απαραίτητο μονώνονται με κάποια υλικά όπως ο πηλός για να αποφευχθούν οι διαρροές στα υπόγεια ύδατα. Ο καθαρισμός του αποβλήτου μέσα στη λίμνη γίνεται με ένα συνδυασμό από φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες αερόβια ή αναερόβια. Μέρος της διεργασίας συμβαίνει φυσικά αλλά σε κάποια συστήματα χρησιμοποιείται αερισμός για την προσθήκη οξυγόνου στο απόβλητο. Ο αερισμός κάνει τη διεργασία καθαρισμού του αποβλήτου πιο αποδοτική, συνεπώς ο απαιτούμενος χώρος μειώνεται ή αυξάνεται η ποσότητα του αποβλήτου που μπορεί να επεξεργαστεί. Οι λίμνες σχεδιάζονται ξεχωριστά για συγκεκριμένη τοποθεσία και χρήση. Οι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη για το σχεδιασμό τους είναι ο τύπος του εδάφους, η διαθέσιμη έκταση και οι κλιματικές συνθήκες. Πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η ποσότητα και ο τύπος του αποβλήτου που πρόκειται να διοχετευθεί στην λίμνη. Το απόβλητο που απομακρύνεται από τις λίμνες μπορεί να χρειάζεται επιπλέον επεξεργασία καθώς μπορεί να περιέχει παθογόνους μικροοργανισμούς ή άλλες ουσίες. Μπορούν να λειτουργήσουν ικανοποιητικά σε μικρές και αποκεντρωμένες εγκαταστάσεις και μάλιστα χωρίς να είναι απαραίτητη συνήθως η ύπαρξη πρωτοβάθμιας επεξεργασίας [2].

## ❖ Βιολογικά φίλτρα / Βιολογικοί δίσκοι

Χρησιμοποιούνται εναλλακτικά με την ενεργό ιλύ, δεξαμενές ή κλίνες με πληρωτικό υλικό. Το πληρωτικό υλικό χρησιμοποιείται ως διηθητικό μέσο στην επιφάνεια του οποίου είναι προσκολλημένοι οι μικροοργανισμοί. Αντίστοιχα, οι βιολογικοί δίσκοι είναι περιστρεφόμενοι δίσκοι στην επιφάνεια των οποίων είναι προσκολλημένοι οι μικροοργανισμοί. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι προαπαιτούμενη καθώς η μεγάλη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία του συστήματος. Το σύστημα συνήθως λειτουργεί τριφασικά, με το πληρωτικό υλικό, τους μικροοργανισμούς ακινητοποιημένους πάνω σε αυτό και το απόβλητο σε ροή προς τα κάτω. Στο βιοφίλμ μεταφέρεται οξυγόνο μέσω της κύριας μάζας του αποβλήτου στην οποία βρίσκεται διαλυμένο. Οι διαλυμένες οργανικές ουσίες που υπάρχουν στο απόβλητο καταναλώνονται από το βιοφίλμ μέσω βιοχημικών αντιδράσεων με τη βοήθεια και του οξυγόνου. Οι νέοι μικροοργανισμοί που παράγονται προσκολλώνται στο βιοφίλμ ενώ, οι νεκροί αποκολλώνται και παρασύρονται από την υδατική φάση λόγω της ροής. Συνεπώς, είναι απαραίτητη στη συνέχεια η δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης για την απομάκρυνση των νεκρών μικροοργανισμών από το υγρό.

### 1.2.2.4 Τριτογενής Επεξεργασία

Είναι βασικό στάδιο αν ο στόχος είναι η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων. Πρέπει να ακολουθεί τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και να προηγείται της απολύμανσης, την οποία ωστόσο υποβοηθά μέσω μείωσης των στερεών που προσφέρουν ασπίδα προστασίας στους μικροοργανισμούς [17]. Στοχεύει στην περαιτέρω αποδόμηση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου ώστε να ικανοποιούνται οι προδιαγραφές βάση νόμου. Περιλαμβάνει επίσης την επεξεργασία και απομάκρυνση ενώσεων, όπως τα μέταλλα, που δεν επηρεάζονται από τα προηγούμενα στάδια καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών. Είναι προχωρημένη επεξεργασία και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για αυτή είναι η χημική οξείδωση, η αναγωγή, η προσρόφηση σε στερεά, η ιοντοεναλλαγή,

η αντίστροφη όσμωση και η απολύμανση. Η απολύμανση εφαρμόζεται μετά από τις προαναφερθείσες διεργασίες με αποκλειστική σκοπιμότητα την επιλεκτική καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών που υπάρχουν πάντα στα αστικά λύματα. Είναι πολύ σημαντική διότι συμβάλλει στην αποφυγή της μετάδοσης ασθενειών μέσω του υδάτινου αποδέκτη. Μπορεί να επιτευχθεί με χρήση χημικών ουσιών (χλώριο, βρώμιο, όζον, κλπ.) , θερμοκρασίας ή ακτινοβολίας (UV) <sup>[41]</sup> . Η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης είναι μια σύνθετη συνάρτηση πολλών παραμέτρων, όπως για παράδειγμα το είδος και η δόση του απολυμαντικού μέσου, το είδος και η συγκέντρωση των μικροοργανισμών, ο χρόνος επαφής και τα χαρακτηριστικά ποιότητας του υγρού που θα απολυμανθεί <sup>[42]</sup> .

### 1.3 Κελιά ή Κυψέλες Καυσίμου

Τα κελιά καυσίμου είναι συσκευές που χρησιμοποιούν τη χημική ενέργεια του υδρογόνου ή άλλου καυσίμου και παράγουν καθαρή ηλεκτρική ενέργεια. Στην περίπτωση του υδρογόνου ως καύσιμο τα προϊόντα της διεργασίας αυτής είναι το ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα. Τα κελιά καυσίμου εμφανίζουν σημαντικές προοπτικές για ποικίλες εφαρμογές στην παροχή ενέργειας σε μικρή και μεγάλη κλίμακα, γι' αυτό μελετώνται έντονα.

Τύποι Κελιών Καυσίμου:

Αλκαλικά (Alkaline fuel cells AFC)

Φωσφορικού οξέος (Phosphoric acid fuel cells PAFC)

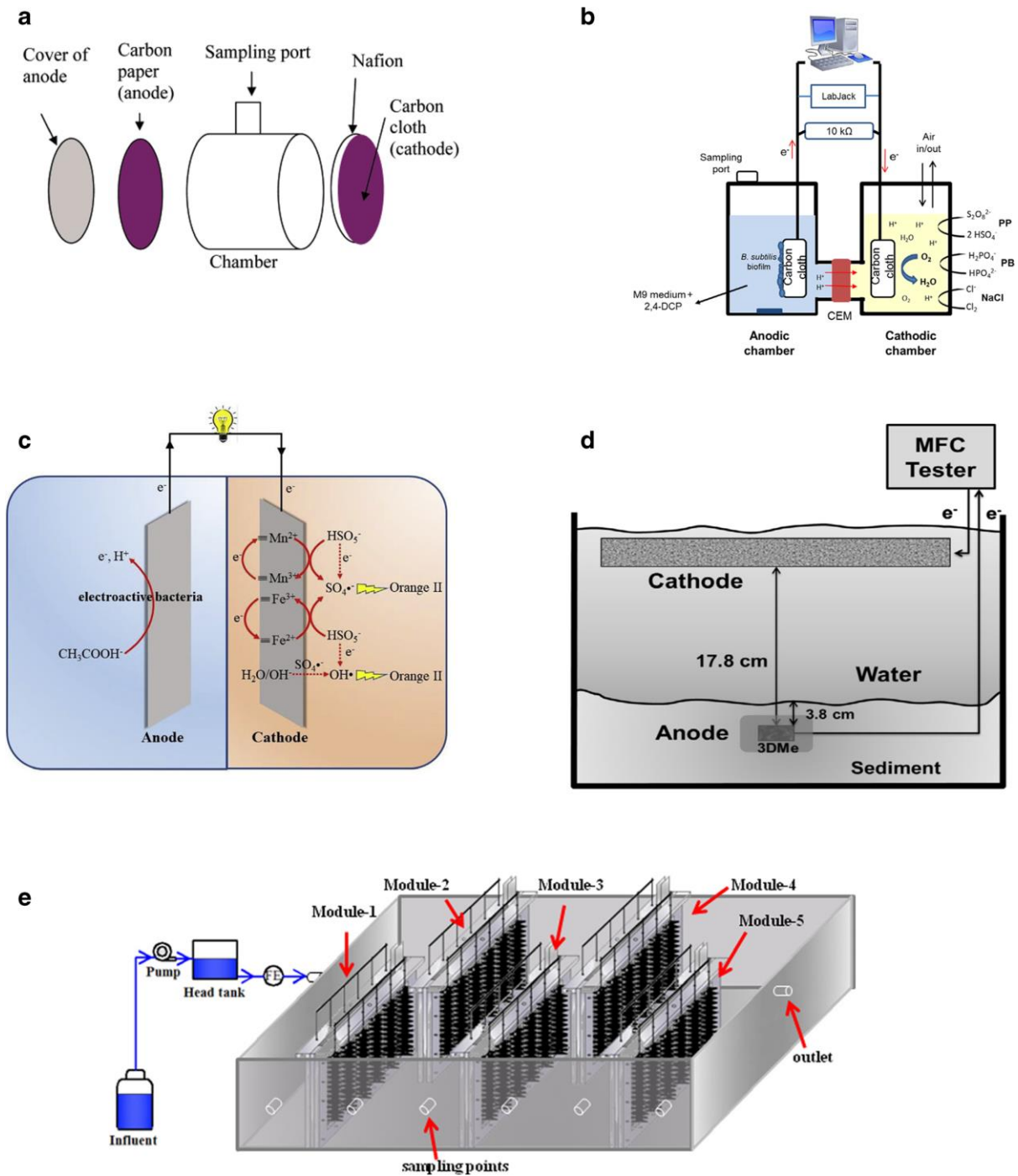
Τήγματος ανθρακικών αλάτων (Molten carbonate fuel cells MCFC)

Ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (Polymer electrolyte membrane fuel cells PEM FC)

Στερεού καταλύτη (Solide oxide fuel cells SOFC)

#### 1.3.1 Μικροβιακά Κελιά Καυσίμου (MFCs)

Πρόκειται για ένα ανερχόμενο σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων που ενσωματώνει την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της οξειδωσης οργανικού φορτίου από μικροοργανισμούς. Τα MFCs μπορούν να υποβαθμίσουν το ρυπογόνο φορτίο ενός αποβλήτου σε ήπιες συνθήκες εκμεταλλευόμενα τα πλεονεκτήματα της μεταβολικής δράσης των μικροοργανισμών και της ηλεκτροχημείας. Συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες, τα μικροβιακά κελιά καυσίμων καταναλώνουν πολύ μικρά ποσά ενέργειας ενώ παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα και ταυτόχρονα αποδομούν το απόβλητο. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι MFCs για την αποδόμηση αποβλήτων: τα μονού θαλάμου (single chamber), τα διπλού θαλάμου τύπου Η (H-type dual chamber), τα διπλού θαλάμου τύπου κύβου (cube dual chamber) και η συστοιχία κελιών καυσίμου (stacking MFC) <sup>[25]</sup> .

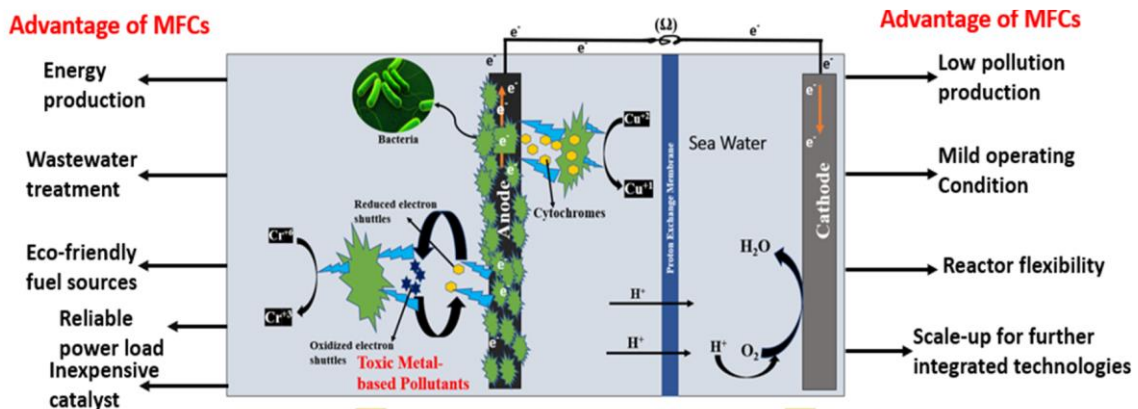


Εικόνα 5 - Διατάξεις μικροβιακών κελιών καυσίμου [25] .

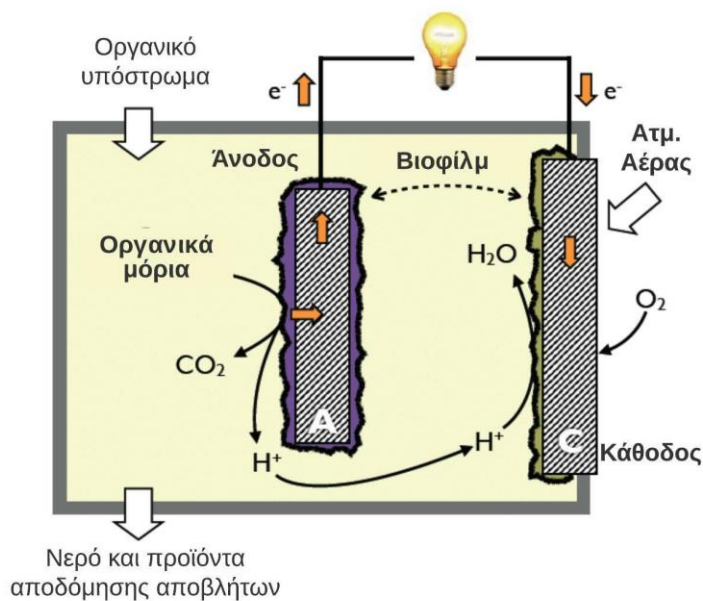
### 1.3.3.1 Λειτουργία

Ο πιο σύνηθες τύπος MFC είναι αυτός του διπλού θαλάμου τύπου H, όπου περιλαμβάνει έναν θάλαμο ανόδου και έναν θάλαμο καθόδου μεταξύ των οποίων υπάρχει μια διαχωριστική μεμβράνη που επιτρέπει την ανταλλαγή πρωτονίων. Στα μικροβιακά κελιά μονού θαλάμου, που μελετώνται στην παρούσα εργασία, η άνοδος και η κάθοδος βρίσκονται στον ίδιο θάλαμο, εμβαπτισμένα σε έναν ηλεκτρολύτη (ή απόβλητο) χωρίς να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Το υλικό της καθόδου είναι αυτό που δρα σαν μεμβράνη

ανταλλαγής πρωτονίων σε αυτή την περίπτωση και επιλέγεται συνήθως κεραμικό που είναι υδρόφοβο με ικανοποιητικό πορώδες. Οι συνθήκες στην άνοδο είναι αναερόβιες, ενώ στην κάθοδο αερόβιες. Στις κυψελίδες καυσίμου μονού θαλάμου, μικρό μέρος της καθόδου, μέσω οπής που δημιουργείται στο πώμα του δοχείου, βρίσκεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα και σφραγίζεται περιμετρικά ώστε να μονωθεί ο θάλαμος που περιέχει την άνοδο. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνονται οι απαιτούμενες συνθήκες για την άνοδο και την κάθοδο.



Εικόνα 6 – Σχηματική αναπαράσταση MFC διπλού θαλάμου μαζί με τα πλεονεκτήματά του [3].



Εικόνα 7 - Διάταξη μικροβιακού κελιού καυσίμου μονού θαλάμου [38].

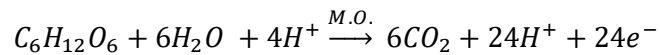
Η λειτουργία του κελιού βασίζεται στην οξείδωση της οργανικής ύλης από τους μικροοργανισμούς. Ειδικότερα, στην άνοδο του MFC υπάρχουν οι μικροοργανισμοί που δημιουργούν μια επιφανειακή στρώση, το βιοφίλμ, το οποίο λειτουργεί σαν καταλύτης στην αντίδραση αποδόμησης του οργανικού φορτίου, προϊόντα της οποίας είναι τα



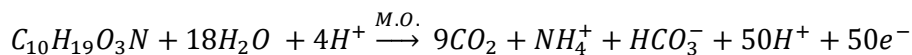
ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται, μέσω διαμεσολαβητών οδηγούνται στο ηλεκτρόδιο ανόδου και χρησιμοποιώντας το εξωτερικό κύκλωμα καταλήγουν στην κάθοδο. Στην κάθοδο ανάγεται το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και σχηματίζεται νερό. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες:

Άνοδος:

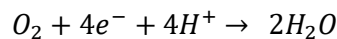
Για την γλυκόζη:



Για αστικά λύματα (γενικός τύπος):



Κάθοδος:



### 1.3.2 Άνοδος

Τα μικροβιακά κελιά καυσίμου όπως αναφέρθηκε παραπάνω παράγουν ενέργεια μετατρέποντας την οργανική ύλη σε ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του μεταβολισμού των μικροοργανισμών. Έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με συμβατικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας και απομάκρυνσης ρύπων όπως: μικρότερη παραγωγή ενεργούς ιλύος, δεν απαιτείται κατανάλωση ενέργειας για τον αερισμό, λειτουργούν σε συνθήκες συνθήκες και είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Ωστόσο, τα MFCs ακόμα και σήμερα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εμπορικό ή βιομηχανικό επίπεδο λόγω της χαμηλής αποτελεσματικότητά τους. Τα αίτια της οποίας πηγάζουν κυρίως από το σχεδιασμό και τη λειτουργία της ανόδου, που απαιτεί περαιτέρω μελέτη. Η επιλογή του ηλεκτροδίου ανόδου που θα χρησιμοποιηθεί σε ένα MFC είναι μια πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα, έτσι ώστε να επιτευχθούν ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ηλεκτροχημική αποδοτικότητα, στην μεταφορά ηλεκτρονίων και στην προσκόλληση των μικροοργανισμών σε αυτή για τη δημιουργία του βιοφίλμ. Τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά για το υλικό της ανόδου είναι <sup>[3]</sup> :

**Αγωγιμότητα:** Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τα μικρόβια μεταφέρονται στην άνοδο κι από εκεί στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Οπότε, το υλικό της ανόδου είναι υπεύθυνο για την ροή των ηλεκτρονίων προς την κάθοδο και την ταχύτητα αυτής. Τα υλικά

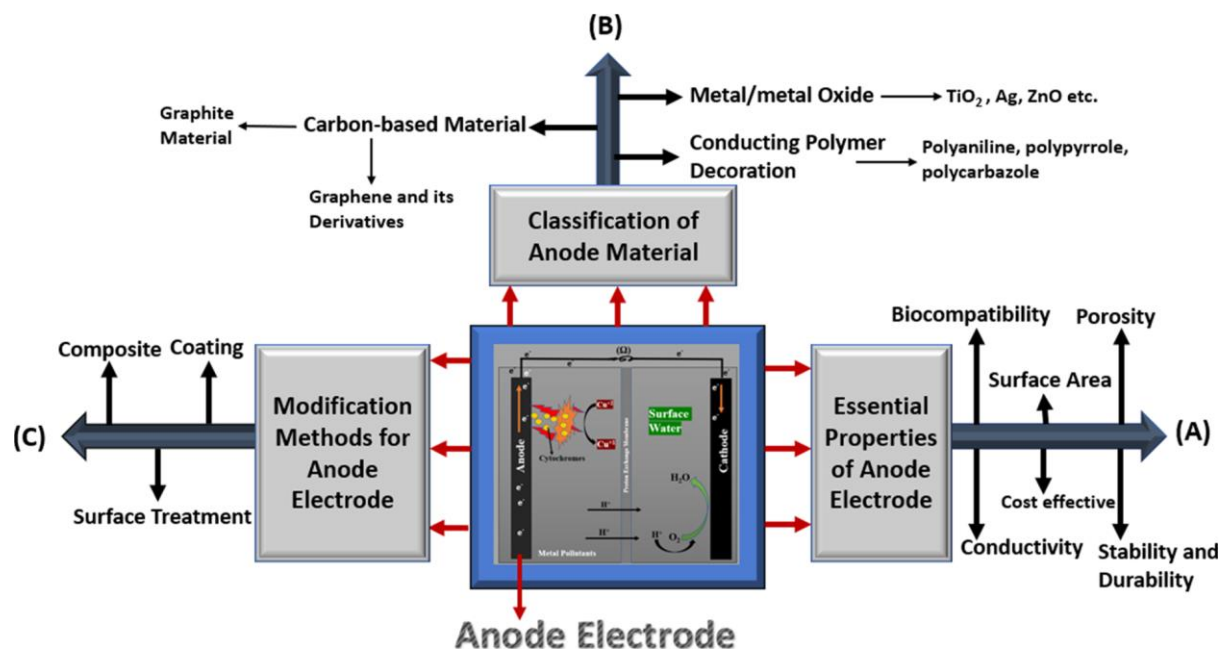
με μεγάλη αγωγιμότητα συμβάλλουν στη μείωση της αντίστασης λόγω του διαλύματος και αυξάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων.

**Ειδική επιφάνεια και Πορώδες:** Η παραγωγή ενέργειας στα MFCs εξαρτάται σημαντικά από την ειδική επιφάνεια της ανόδου. Ειδικότερα, η αντίσταση της ανόδου είναι ανάλογη των ωμικών απωλειών του κελιού και ο καλύτερος τρόπος να μειωθούν οι απώλειες είναι με την αύξηση της επιφάνειας. Επιπλέον, η αυξημένη ειδική επιφάνεια παρέχει περισσότερα σημεία για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που αυξάνει την αποδοτικότητα του ηλεκτροδίου. Οι βιοχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνεια της ανόδου, συνεπώς η ενεργή επιφάνεια επιδρά σημαντικά στην απόδοση του κελιού.

**Βιοσυμβατότητα:** Το υλικό της ανόδου είναι αυτό που έρχεται σε άμεση επαφή με τους μικροοργανισμούς και την αναπνευστική τους διαδικασία. Στα MFCs υλικά όπως ο χαλκός, το ασήμι και ο χρυσός δεν θεωρούνται βιοσυμβατά γιατί είναι επιρρεπή στη διάβρωση. Η τοξικότητα αυτών των συστατικών μπορεί να αναστείλει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που θα οδηγήσει σε μείωση της παραγόμενης ενέργειας.

**Σταθερότητα και Αντοχή:** Η μη βιοσυμβατότητα της ανόδου του με τους μικροοργανισμούς οδηγεί σε φούσκωμα, το οποίο προκαλεί στην περιοχή της ανόδου χημική και μηχανική αστάθεια. Το φούσκωμα μπορεί να προκληθεί από i) διάβρωση, ii) θερμική αστάθεια και iii) χαμηλή μηχανική αντοχή. Επίσης, η επιφάνεια της ανόδου πρέπει να είναι τραχιά για να απομακρύνονται τα μόρια νερού και να δημιουργούνται περισσότερα ενεργά σημεία για τους μικροοργανισμούς.

**Προσβασιμότητα και Κόστος:** Η διαθεσιμότητα και το κόστος του υλικού της ανόδου είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες καθώς επηρεάζουν άμεσα το συνολικό κόστος του κελιού.



Εικόνα 8 – Σχηματική παρουσίαση ενός ηλεκτροδίου ανόδου. (Α)Βασικές ιδιότητες ηλεκτροδίων ανόδου, (Β) Ταξινόμηση των υλικών που χρησιμοποιούνται στην άνοδο, (C) Τεχνικές τροποποίησης για ηλεκτρόδια ανόδου [3].

### 1.3.2.1 Τύποι υλικών ανόδου

Μεγάλη ποικιλία υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί για ηλεκτρόδια ανόδου τα οποία είναι με βάση τον άνθρακα (carbon – based materials), μέταλλα ή οξειδία μετάλλων (metal/metal oxides) και εμπλουτισμένα αγώγιμα πολυμερή (decorated conducting polymeric (CP) materials). Πρόσφατα και πολλά τροποποιημένα υλικά όπως συνθετικής βάσης (composite-based), επεξεργασμένα με αμμωνία (ammonia treated), εμπλουτισμένα με άζωτο (nitrogen enriched), θερμικά επεξεργασμένα (thermally treated) και χημικά τροποποιημένα (chemically modified) άρχισαν να θεωρούνται υποψήφια για τη θέση της ανόδου.

Ωστόσο, τα περισσότερα από τα υλικά που έχουν ήδη μελετηθεί ως ηλεκτρόδια ανόδου δεν παρουσίασαν σημαντική αποδοτικότητα ρεύματος για το MFC, ενώ αυτά που παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα έχουν απαγορευτικό κόστος για να χρησιμοποιηθούν ευρέως.

Τα carbon – based υλικά χρησιμοποιούνται κατεξοχήν για το ηλεκτρόδιο ανόδου των MFCs διότι, εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια με μικρό πορώδες, καλή βιοσυμβατότητα, υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, προσβασιμότητα και ικανοποιητική συμπεριφορά στη μεταφορά ηλεκτρονίων. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα συνήθη carbon – based υλικά που χρησιμοποιούνται στην άνοδο, μαζί με πειραματικά δεδομένα για την ειδική επιφάνεια και την αποτελεσματικότητα του κελιού στην παραγωγή ενέργειας <sup>[4]</sup>.

Commonly used materials as anode electrodes in microbial fuel cells (MFCs).

Electrode	Size of anode	Surface area of anode	Power efficiency
Anode material	Cathode material		
Carbon paper	Carbon paper	2.5 cm × 4.5 cm	22.5 cm <sup>2</sup>
Graphene oxide-CNT	Carbon cloth	-	—
Graphene/Py	Carbon cloth	—	136 g/m <sup>2</sup>
Graphene powder/Polytetrafluoroethylene on carbon cloth	Carbon cloth	4 × 4 cm <sup>2</sup>	—
Carbon brush	—	Anode: length is 2.5 cm, diameter is 2.5 cm. Cathode: length is 1.7 cm, diameter is 1.3 cm.	16 cm <sup>2</sup>
Graphene coating on carbon cloth	Carbon cloth	Cathode: 4 cm × 4cm Anode: 1 cm × 2cm	4 cm <sup>2</sup>
N-doped graphene nanosheets (NGNS) on carbon cloth	Carbon cloth	1 cm × 1.5 cm	597 m <sup>2</sup> /g
Zero-dimension nitrogen-doped carbon dots modification with carbon paper	Carbon paper	2.5cm <sup>2</sup> × 2.5 cm <sup>2</sup>	—
Nickel foam/CNTs/PANI	Carbon cloth	-	1 cm <sup>2</sup> of anode surface-area
Graphene oxide	Carbon paper	Cathode: 5 cm × 5 cm Anode: 2 cm × 1cm	—
Carbon felt	Carbon fiber felt	2.5 × 2.5 cm	2.5 cm <sup>2</sup>
Polypyrrole/Graphene oxide	Carbon felt	3.0 cm × 2.0 cm × 0.5 cm	—
Graphene oxide modification with carbon paper	Carbon paper	5 × 3 cm <sup>2</sup>	—
Graphene/Au composite	Carbon paper	—	6 cm <sup>2</sup>
rGO/Py	Carbon paper	1 cm × 1.5 cm	—
rGO/SnO <sub>2</sub> /Carbon cloth composite	Pt rode	3 cm × 2 cm	6 cm <sup>2</sup>
Carbon cloth	Carbon cloth	2cm × 2cm	4 cm <sup>2</sup>
Polyaniline (PANI) networks onto graphene nanoribbons (GNRs)-coated on carbon paper (CP/GNRs/PANI)	Carbon paper	2cm × 2cm	4 cm <sup>2</sup>
RGO/Carbon cloth-PANI	Carbon felt	1.8 cm × 1.8 cm	—
r-GO sheets/Carbon cloth	Carbon cloth	—	4.5 cm <sup>2</sup>
Graphene nanosheet coating on carbon paper	Carbon cloth	—	—
Graphene	Carbon cloth	—	4 cm <sup>2</sup>
3D-Graphene	Carbon cloth	Anode: 30 mm × 5 mm (diameter × thickness)	9.41 m <sup>2</sup>
Graphite brush	Carbon cloth	3 cm × 2cm	8 cm <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub> and rGO composite	Carbon fiber/brush	1 cm × 1 cm	Anode projected surface area 1 cm <sup>2</sup>
Glassy carbon	Carbon cloth	Length is 1.7 cm and a diameter of 3.0 cm in cathode side and 1.8 cm in anode side	7 cm <sup>2</sup>
Activated carbon cloth	Graphite foil	—	1.5 cm <sup>2</sup> in projected area
Ti/TiO <sub>2</sub>	Pt meshes	2×4cm	—
Titanium rod	Graphite felt	20 mm	20 ± 1 cm <sup>2</sup>
Titanium	—	2 cm × 2 cm	—

Πίνακας 2 - Δεδομένα υλικών ανόδου με βάση τον άνθρακα (carbon based) [3].

Το carbon felt είναι από τα υλικά που χρησιμοποιείται πολύ συχνά στην άνοδο των MFCs. Χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η μηχανική του σταθερότητα μπορεί να είναι υψηλή ανάλογα με το πάχος του και το κόστος του είναι σχετικά προσιτό. Γι αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί και στα αρχικά στάδια της συγκεκριμένης πειραματικής μελέτης.

Άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται συχνά ως ηλεκτρόδια ανόδου στα MFCs είναι τα metal/metal oxides, αλλά η διάβρωσή τους τα καθιστά μη συμβατά με μικροοργανισμούς. Ηλεκτρόδια με βάση ασήμι, νικέλιο, χρυσό, αλουμίνιο, χαλκό, ανοξείδωτο χάλυβα, μολυβδένιο, σίδηρο και τιτάνιο έδειξαν καλή συμπεριφορά λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους αλλά η αντοχή και η βιοσυμβατότητά τους δεν είναι αποδεκτά για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Παρόλα αυτά οι You et al (2011), πέτυχαν  $951.6 \text{ mW/m}^2$  πυκνότητα ισχύος χρησιμοποιώντας ως άνοδο πλέγματα ανοξείδωτου χάλυβα (stainless steel meshes) τροποποιημένα μέσω διάχυσης αερίου.

Ενδιαφέρον αποκτά τελευταία στην επιστημονική κοινότητα η παρασκευή ηλεκτροδίων ανόδου χρησιμοποιώντας φυσικά υλικά όπως απόβλητα βιομάζας λόγω των πλεονεκτημάτων της ανακύκλωσης, της διαθεσιμότητας και της σταθερότητας του υλικού. Πρόσφατα, οι Hung et al. (2019) μελέτησαν την παραγωγή υλικών ηλεκτροδίων ανόδου από υπολείμματα καφέ (coffee waste – based) και πέτυχαν πυκνότητα ισχύος  $3927 \text{ mW/m}^2$ . Εξαιτίας της πολύ μεγάλης κατανάλωσης καφέ παγκοσμίως, παράγονται περίπου έξι τόνοι υπολειμμάτων καφέ το χρόνο. Οπότε, η χρησιμοποίηση αυτού του αποβλήτου για την παραγωγή ηλεκτροδίων ανόδου θα μπορούσε, εκτός από το να μειώσει το κόστος, να διευκολύνει την επίλυση του περιβαλλοντικού προβλήματος που προκύπτει από την απόρριψη τόνων τόνων υπολειμμάτων καφέ ετησίως.

### 1.3.2.2 Stainless Steel (SS)

Ο ανοξείδωτος χάλυβας (SS) είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την άνοδο των MFCs λόγω της αντίστασής του στη διάβρωση, της αντοχής του, της διαθεσιμότητάς του στην αγορά, είναι πιο οικονομικό από τα carbon – based υλικά και μπορεί να προσφέρει σημαντικές λύσεις στην κλιμάκωση των MFCs. Παρόλο που δεν έχει μελετηθεί αρκετά σαν υλικό ο SS έδειξε καλύτερη επίδοση από carbon – based υλικά, ειδικά σε υψηλά δυναμικά [23]. Όμως, υπάρχουν μειονεκτήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν για την ενίσχυση της επίδοσης του SS. Το σημαντικότερο είναι η λεία επιφάνεια που εμποδίζει την προσκόλληση του βιοφίλμ και η παθητικά ημιαγώγιμη επιφανειακή μεμβράνη που μειώνει την αγωγιμότητα της επιφάνειας.

Οι Alaa A. Abbas et al, 2021 αναφέρουν ότι για να αποτελέσει ο SS μια αποδοτική άνοδο σε MFC απαιτείται μεγάλη τραχύτητα στην επιφάνειά του και κατάλληλη σύνθεση αυτής για την ενίσχυση της ανάπτυξης του βιοφίλμ, της σταθερότητας και της ηλεκτροχημικής δραστηριότητας.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται κάποια πειραματικά δεδομένα για την αποτελεσματικότητα του κελιού στην παραγωγή ενέργειας με τη χρήση SS στην άνοδο.

Electrode material	Number of measurements/number of different inoculum samples	Current density A m <sup>-2</sup>	
		Average value	Minimum and maximum
Smooth stainless steel	4/2	19.7	17–23
Macro-structured stainless steel	4/2	20.5	18–22
Micro-structured stainless steel	4/2	21.5	17–25
Graphite	4/2	9.5	7.5–11
Carbon cloth	6/3	33.7	32–36

Πίνακας 3 - Αποτελέσματα υλικών ανόδου από ανοξείδωτο χάλυβα (SS) [3].

### 1.3.3 Εγκλιματισμός

Πρόκειται για τη διαδικασία κατά την οποία ένας μικροοργανισμός προσαρμόζεται σε μια αλλαγή στο περιβάλλον του. Συνήθως ο όρος αναφέρεται σε εργαστηριακές συνθήκες. Στην συγκεκριμένη περίπτωση με τον όρο αυτό περιγράφεται η διαδικασία σχηματισμού του βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο ανόδου.

Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιείται είναι το βακτήριο *E. coli*. Το θρεπτικό μέσο ανάπτυξης του βακτηρίου είναι το Luria-Bertan (LB) το οποίο αποτελείται από 1% (β/ο) τρυπτόνη (tryptone), 1% (β/ο) NaCl, 0.5% (β/ο) εκχύλισμα μαγιάς (yeast extract) σε απιονισμένο νερό. Το pH του μέσου καλλιέργειας ρυθμίζεται στο 7.4 με τη χρήση διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH). Το θρεπτικό μέσο αποστειρώνεται σε αυτόκαυστο (121oC, 20 min). Ακολουθεί εμβολισμός με κύτταρα του βακτηρίου *E.coli*. Η ανάπτυξη του βακτηρίου πραγματοποιείται στους 37°C και 180 rpm για 24 h. Η παρακολούθηση της ανάπτυξης του βακτηρίου πραγματοποιείται με μέτρηση της οπτικής πυκνότητας στα 600 nm. Το διάλυμα αυτό ονομάζεται εμβόλιο ή εμβολιασμός (inoculum). Συγκεκριμένη ποσότητα εμβολίου τοποθετείται στην περιοχή της ανόδου ενός MFC και προστίθεται το καύσιμο που στην παρούσα εργασία είναι η γλυκόζη. Ακόμη, για τη διατήρηση του pH σε κατάλληλα για την ανάπτυξη του μικροοργανισμού επίπεδα προστίθεται ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 7. Με τη βοήθεια ηλεκτροχημικών μεθόδων παρακολουθείται η συμπεριφορά του κελιού. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, το περιεχόμενο του κελιού αδειάζεται και ξαναγεμίζεται με την ίδια ακριβώς διαδικασία. Ο χρόνος που περνάει από τη στιγμή που γεμίζει το κελί μέχρι τη στιγμή που αδειάζει (για να επαναληφθεί η διαδικασία) καλείται κύκλος εγκλιματισμού. Η πρόοδος στην ανάπτυξη του βιοφίλμ παρακολουθείται μέσω της φασματοσκοπείας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS).

### 1.3.4 Ηλεκτροχημική ανάλυση

Στα MFCs η παραγόμενη τάση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα βακτήρια στην άνοδο, η διάχυση του υποστρώματος (π.χ., γλυκόζη) στο βιοφίλμ, η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και άλλα ηλεκτροχημικά κινητικά χαρακτηριστικά. Ο σχεδιασμός των MFCs βελτιώνεται συνεχώς για να ξεπεράσει τους φυσικούς περιορισμούς στην συσκευή όπως οι συνθήκες λειτουργίας η απόσταση των ηλεκτροδίων κλπ., αλλά ο σημαντικότερος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ο μεταβολισμός των μικροοργανισμών και ο ρυθμός μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια. Ο λόγος που μελετώνται διάφοροι τρόποι λειτουργίας των MFCs είναι η σύγκριση της εσωτερικής αντίστασης του κελιού με τις εσωτερικές αντιστάσεις που προκύπτουν από την κινητική και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Οι αντιστάσεις αυτές μπορούν να υπολογιστούν με μεθόδους όπως διακοπή ρεύματος (current interrupt), καμπύλες πόλωσης ή κορυφές πυκνότητας ρεύματος (power density peak). Για τις παραπάνω μεθόδους απαιτείται το κελί να είναι μια απλή αντίσταση που υπακούει στους νόμους του Ohm, ενώ στην πραγματικότητα πρόκειται για συνεισφορά αντιστάσεων που προκύπτουν από τα φαινόμενα που συμβαίνουν μέσα στο κελί (μεταφορά μάζας, ενεργοποίηση κινητικής, μεταφορά φορτίου, ιοντική αντίσταση κ.α.). Η Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS) είναι μια ισχυρή μέθοδος για τη διερεύνηση της δυναμικής των φορτίων που βρίσκονται στο διάλυμα ή στη διεπιφάνεια ενός τέτοιου συστήματος <sup>[22]</sup>.

#### 1.3.4.1 Βασική θεωρία

Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm, η αντίσταση (R) ορίζεται ως ο λόγος της τάσης (V) προς το ρεύμα (I) και μετράται στη συμβατική φορά του ρεύματος. Εκτός από την κανονική αντίσταση, υπάρχουν άλλοι δύο μηχανισμοί που εμποδίζουν τη ροή του ρεύματος στο ηλεκτρικό κύκλωμα. Ο ένας είναι η αυτεπαγωγή τάσεων που προκαλείται από τα μαγνητικά πεδία του ρεύματος που καλείται επαγωγή (L) και ο άλλος είναι η αποθήκευση φορτίων που προκαλείται από την τάση μεταξύ των αγωγών και ονομάζεται χωρητικότητα (C). Η επαγωγή μαζί με τη χωρητικότητα λέγονται άεργη αντίσταση (reactance) (X). Η έννοια της αντίστασης στο AC κύκλωμα έχει επεκταθεί σε μια ποσότητα που ονομάζεται σύνθετη αντίσταση ή εμπέδηση (Z). Η ιδανική αντίσταση έχει μόνο ένα μέγεθος, ενώ η σύνθετη αντίσταση έχει το μέγεθος και τη γωνία φάσης και συνήθως αναπαρίσταται με τη μορφή μιγαδικού αριθμού. Η μονάδα μέτρησης της εμπέδησης είναι ίδια με της αντίστασης, δηλαδή Ohm, στο μιγαδικό επίπεδο όμως το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης είναι η αντίσταση και η εμπέδηση αναπαρίσταται από το φανταστικό μέρος. Έτσι, με την επιβολή στο σύστημα ημιτονοειδούς ρεύματος ή τάσης, το μέγεθος της σύνθετης αντίστασης είναι ο λόγος του πλάτους της τάσης προς το ρεύμα, ενώ η γωνία φάσης της σύνθετης αντίστασης είναι η μετατόπιση φάσης κατά την οποία το ρεύμα είναι

μπροστά από την τάση. Το μέγεθος και η γωνία φάσης της εμπέδησης μπορούν να αναπαραστούν εύκολα με τη βοήθεια του διαγράμματος που αντιπροσωπεύει το διάνυσμα  $Z$  με <sup>[22]</sup> :

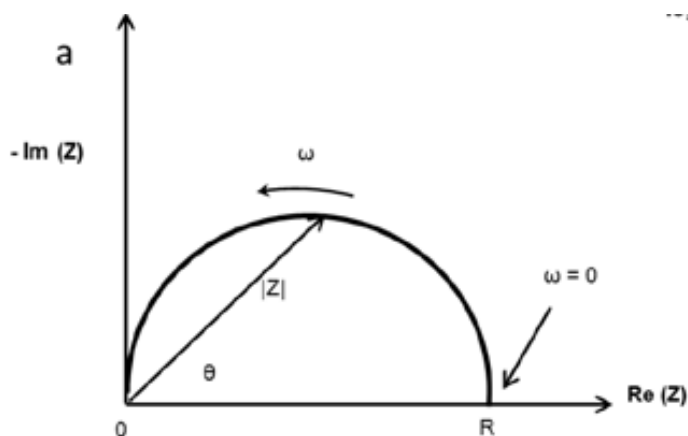
$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2}$$

Εξίσωση 1 – Μέτρο του διανύσματος της εμπέδησης.

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{Z_j}{Z_r} \right)$$

Εξίσωση 2 – Γωνία φάσης του διανύσματος της εμπέδησης.

Τα διαγράμματα Nyquist και Bode χρησιμοποιούνται ευρέως για την αναπαράσταση της εμπέδησης. Στο Nyquist διάγραμμα, στο x- άξονα αναπαρίσταται το πραγματικό μέρος της εμπέδησης και στον y- άξονα το φανταστικό μέρος.



Εικόνα 9 – Αναπαράσταση δεδομένων Φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε Nyquist διάγραμμα <sup>[22]</sup> .

Τα δεδομένα της μέτρησης αυτής αναλύονται συνήθως με την προσαρμογή σε ένα ισοδύναμο μοντέλο ηλεκτρικού κυκλώματος. Τα περισσότερα από τα στοιχεία του κυκλώματος στο μοντέλο είναι κοινά ηλεκτρικά στοιχεία όπως αντιστάσεις, επαγωγείς και πυκνωτές. Η απόκριση της εμπέδησης τέτοιων ιδανικών αντιστάσεων δίνεται παρακάτω:

$$Z_R = R$$

Εξίσωση 3 – Απόκριση της εμπέδησης ιδανικής αντίστασης.



$$Z_L = j\omega L$$

Εξίσωση 4 - Απόκριση της εμπέδησης ιδανικού επαγωγού.

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$$

Εξίσωση 5 - Απόκριση της εμπέδησης ιδανικού πυκνωτή

Η εμπέδηση μιας ιδανικής αντίστασης θα είναι καθαρά πραγματικός αριθμός και το ρεύμα που διέρχεται μέσω της αντίστασης θα είναι πάντα σε φάση με την τάση κατά μήκος της, ενώ η εμπέδηση ενός ιδανικού επαγωγέα και πυκνωτή θα είναι φανταστικός αριθμός.

### 1.3.4.2 Ηλεκτροχημικές Παράμετροι

Οι ηλεκτροχημικές παράμετροι που σχετίζονται με την εμπέδηση είναι <sup>[22]</sup> :

- Αντίσταση του ηλεκτρολύτη: Σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο η αντίσταση που προσδίδεται από το ιοντικό διάλυμα (ηλεκτρολύτης) είναι σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στη συνολική εμπέδηση του στοιχείου. Η συγκέντρωση του ιοντικού διαλύματος εξαρτάται από τον τύπο των ιόντων, τη συγκέντρωση των ιόντων, τη θερμοκρασία και τη γεωμετρία της προβαλλόμενης περιοχής κατά μήκος της οποίας μεταφέρεται το ρεύμα. Περιγράφεται από την εξίσωση 6 που ακολουθεί.

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Εξίσωση 6 – Αντίσταση του ηλεκτρολύτη.

Όπου,  $\rho$  είναι η ειδική αντίσταση του διαλύματος που συχνά εκφράζεται με τον όρο αγωγιμότητα,  $l$  είναι το μήκος και  $A$  η επιφάνεια του αντικειμένου που περιέχει το διάλυμα. Ωστόσο, οι μικροοργανισμοί στο διάλυμα μπορεί επίσης να συμβάλουν στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη.

- Χωρητικότητα διπλής στρώσης: Σε οποιαδήποτε διεπιφάνεια στο πολωμένο σύστημα, όπως μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη υπάρχει διαχωρισμός φορτίου ή διπλό ηλεκτρικό στρώμα, που ισοδυναμεί με έναν πυκνωτή στο ηλεκτρικό κύκλωμα. Ο σχηματισμός του βιοφίλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στο πάχος του διπλού στρώματος, το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει τη χωρητικότητα διπλής στρώσης του συστήματος. Η τιμή της εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η πόλωση των ηλεκτροδίων, η ιοντική συγκέντρωση, η θερμοκρασία, ο τύπος των ιόντων, η τραχύτητα του ηλεκτροδίου κ.λπ.. Η έκφραση της χωρητικότητας διπλής στρώσης έχει αναπτυχθεί μέσω κάποιων

μοντέλων όπως το μοντέλο Helmholtz, το Guoy – Charman, το μοντέλο Stern και το μοντέλο Grahame.

- Αντίσταση πόλωσης: Ένα ηλεκτρόδιο λέγεται πολωμένο αν το εφαρμοζόμενο δυναμικό ηλεκτροδίου ( $E_{app} - E_{OC}$ ) είναι διαφορετικό από το δυναμικό ισορροπίας της χημικής αντίδρασης που οδηγεί στην οξείδωση ή αναγωγή του είδους που βρίσκεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αυτού. Για τις δύο απλές, κινητικά ελεγχόμενες, αντιδράσεις που συμβαίνουν το δυναμικό του κελιού σχετίζεται με το ρεύμα όπως ορίζεται από τους Butler – Volmer, σε μία πιο απλοποιημένη μορφή που παρουσιάζεται στη συνέχεια.

$$I = I_{corr} \left[ e^{\frac{2.303(E-E_{OC})}{\beta_a}} - e^{\frac{-2.303(E-E_{OC})}{\beta_c}} \right]$$

Εξίσωση 7 – Απλοποιημένη μορφή της εξίσωσης Butler – Volmer.

- Όπου  $I$  και  $I_{corr}$  είναι το μετρούμενο ρεύμα κυψελίδας και το ρεύμα διάβρωσης αντίστοιχα,  $\beta_a$  και  $\beta_c$  είναι οι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές βήτα αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας όμως μια μικρή προσέγγιση σήματος στην παραπάνω εξίσωση το ρεύμα διάβρωσης μπορεί να ληφθεί μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \left[ \frac{1}{R_p} \right]$$

Εξίσωση 8 - Ρεύμα διάβρωσης.

Ο παράγοντας  $R_p$  ονομάζεται αντίσταση πόλωσης. Συνεπώς, το ρεύμα μπορεί να υπολογιστεί γνωρίζοντας την αντίσταση πόλωσης και τους συντελεστές βήτα.

- Αντίσταση μεταφοράς φορτίου: Η μεταφορά ηλεκτρονίων από τα ιοντικά είδη που περιέχονται στο διάλυμα προς το στερεό μέταλλο ονομάζεται αντίδραση μεταφοράς φορτίου, η οποία εξαρτάται από το είδος της αντίδρασης, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση των αντιδρώντων και το δυναμικό. Η γενική σχέση μεταξύ του δυναμικού και του ρεύματος που σχετίζεται με την ποσότητα των ηλεκτρονίων και τη μεταφορά φορτίου δίνεται από την εξίσωση που περιγράφεται παρακάτω.

$$i = i_0 \left[ \frac{C_o}{C_o^*} \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right]$$

Εξίσωση 9 – Το ρεύμα που σχετίζεται με την ποσότητα των ηλεκτρονίων και τη μεταφορά φορτίου.

Όπου,

$i_0$  είναι η πυκνότητα ανταλλαγής,

$C_o$  είναι η συγκέντρωση του οξειδωτικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου,

$C_o^*$  είναι η συγκέντρωση του οξειδωτικού στον κύριο όγκο του διαλύματος,

$C_R$  είναι η συγκέντρωση του αναγωγικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου,

$C_R^*$  είναι η συγκέντρωση του αναγωγικού στον κύριο όγκο του διαλύματος,

$z$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν,

$\alpha$  είναι η τάξη της αντίδρασης,

$F$  είναι η σταθερά Faraday,

$\eta$  είναι η υπέρταση,

$T$  η θερμοκρασία και  $R$  η σταθερά των αερίων.

Όταν η συγκέντρωση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ίδια με αυτή στον κύριο όγκο του διαλύματος η εξίσωση απλοποιείται στη μορφή που ακολουθεί (Εξίσωση 10) και ονομάζεται εξίσωση Butler – Volmer. Η εξίσωση αυτή ισχύει όταν η πόλωση εξαρτάται μόνο από την κινητική μεταφοράς φορτίου, παραδείγματος χάρη σε ένα πλήρως αναδευόμενο σύστημα.

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right]$$

Εξίσωση 10 - Butler – Volmer.

Όταν η υπέρταση είναι πολύ μικρή και το ηλεκτροχημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου δίνεται από τη σχέση:

$$R_{CT} = \frac{RT}{zF i_0}$$

Εξίσωση 11 – Αντίσταση μεταφοράς φορτίου σε σύστημα που ισορροπεί.

Αν η  $R_{CT}$  είναι γνωστή, από αυτή την εξίσωση μπορεί να υπολογιστεί το  $i_0$ .

- Διάχυση: Η διάχυση έχει σημαντικό ρόλο στις διεργασίες μεταφοράς μάζας από τον κύριο όγκο του διαλύματος στο βιοφίλμ. Τα υποστρώματα πρέπει να διαχυθούν μέσω του βιοφίλμ, να οξειδωθούν και τα προϊόντα που σχηματίζονται πρέπει να

διαχθούν πίσω στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη. Τέτοια διάχυση είναι αισθητή μόνο στη χαμηλότερη συχνότητα εναλλασσόμενου ρεύματος (AC), ενώ σε μεγαλύτερη συχνότητα ρεύματος (AC) η εμπέδηση λόγω διάχυσης είναι αμελητέα διότι, ο χρόνος δεν επαρκεί ώστε τα αντιδρώντα να μετακινηθούν από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην επιφάνεια για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

### 1.3.4.3 Εμπέδηση Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου

Η μέτρηση EIS είναι μια απλή διαδικασία που συνήθως διεξάγεται με τη βοήθεια ενός αναλυτή απόκρισης συχνότητας σε συνδυασμό με έναν ποτενσιοστάτη. Το εύρος των συχνοτήτων κυμαίνεται συνήθως από 100 KHz έως 1 mHz και εφαρμόζεται ένα μικρό εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) με σήμα πλάτους 5 ή 10 mV για την ανάλυση του ρεύματος απόκρισης του MFC χωρίς να διαταραχθεί η λειτουργία του. Τέτοιου μικρού μεγέθους σήμα δεν δημιουργεί μεγάλη υπέρταση ( $\eta$ ) που θα μπορούσε να διαταράξει το σύστημα. Ανάλογα με το σκοπό της μέτρησης το κελί μπορεί να συνδεθεί στον ποτενσιοστάτη είτε σε δύο είτε σε τρία ηλεκτρόδια. Στην περίπτωση των δύο ηλεκτροδίων το ένα ηλεκτρόδιο συνδέεται ως ηλεκτρόδιο εργασίας και το άλλο χρησιμεύει ως ηλεκτρόδιο μέτρησης και αναφοράς ταυτόχρονα. Ωστόσο, τέτοιου είδους μετρήσεις υποθέτουν ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου μέτρησης και αναφοράς δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της μέτρησης, κάτι που απέχει από την πραγματική λειτουργία των Μικροβιακών Κελιών Καυσίμου [22]. Λόγω της διάταξης της κυψελίδας που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία η σύνδεση σε δύο ηλεκτρόδια ήταν ο μόνος τρόπος να επιτευχθεί η συγκεκριμένη μέτρηση και τα απαραίτητα διαγράμματα κατασκευάστηκαν μέσω του λογισμικού και των μοντέλων του ποτενσιοστάτη EC- Lab.

Η συνολική ισχύς που λαμβάνεται από τα MFCs περιορίζεται λόγω της υψηλής εσωτερικής αντίστασης. Συνεπώς, απαιτείται η ανάλυση των διαφόρων συστατικών της εσωτερικής αντίστασης και της συνεισφοράς τους στη συνολική εσωτερική αντίσταση του κελιού στοχεύοντας στην υπερνίκηση αυτών με τη χρήση των κατάλληλων μεθοδολογιών.

Όταν η ροή ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα μια ηλεκτροχημική αντίδραση ονομάζεται ροή Faraday, ενώ όταν η ροή ρεύματος δεν οδηγεί σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δεν είναι ροή Faraday. Η εσωτερική αντίσταση προκύπτει από το συνδυασμό αντιστάσεων ροής Faraday και ροής μη Faraday οπότε μπορεί να εκφραστεί από την παρακάτω εξίσωση (12):

$$R_{int} = R_{\Omega} + R_p^a + R_p^c$$

Εξίσωση 12 - Εσωτερική αντίσταση.

Όπου,

$R_{\Omega}$  : Ωμική αντίσταση (μη Faraday)

$R_p$ : Αντίσταση πόλωσης (Faraday)

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η αντίσταση πόλωσης  $R_p$  συντίθεται από τις απώλειες ενεργοποίησης λόγω μεταφοράς φορτίου  $R_{act}$  και τις απώλειες συγκέντρωσης λόγω διάχυσης  $R_{conc}$  η εξίσωση 12 μπορεί να επεκταθεί ως εξής <sup>[22]</sup> :

$$R_{int} = R_{\Omega} + R_{act}^a + R_{act}^c + R_{conc}^a + R_{conc}^c$$

Εξίσωση 13 – Εσωτερική αντίσταση σε εκτεταμένη μορφή.

Συμπερασματικά, η Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (EIS) αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου σε ένα MFC. Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης συλλέγονται τα τελευταία χρόνια για διάφορες συνθήκες λειτουργίας και εφαρμογές των MFCs <sup>[8]</sup> .

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Υλικά

Η πειραματική μελέτη πραγματοποιήθηκε σε μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου μονού θαλάμου (single chamber). Τα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν γυάλινες φιάλες αντιδραστηρίου (reagent glass bootles) των 100 και των 250 ml. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης ειδικά σχεδιασμένα καπάκια από PETC, τα οποία παράχθηκαν μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης. Τα πώματα είχαν μία μεγάλη οπή στο κέντρο τους για την τοποθέτηση της καθόδου και τρεις πολύ μικρότερες στο πλάι. Το υλικό της ανόδου διαπεράστηκε από ένα μεταλλικό σύρμα (αγώγιμο), η άνοδος τοποθετήθηκε στο εσωτερικό της φιάλης μαζί με το σύρμα το οποίο εξέρχεται από το κελί μέσω της μίας μικρής οπής που υπάρχει στο καπάκι της φιάλης. Ταυτόχρονα, στο καπάκι της φιάλης έχει τοποθετηθεί η κάθοδος με τρόπο ώστε να παραμείνει σταθερή και να έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Αφού ασφαλιστεί το καπάκι στο δοχείο, πραγματοποιείται η τροφοδοσία μέσω ενός μικρού σωλήνα που έχει τοποθετηθεί σε μία άλλη από τις οπές. Στη συνέχεια, για την εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό της κυψελίδας οι οπές καλύπτονται περιμετρικά και εξ ολοκλήρου (όπου είναι απαραίτητο) εφαρμόζοντας κόλλα σιλικόνης. Πρόκειται για διεργασία διαλείποντος έργου. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία που περιγράφηκε πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις όπως περιγράφονται παρακάτω.

### 2.2 Κάθοδος

Η κάθοδος που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα ήταν κεραμική, η οποία είχε υποστεί τροποποίηση σε άλλη πειραματική μελέτη<sup>[38]</sup>. Ειδικότερα, πρόκειται για κυλινδρικούς σωλήνες μουλίτη, οι οποίοι εσωτερικά είχαν επενδυθεί με πλέγμα ανοξειδωτού χάλυβα για την αποδοτικότερη συλλογή ηλεκτρονίων. Η σταθεροποίηση του πλέγματος στο εσωτερικό του σωλήνα επιτεύχθηκε με τη χρήση μίγματος ιπτάμενης τέφρας (FA) και ενός αγώγιμου πολυμερούς με άνθρακα, ακρυλικής βάσης (HSF54-YSHIELD, Γερμανία), το οποίο εφαρμόστηκε σε τέσσερις στρώσεις. Επιπλέον, για στην εξωτερική στεγανοποίηση του ηλεκτροδίου εφαρμόστηκε μια στρώση υδρόφοβο υλικό (MR-FIX9H – Auto Ceramics Coating, Κίνα)<sup>[38]</sup>. Το κάτω άκρο σφραγίστηκε με μεμβράνη parafilm ώστε να μονωθεί η περιοχή της καθόδου από τον ηλεκτρολύτη. Το άνω άκρο ήταν σε επαφή με την ατμόσφαιρα ώστε να επικρατούν οι αναγκαίες αερόβιες συνθήκες. Το πλέγμα προεξείχε από το άνω άκρο για τη διευκόλυνση της συνδεσμολογίας.



Εικόνα 10 - Κεραμική κάθοδος που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές μετρήσεις.

### 2.3 Όργανα

Στα πλαίσια των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής όργανα:

- Ποτενσιοστάτης: SP-150 Biologic
- Μετρητικά: HP Multimeter 34401A
- Πεχάμετρο: WinLab Data Line pH-Meter
- Αγωγιμόμετρο: CDM 83 Conductivity meter
- Μαγνητικός αναδευτήρας: Bio Magnetic Stirrer MMS – 3000

### 2.4 Carbon felt

Αρχικά μελετήθηκε η συμπεριφορά του κελιού με υλικό ανόδου ανθρακοϋφασμα (carbon felt) διαστάσεων σε cm (7,5\*4,1\*0,3), και μάζας 0,9023 g. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε φιάλη των 100 ml με ωφέλιμο όγκο σχεδόν 85 ml. Εκ των οποίων τα 2,5 ml ήταν ο εμβολιασμός (μικροοργανισμός μαζί θρεπτικό), τα 10ml ήταν γλυκόζη με COD περίπου 1000 mg/L και στο τέλος προστέθηκε buffer pH=7 μέχρις ότου να γεμίσει το δοχείο (περίπου 70 ml). Στο δοχείο είχε τοποθετηθεί και μαγνήτης για την ανάδευση του διαλύματος με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Κατά την έναρξη των πειραμάτων δοκιμάστηκε επίσης η σύνθεση του μίγματος τροφοδοσίας με 10ml εμβολιασμού, 45 ml γλυκόζης και προσθήκη όξινου ανθρακικού νατρίου ( $\text{NaHCO}_3$ ). Στα πλαίσια των κύκλων εγκλιματισμού στο εξωτερικό κύκλωμα είχε εφαρμοστεί σε παράλληλη συνδεσμολογία αντίσταση 1kOhm και λαμβάνονταν δεδομένα I-t και V-t χρησιμοποιώντας το πολύμετρο. Στο πέρας του κάθε κύκλου μετρήθηκε η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), χωρίς την εφαρμογή της εξωτερικής αντίστασης στην πειραματική διάταξη. Μετά τη λήξη

της μέτρησης αυτής, δείγμα από το περιεχόμενο του δοχείου αποθηκεύτηκε στο ψυγείο για τη διατήρηση της σύστασής του αναλλοίωτης μέχρι την πραγματοποίηση της μέτρησης του COD.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 7 κύκλοι εγκλιματισμού. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν 4 κύκλοι όπου εξαιτίας κάποιων εξωτερικών δυσκολιών ο τελευταίος κύκλος δεν ολοκληρώθηκε, με αποτέλεσμα την καταστροφή του πειράματος. Ύστερα, ακόμη 3 κύκλοι εγκλιματισμού έλαβαν χώρα επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία από την αρχή.

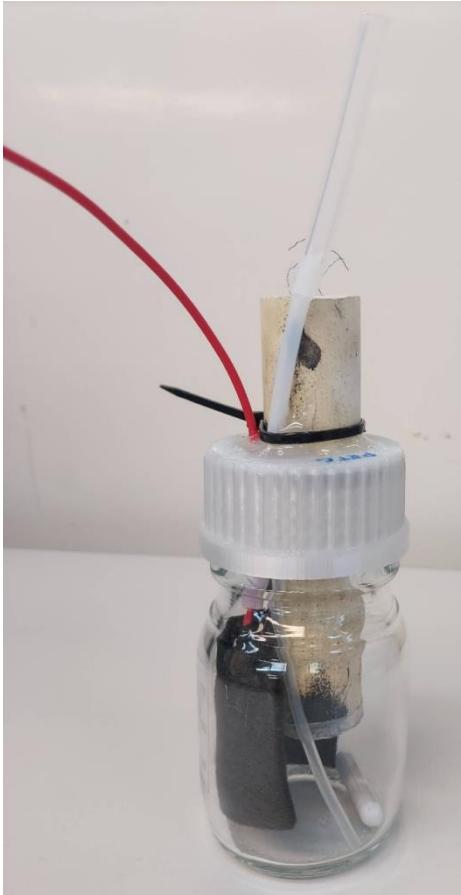


Εικόνα 11 - Carbon felt που χρησιμοποιήθηκε στην άνοδο.



Εικόνα 12 - Carbon felt με σύρμα για τη συνδεσμολογία.





Εικόνα 13 – Μικροβιακό κελί καυσίμου μονού θαλάμου με carbon felt άνοδο.

## 2.5 Stainless steel

Εφόσον ολοκληρώθηκε η διαδικασία εγκλιματισμού επιτυχώς για το carbon felt ηλεκτρόδιο ανόδου, ακολουθήθηκε αντίστοιχη διαδικασία με ηλεκτρόδια ανόδου δύο μορφές ανοξειδωτου χάλυβα αυτή τη φορά. Σκοπός ήταν μετά των εγκλιματισμό αυτών να τοποθετηθεί και πραγματικό απόβλητο στο μίγμα τροφοδοσίας των κελιών για να αξιολογηθεί η βιοαποικοδόμησή του. Συγκεκριμένα, σε δύο φιάλες των 250 ml, τοποθετήθηκε στην πρώτη ένα κουβάρι σύρματος ανοξειδωτου χάλυβα (MFC1 wire) (κοινώς σύρμα για τις κατσαρόλες) ως άνοδος και στη δεύτερη ανοξειδωτος χάλυβας σε μορφή σπόγγου (MFC2 sponge) (κοινώς σφουγγάρι). Στην πρώτη περίπτωση η άκρη του σύρματος αυτούσιου ήταν ικανή να διαπεράσει την οπή στο πώμα και να χρησιμοποιηθεί για την συνδεσμολογία, ενώ στην περίπτωση του σπόγγου εφαρμόστηκε χάλκινο σύρμα σε αυτόν για τον ίδιο λόγο. Θεωρώντας ότι και τα δύο είχαν κυλινδρικό σχήμα, για το wire  $L_w=5,5$  cm,  $R_w=2$  cm και μάζα 19,6604 g, ενώ για το sponge  $L_s=8$  cm,  $R_s=1,5$  cm και μάζα 4,4549 g. Ο ωφέλιμος όγκος του κάθε δοχείου ήταν 230 ml περίπου, εκ των οποίων, κατ' αναλογία με το κελί των 100ml ήταν τα 6,25 ml ο εμβολιασμός, τα 25 ml η γλυκόζη και τα υπόλοιπα περίπου 199 ml το buffer pH=7. Για το μίγμα buffer και γλυκόζης μετράται το pH και η

αγωγιμότητα πρώτου τοποθετηθεί στο εσωτερικό του κελιού. Το δοχείο γεμίζεται με το παραπάνω περιεχόμενο, σφραγίζεται το πώμα και ακολουθεί η διαδικασία μόνωσης της κυψελίδας με κόλλα σιλικόνης. Στα πλαίσια των κύκλων εγκλιματισμού σε κάθε κελί είχε συνδεθεί σε σειρά εξωτερική αντίσταση 100 Ohm και λαμβάνονταν δεδομένα I-t για τα δύο κελιά ταυτόχρονα χρησιμοποιώντας δύο πολύμετρα (ένα για τη μέτρηση κάθε κελιού). Στο τέλος κάθε κύκλου η εξωτερική αντίσταση αποσυνδεόταν και πραγματοποιούνταν η μέτρηση EIS με τον ποτενσιοστάτη για κάθε κελί ξεχωριστά. Τέλος, ένα δείγμα από κάθε δοχείο οδηγούνταν σε μετρήσεις pH και αγωγιμότητας και ύστερα αποθηκευόταν στο ψυγείο για τη διατήρηση της σύστασής τους αναλλοίωτης μέχρι την πραγματοποίηση των μετρήσεων του COD .



Εικόνα 14 – Άνοδοι από ανοξείδωτο χάλυβα, καλωδιακής μορφής (wire) αριστερά, σπογγώδους μορφής (sponge) δεξιά.



Εικόνα 15 - MFC1 wire (αριστερά) , MFC2 sponge (δεξιά) - άδεια.



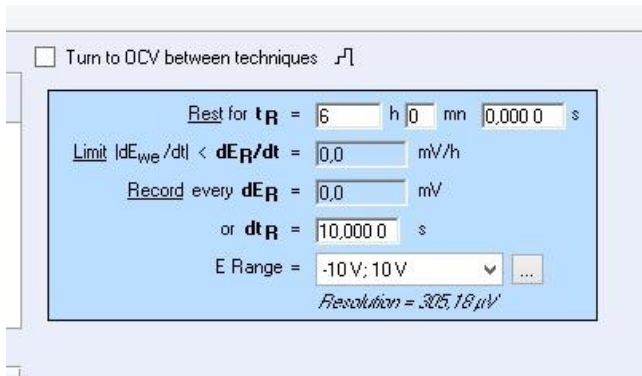
Εικόνα 16 - MFC1 (αριστερά), MFC2 (δεξιά) σε λειτουργία.

## 2.6 Απόβλητο Βυρσοδεψίας

Μετά τη λήξη του 5<sup>ου</sup> κύκλου εγκλιματισμού στο δοχείο τοποθετήθηκε απόβλητο βυρσοδεψίας με αρχικό COD 3804 mg/L τα οποίο είχε πρώτα αραιωθεί μέχρι COD περίπου 1000 mg/L. Ο ωφέλιμος όγκος της κυψελίδας πληρώθηκε μόνο από το αραιωμένο διάλυμα αποβλήτου ~230ml, το δοχείο σφραγίστηκε με το πώμα και μονώθηκε με τη χρήση κόλλας σιλικόνης. Κάθε κελί μελετήθηκε ξεχωριστά, με σειρά μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν αποκλειστικά στον ποτενσιοστάτη, πανομοιότυπες και για τα δύο κελιά, οι οποίες ήταν:

- ✚ OCV (Open Circuit Voltage) , Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος για 6 ώρες:

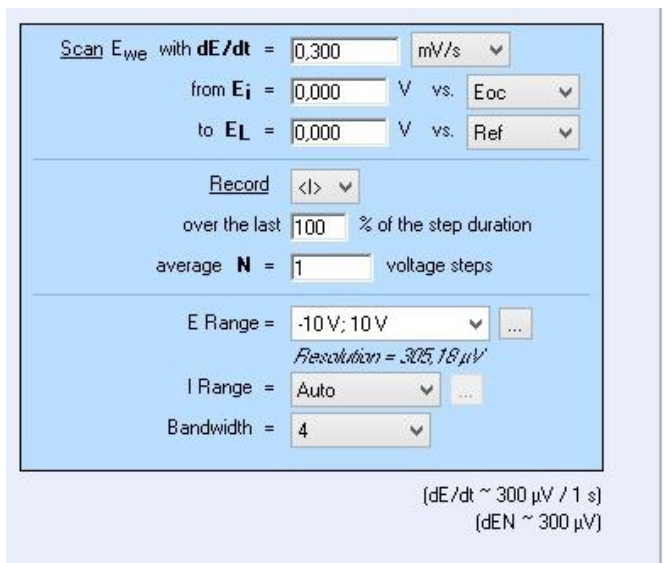
Πρόκειται για καταγραφή του Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος, το οποίο αντιπροσωπεύει τη μέγιστη τιμή δυναμικού του συστήματος και λαμβάνεται όταν το ρεύμα είναι μηδέν. Στόχος της μέτρησης αυτής είναι η σταθεροποίηση του Δυναμικού αυτού σε συγκεκριμένη τιμή, η οποία συνήθως επιτυγχάνεται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα.



Εικόνα 17 – OCV: οι ρυθμίσεις του ποτενσιοστάτη που χρησιμοποιήθηκαν στη μέτρηση.

#### ✚ IVC (I-V Characterization), Χαρακτηρισμός I-V:

Η μέτρηση αυτή χρησιμοποιείται κατεξοχήν για τη μελέτη φωτοβολταϊκών και κελιών καυσίμου. Η αρχή της μεθόδου είναι η εφαρμογή γραμμικής σάρωσης δυναμικού και μέτρηση του αντίστοιχου ρεύματος. Από τη συγκεκριμένη μέτρηση μπορεί να ληφθεί το μέγιστο ρεύμα που παράγει η κυψελίδα το οποίο υπολογίζεται όταν η τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι μηδενική.



Εικόνα 18 – IVC: οι ρυθμίσεις του ποτενσιοστάτη που χρησιμοποιήθηκαν στη μέτρηση.

#### ✚ CLD (Constant Load Discharge), Αποφόρτιση Σταθερού Φορτίου:

Μετράται η αποφόρτιση του κελιού σε σταθερή αντίσταση, η οποία επιτυγχάνεται ελέγχοντας το ρεύμα έτσι ώστε ο λόγος E/I να παραμένει σταθερός. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε για  $R = E/I = 100 \text{ Ohm}$  και διάρκεια 90 h.

Turn to OCV between techniques: 1

0 1

① Start discharge on  $R = E/I = 100,000$  kOhm

for at most  $t_M = 90$  h  $0$  mn  $0,0000$  s

Limit  $|E_{we}| < E_M = 0,000$  V

$|\Delta Q| > \Delta Q_M = 0,000$  mA.h

$\langle \Rightarrow \Delta x_M = 0,000$

Record every  $dE = 0,0$  mV

$dq = 0,000$  mA.h

$dt = 300,0000$  s

E Range =  $-10$  V;  $10$  V

Resolution =  $305,18 \mu V$

I Range =  $1$  A

Bandwidth =  $4$

② Rest for  $t_R = 0$  h  $0$  mn  $0,0000$  s

Limit  $|dE_{we}/dt| < dE_R/dt = 0,0$  mV/h

Record every  $dE_R = 0,0$  mV

or  $dt_R = 0,0000$  s

(If  $t_R = 0$  or  $|\Delta Q| > \Delta Q_M$  skip ②)

③ If  $|E_{we}| > E_L = pass$  V go to ①

Εικόνα 19 – CLD: οι ρυθμίσεις του ποτενσιοστάτη που χρησιμοποιήθηκαν στη μέτρηση.

Αντίστοιχα με τους κύκλους εγκλιματισμού, πριν την έναρξη και μετά τη λήξη του κάθε κύκλου αποβλήτου μετρήθηκε το pH, η αγωγιμότητα. Στο τέλος, δείγμα από το περιεχόμενο του εκάστοτε δοχείου τοποθετήθηκε στο ψυγείο για την αποφυγή αλλοίωσης του περιεχομένου του μέχρι την πραγματοποίηση της μέτρησης του COD.

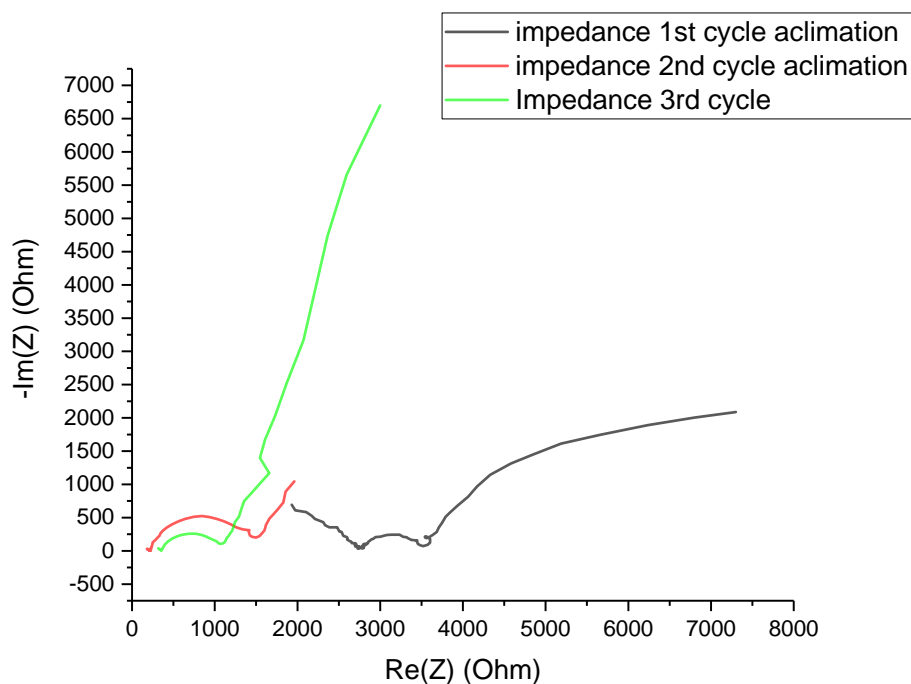
Επιπλέον, να σημειωθεί ότι το χρονικό διάστημα που χρειάστηκε για τη μελέτη του MFC1 (wire) σχετικά με το απόβλητο, το MFC 2 (sponge) βρισκόταν σε αδράνεια που επιτεύχθηκε αδειάζοντας το περιεχόμενο του τελευταίου κύκλου και γεμίζοντάς το μόνο με buffer pH=7.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 3.1 Carbon felt

##### 3.1.1 Carbon felt 1

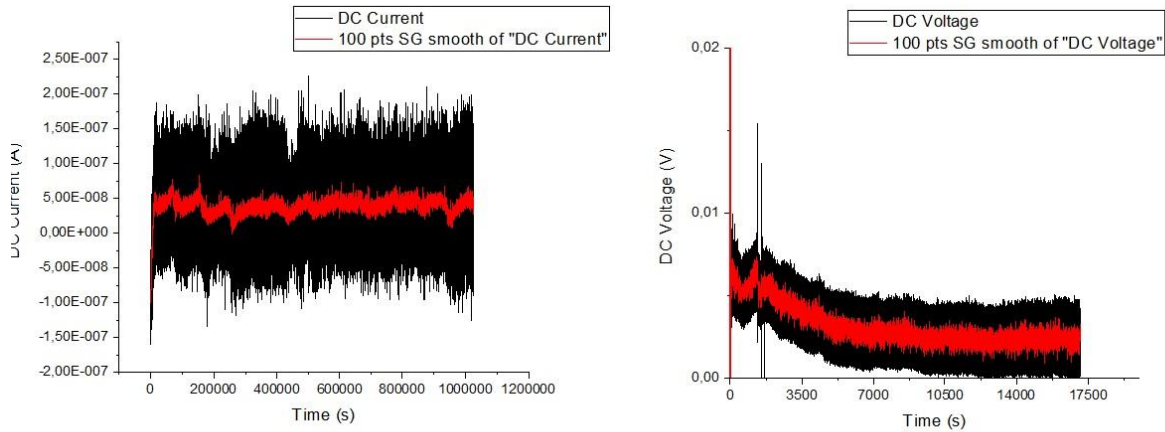
Στο πρώτο carbon felt πραγματοποιήθηκαν πειραματικά 4 κύκλοι εγκλιματισμού. Στο τέλος του 4<sup>ου</sup> όπως αναφέρθηκε παραπάνω δεν ήταν δυνατή η λήψη αποτελεσμάτων, οπότε στο διάγραμμα της εμπέδησης που ακολουθεί παρουσιάζονται τα δεδομένα των πρώτων τριών κύκλων. Η καμπύλη που εμφανίζεται στο διάγραμμα αναπαριστά την αντίσταση του διαλύματος, όσο μικρότερη η καμπύλη τόσο μικρότερη η αντίσταση. Παρατηρείται ότι όσο προχωρούν οι κύκλοι η καμπύλη πράγματι μειώνεται που σημαίνει ότι επιτυγχάνεται η προσκόλληση του βιοφίλμ στην άνοδο.



Εικόνα 20 – Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης των κύκλων εγκλιματισμού του carbon felt 1.

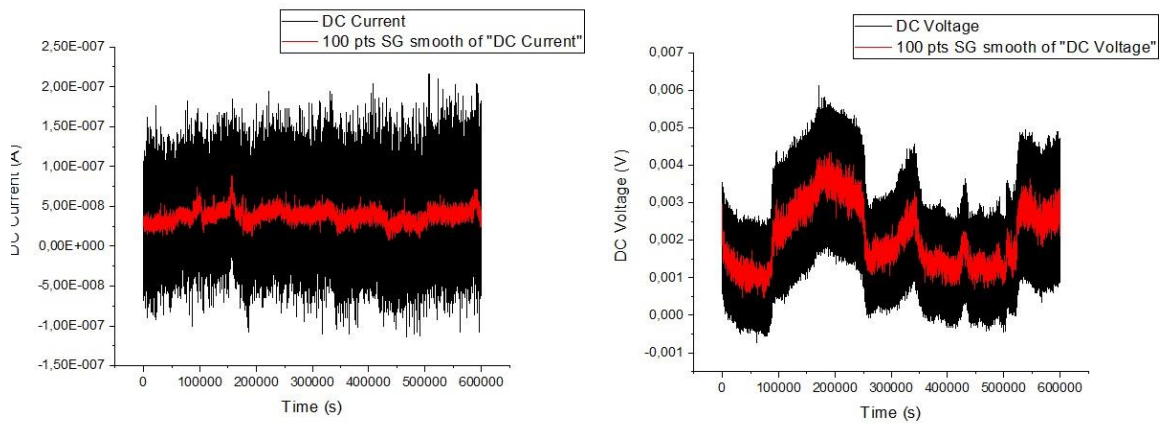
Παρουσιάζονται ακολούθως τα διαγράμματα τάσης χρόνου και έντασης χρόνου που λήφθηκαν σε κάθε κύκλο εγκλιματισμού κατά την πειραματική διαδικασία.

1<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού:



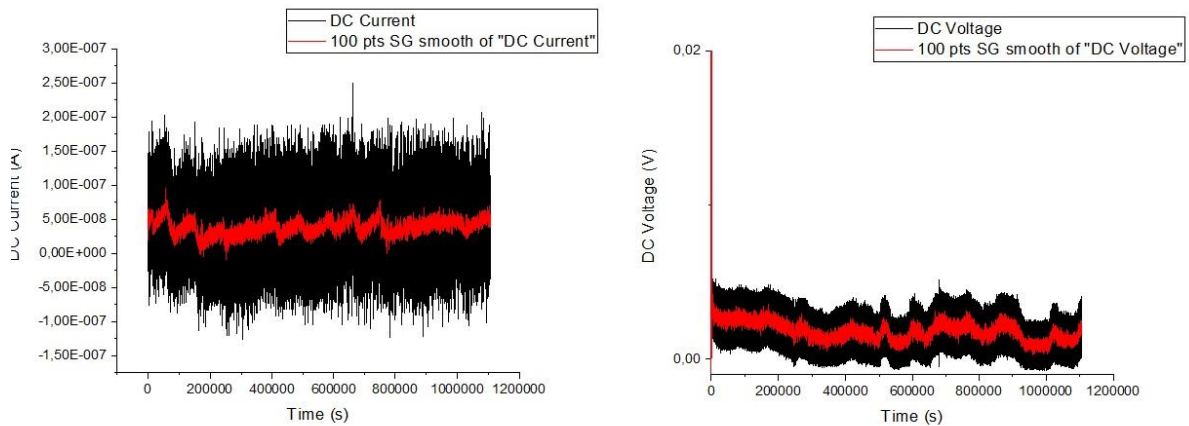
Εικόνα 21 – 1<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 1, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά).

2<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού:



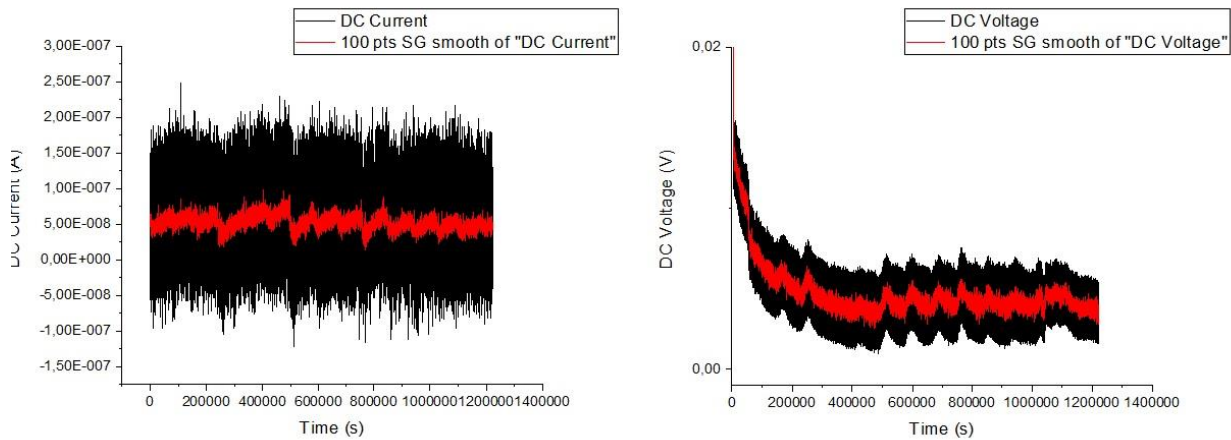
Εικόνα 22 – 2<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 1, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά).

3<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού:



Εικόνα 23 – 3<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 1, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά).

4<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (όσα δεδομένα συλλέχθηκαν):



Εικόνα 24 – 4<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 1, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά).

Το ρεύμα που μετρήθηκε ήταν σχετικά σταθερό αρκετά χαμηλό και για τους τέσσερις κύκλους εγκλιματισμού, με τις τιμές των κύκλων να βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Επιπλέον, η τάση που μετρήθηκε κατά τη διάρκεια αυτών των τεσσάρων κύκλων εγκλιματισμού έλαβε καλύτερο εύρος τιμών σε σχέση με αυτό του ρεύματος. Δεν παρατηρήθηκε κάποια εξέλιξη ούτε στην τάση ούτε στην ένταση με το πέρας των τεσσάρων αυτών κύκλων που να οδηγεί σε κάποιο συμπέρασμα.

Στη συνέχεια παραθέτονται τα δεδομένα που αφορούν την αποδόμηση του οργανικού φορτίου του υδατικού διαλύματος γλυκόζης (10 g/L) που χρησιμοποιήθηκε στους κύκλους εγκλιματισμού. Η αξιολόγηση έγινε μέσω των μετρήσεων COD του διαλύματος στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.

Carbon felt 1				
Acclimation Cycle	Duration (h)	COD start	COD stop	% COD Reduction
1st	284,83	aprox 1000	876	12,4
2nd	166,71	aprox 1000	765	23,5
3rd	307,18	aprox 1000	701	29,9
4rth	unknown	aprox 1000	no sample	-

Πίνακας 4 – Δεδομένα COD για τη μικροβιακή κυψελίδα με ηλεκτρόδιο ανόδου το carbon felt 1.

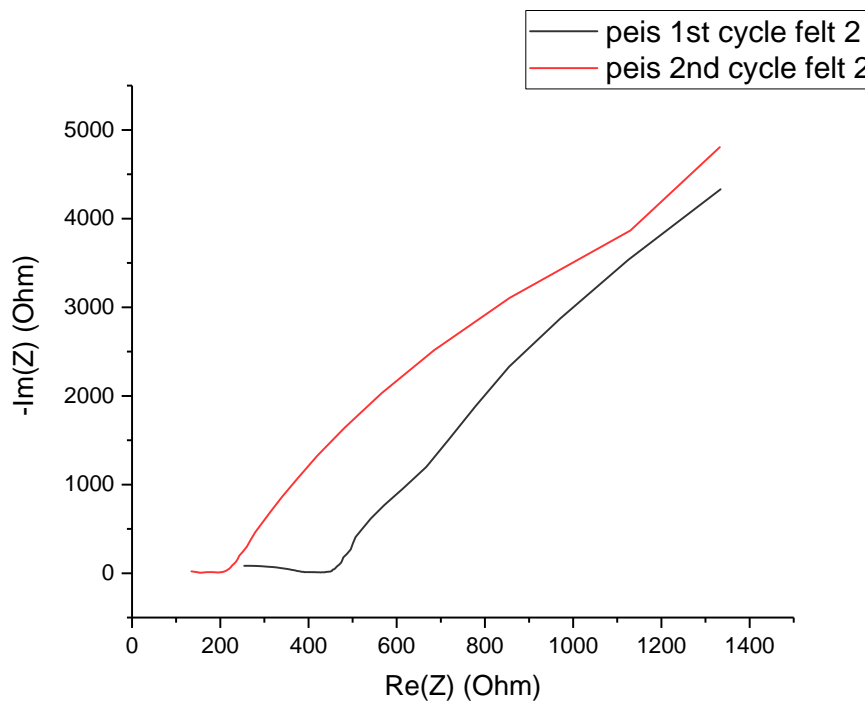
Η μείωση του οργανικού φορτίου είναι βασική λειτουργία για τα MFC. Όπως ήταν αναμενόμενο, μετά από κάθε κύκλο η μείωση του COD αυξανόταν, ωστόσο η επί τοις 100 απόδοση του κελιού δεν ήταν ικανοποιητική για κριθεί αποτελεσματική η λειτουργία της συγκεκριμένης διάταξης.



### 3.1.2 Carbon felt 2

Στο δεύτερο carbon felt επαναλήφθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία, με τρεις κύκλους εγκλιματισμού αυτή τη φορά. Στον 3<sup>ο</sup> κύκλο εφαρμόστηκε διαφορετική κάθοδος, από rhexiglass με εξωτερική επικάλυψη με  $MgO_2$ , ώστε να ελεγχθεί αν η κάθοδος επηρεάζει την αποδοτικότητα του ρεύματος. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε όμως, οπότε δεν λήφθηκαν δεδομένα στο τέλος του κύκλου αυτού (EIS και COD).

Παρουσιάζονται τα δεδομένα που λήφθηκαν από τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης για τους δύο πρώτους κύκλους:

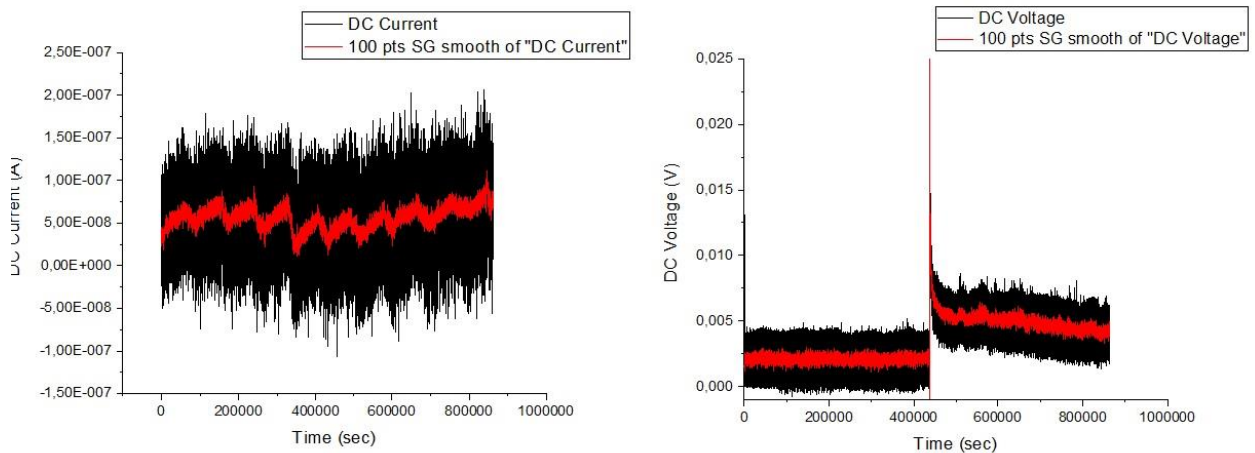


Εικόνα 25 – Διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης των κύκλων εγκλιματισμού του carbon felt 2.

Αντίστοιχα με το πρώτο ανθρακοϋφασμα, κι εδώ παρατηρείται μείωση της αντίστασης στον δεύτερο κύκλο εγκλιματισμού που σηματοδοτεί την ανάπτυξη του βιοφίλμ από κύκλο σε κύκλο.

Τα δεδομένα τάσης χρόνου και έντασης χρόνου που λήφθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω για τον κάθε κύκλο εγκλιματισμού ξεχωριστά.

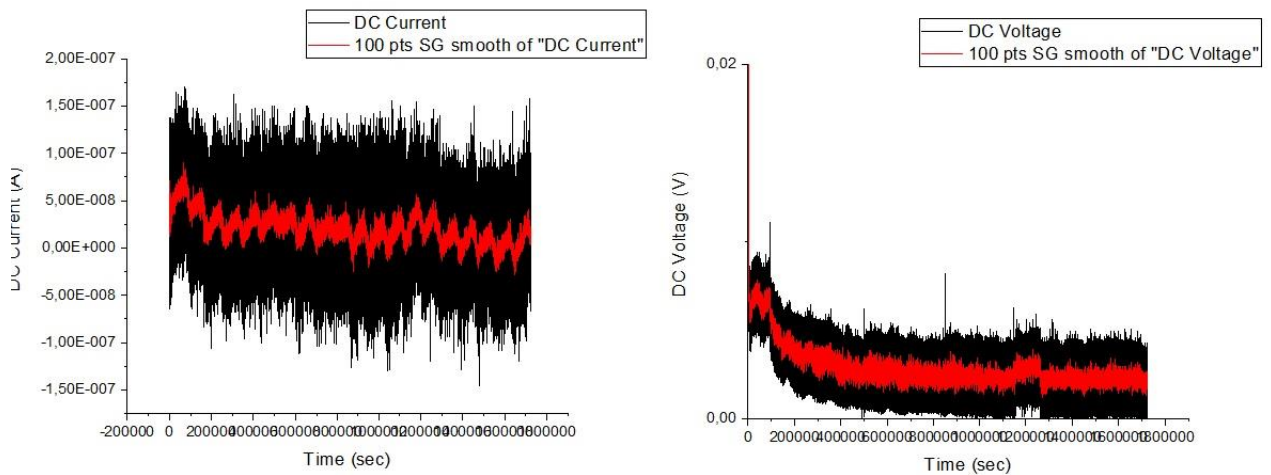
1<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού:



Εικόνα 26 – 1<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 2, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά).

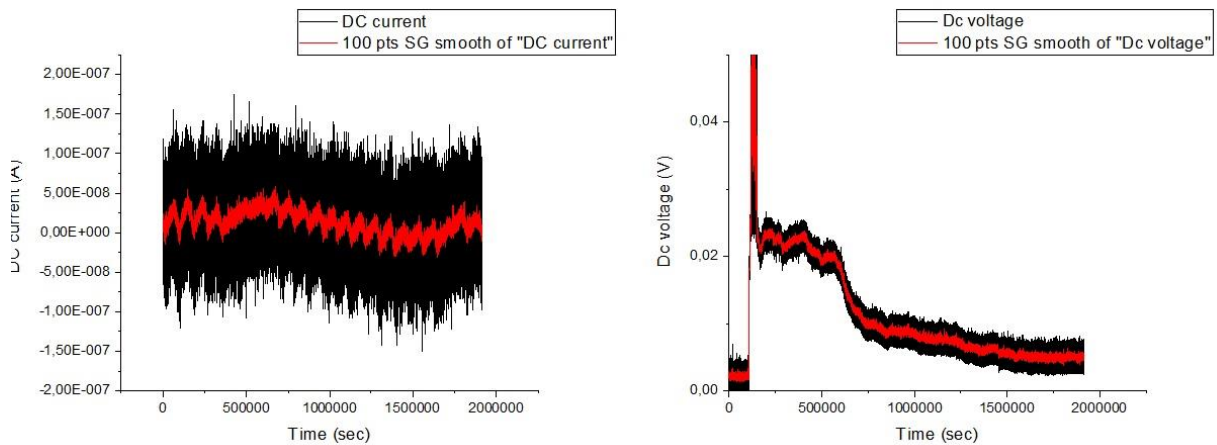
Η μέγιστη τιμή της τάσης που παρατηρήθηκε δεν εμφανίζεται στο συγκεκριμένο διάγραμμα για λόγους ευκρίνειας και η τιμή της ήταν 0,206 V, στο σημείο που φαίνεται να έχει μέγιστο το συγκεκριμένο διάγραμμα.

2<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού:



Εικόνα 27 – 2<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 2, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά).

### 3<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού:



Εικόνα 28 – 3<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού, felt 2, Ένταση (αριστερά), Τάση (δεξιά).

Η μέγιστη τιμή της τάσης που παρατηρήθηκε στο συγκεκριμένο διάγραμμα, στο σημείο που εμφανίζεται το μέγιστο ήταν 0,093 V, δεν έχει συμπεριληφθεί για να είναι πιο ευκρινές το διάγραμμα που παρουσιάζεται ως προς τη γενική συμπεριφορά του κελιού.

Στο δεύτερο ανθρακοϋφασμα παρατηρήθηκε μια πολύ μικρή αύξηση του μεγέθους του ρεύματος σε όλους τους κύκλους, συγκριτικά με το felt 1. Ωστόσο, τα χαρακτηριστικά των μετρήσεων παραμένουν τα ίδια: σχετικά σταθερή τιμή του ρεύματος για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού και καλύτερες τιμές τάσης, με μέγιστα σε κάποιες περιπτώσεις. Επίσης, δεν προκύπτει κάποιο συμπέρασμα για τη συμπεριφορά του κελιού από τις μετρήσεις αυτές.

Αντίστοιχα με το πρώτο ανθρακοϋφασμα ακολουθεί ο πίνακας με τα δεδομένα που αφορούν την αποδόμηση του οργανικού φορτίου, αξιολογώντας τις τιμές του COD.

Carbon felt 2				
Acclimation Cycle	Duration (h)	COD start	COD stop	% COD Reduction
1st	239,57	aprox 1000	718	28,2
2nd	478,73	aprox 1000	684	31,6
3rd	531,40	aprox 1000	no sample	-

Πίνακας 5 – Δεδομένα COD για το carbon felt 2 .

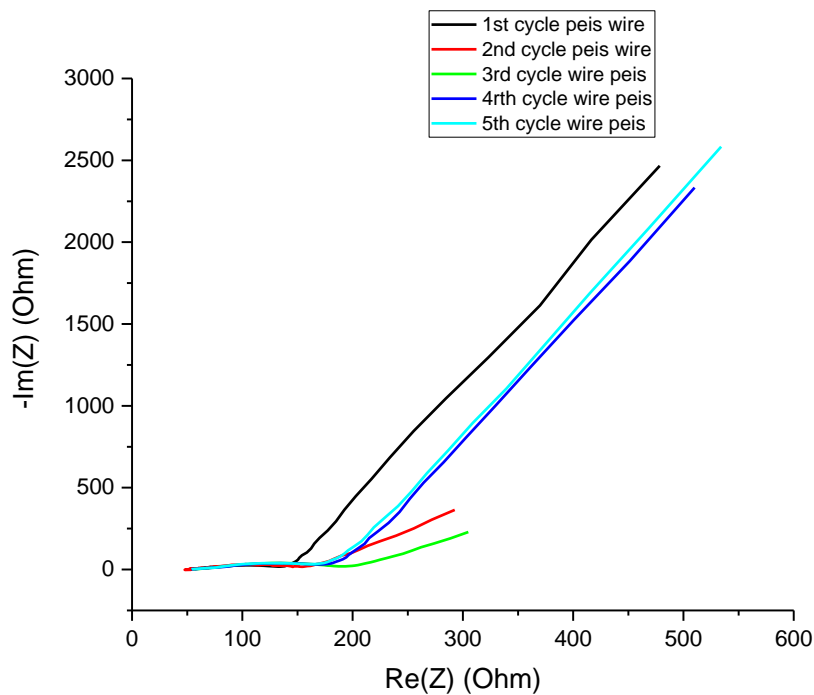
Τα αποτελέσματα αποδόμησης της οργανικής ύλης στη μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου με ηλεκτρόδιο ανόδου το δεύτερο carbon felt δείχνουν καλύτερα σε σχέση με αυτά του κελιού που λειτουργούσε με το πρώτο felt. Η εκατοστιαία απόδοση του κελιού στη μείωση των οργανικών είναι καλύτερη απ' τον πρώτο κιόλας κύκλο. Το γεγονός μπορεί να οφείλεται και στην εξοικείωση με την πειραματική διαδικασία και διάταξη και την καλύτερη διεξαγωγή των πειραμάτων. Όμως, τα ποσοστά παραμένουν χαμηλά για την περαιτέρω αξιοποίηση της διάταξης αυτής.

## 3.2 Stainless Steel

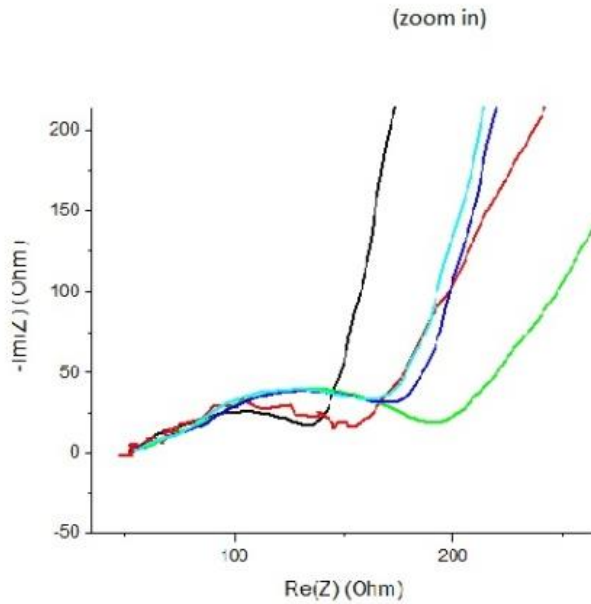
### 3.2.1 MFC1 wire

Στην πρώτη μικροβιακή κυψελίδα (MFC1) που λειτουργούσε με ηλεκτρόδιο ανόδου μορφής καλωδίου ανοξειδωτού χάλυβα μελετήθηκαν πειραματικά πέντε κύκλοι εγκλιματισμού, οι οποίοι ολοκληρώθηκαν χωρίς απρόσκοπτες δυσκολίες.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις EIS για τους πέντε κύκλους εγκλιματισμού που πραγματοποιήθηκαν.



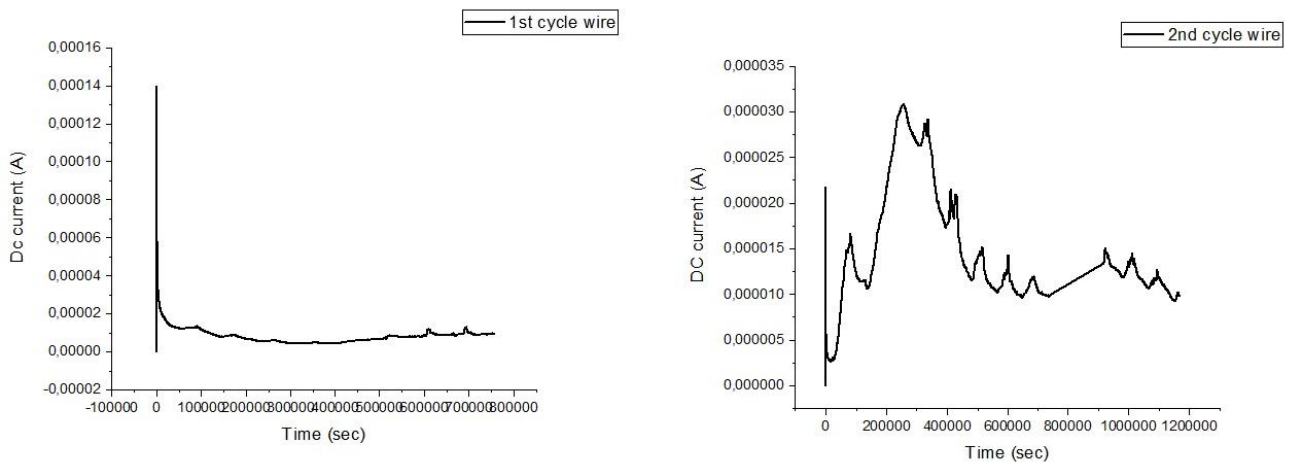
Εικόνα 29 –Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC1.



Εικόνα 30 – Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC1, μεγέθυνση.

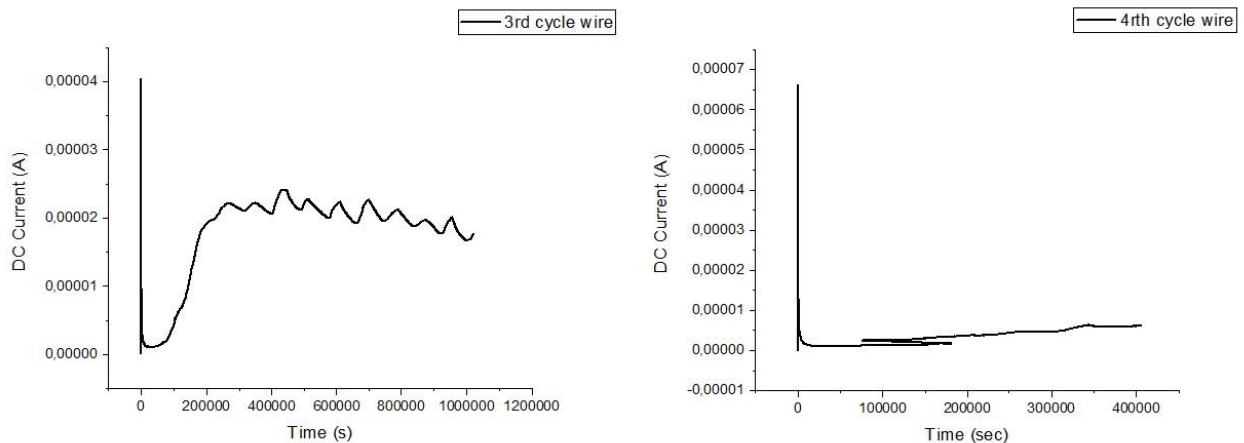
Παρατηρώντας το διάγραμμα σε μεγέθυνση είναι εμφανείς οι διαφορές στις καμπύλες μεταξύ των κύκλων που σηματοδοτούν τη δημιουργία του βιφίλμ.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα με τα δεδομένα ρεύματος - χρόνου που λήφθηκαν σε κάθε κύκλο εγκλιματισμού .



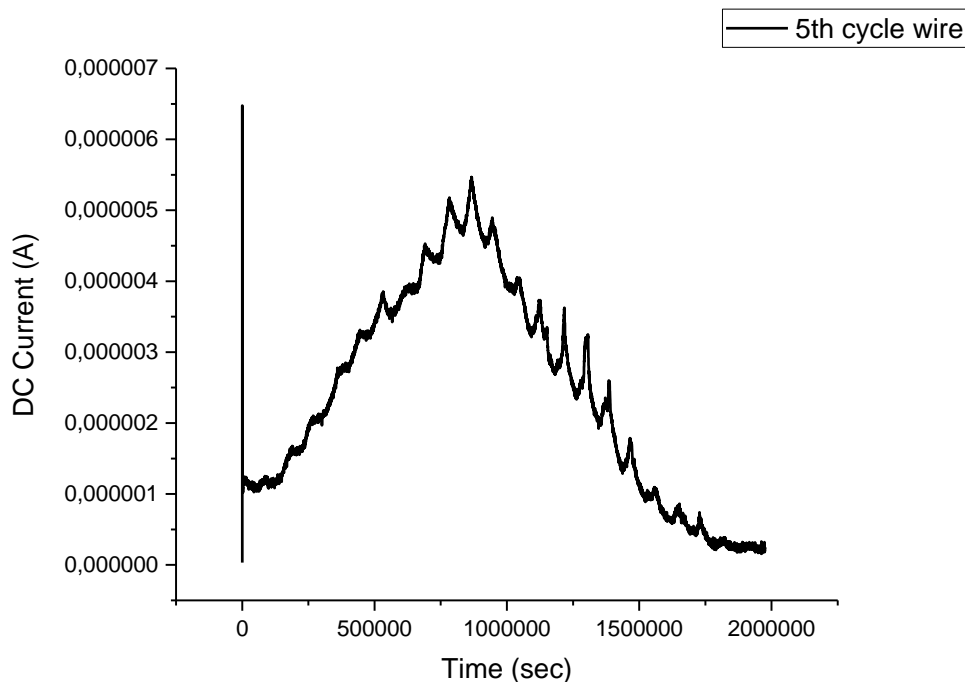
Εικόνα 31 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC1, 1<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (αριστερά), 2<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (δεξιά).

Στον 2<sup>ο</sup> κύκλο εγκλιματισμού (Εικόνα 31 - δεξί διάγραμμα), το ευθύγραμμο τμήμα που παρατηρείται και δεν ταιριάζει με τη μορφή του υπόλοιπου διαγράμματος οφείλεται σε διακοπή των μετρήσεων για 48h περίπου λόγω διακοπής ρεύματος του εργαστηρίου.



Εικόνα 32 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC1, 3<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (αριστερά), 4<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (δεξιά).

Στο διάγραμμα του 4<sup>ου</sup> κύκλου εγκλιματισμού (Εικόνα 32 – δεξί διάγραμμα), η αναδίπλωση που παρατηρείται οφείλεται στη διακοπή ρεύματος του εργαστηρίου που είχε ως αποτέλεσμα τη διακοπή της καταγραφής δεδομένων για χρονικό διάστημα 21 ωρών. Οπότε ενώθηκαν η τελευταία τιμή πριν τη διακοπή με την πρώτη τιμή που μετρήθηκε μετά από την αποκατάσταση της ηλεκτροδότησης.



Εικόνα 33 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC1, 5<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού.

Τα δεδομένα της έντασης του ρεύματος που καταγράφηκαν κατά τη λειτουργία του MFC1 ήταν πολύ καλύτερα σε σχέση με αυτά λήφθηκαν κατά τη λειτουργία των κυψελίδων με τα carbon felts και ως προς τη μορφή και ως προς το εύρος τιμών. Σε γενικές γραμμές, με το

πέρασμα των κύκλων παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση της έντασης του ρεύματος που παράγεται από το κελί. Ωστόσο, πρόκειται για ένταση της τάξης  $\mu\text{A}$ .

Ο πίνακας που αναπαριστά τα δεδομένα αποδόμησης του οργανικού φορτίου του διαλύματος γλυκόζης που είχε τοποθετηθεί στην κυψελίδα και περιγράφει τη μείωση του COD κατά τη διάρκεια των κύκλων εγκλιματισμού παρουσιάζεται παρακάτω.

MFC1 wire				
Acclimation Cycle	Duration (h)	COD start	COD stop	% COD Reduction
1st	209,91	998	897	10,120
2nd	277,38	1078	598	44,527
3rd	283,74	1012	468	53,755
4rth	112,83	1021	300	70,617
5th	548,74	1027	241	76,534

Πίνακας 6 – Δεδομένα COD για τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC1.

Παρατηρείται ότι μετά τον πρώτο κύκλο, η αποδόμηση του οργανικού φορτίου της γλυκόζης αυξήθηκε κατακόρυφα. Το γεγονός αυτό δείχνει πρώτον τη δημιουργία του βιοφίλμ σε ικανοποιητικό ρυθμό κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων κύκλων και δεύτερον την αποδοτικότητα του κελιού στην αποδόμηση της οργανικής ύλης και κατά συνέπεια στη μείωση του COD. Το ποσοστό μείωσης που εμφανίζεται μετά τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εγκλιματισμού 76,5 % είναι πολλά υποσχόμενο για την χρησιμοποίηση του κελιού σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Επιπλέον, στη συγκεκριμένη μικροβιακή κυψελίδα κατά τη διάρκεια των κύκλων εγκλιματισμού μελετήθηκαν ταυτόχρονα και κάποια άλλα χαρακτηριστικά όπως το pH και η αγωγιμότητα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν πριν από την έναρξη και μετά τη λήξη κάθε κύκλου εγκλιματισμού και προέκυψε ο παρακάτω πίνακας δεδομένων:

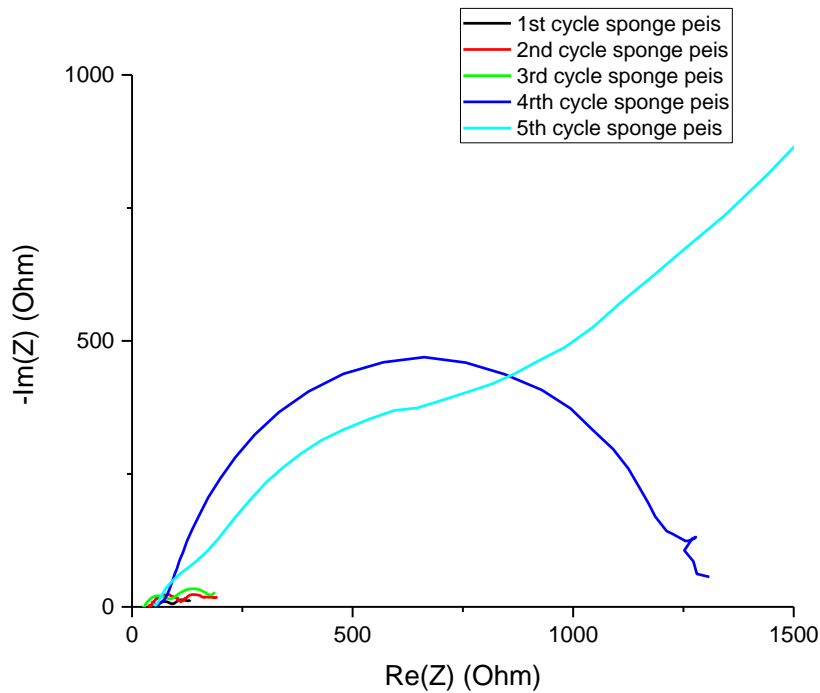
MFC1 wire				
Acclimation Cycle	pH start (28°C)	pH stop (28°C)	Conductivity start (mS/cm)	Conductivity stop (mS/cm)
1st	6,78	6,61	15,2	16,2
2nd	6,79	6,73	15,3	15,7
3rd	6,81	6,61	13,2	15,1
4rth	6,83	6,62	14,5	15,2
5th	6,84	6,76	14,8	15,2

Πίνακας 7 – Δεδομένα pH και αγωγιμότητας για τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC1.

Από τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται μια μικρή μείωση του pH στη λήξη κάθε κύκλου εγκλιματισμού. Υπενθυμίζεται ότι χρησιμοποιήθηκε buffer για  $\text{pH} = 7$ , συνεπώς η τάση του διαλύματος είναι προς τη μείωση του pH. Η αγωγιμότητα ήταν αυξημένη μετά από το τέλος κάθε κύκλου το οποίο είναι ένα ακόμη στοιχείο για την λειτουργία και την αποδοτικότητα του κελιού.

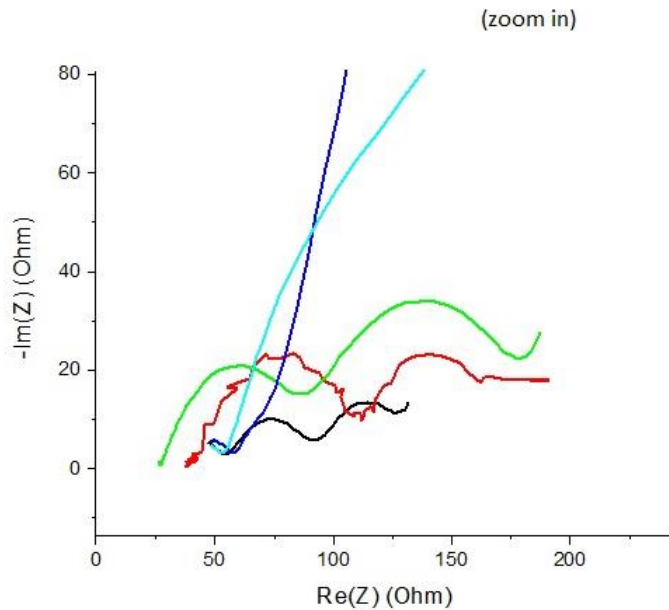
### 3.2.2 MFC2 sponge

Στη δεύτερη μικροβιακή κυψελίδα (MFC2) που λειτουργούσε με ηλεκτρόδιο ανόδου από ανοξείδωτο χάλυβα σε σπογγώδη μορφή ολοκληρώθηκαν πέντε κύκλοι εγκλιματισμού παράλληλα με το MFC1. Παρουσιάζονται, αρχικά, τα δεδομένα για την εμπέδηση της κυψελίδας κατά τη διάρκεια των πέντε κύκλων εγκλιματισμού, που σχετίζονται άμεσα με την ανάπτυξη του βιοφίλμ στην άνοδο.



Εικόνα 34 – Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC2.

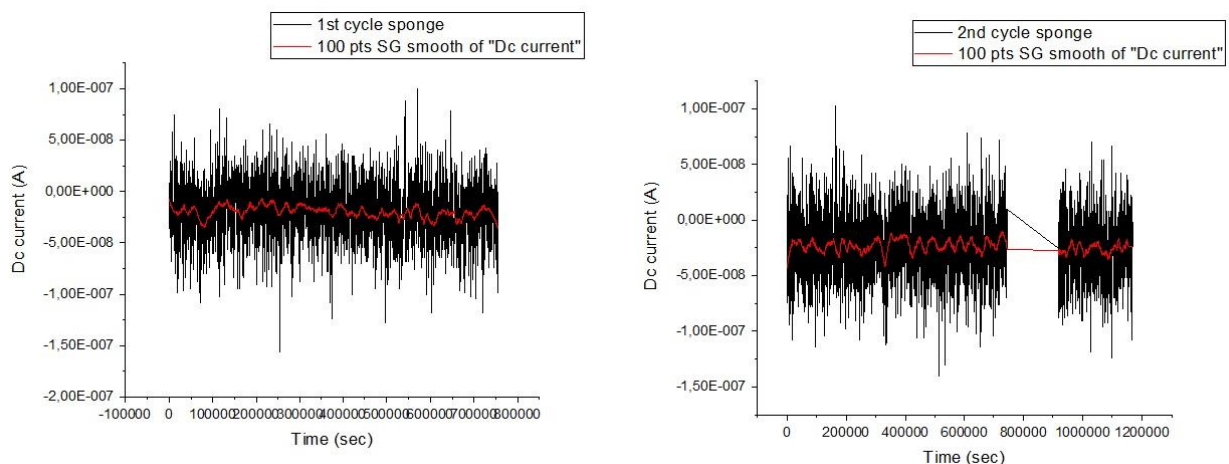




Εικόνα 35 – Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC2, μεγέθυνση.

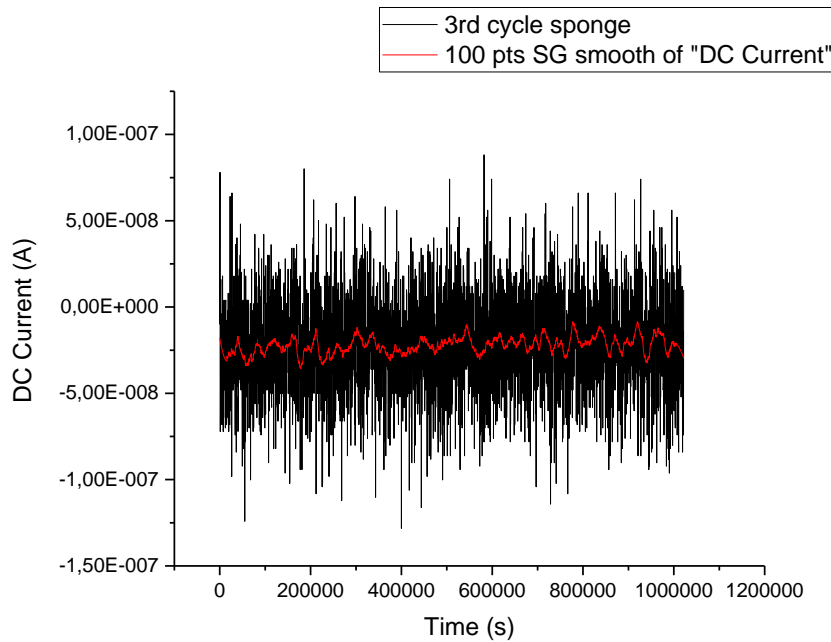
Στη μεγέθυνση του διαγράμματος είναι εμφανής ο σχηματισμός του βιοφίλμ από κύκλο σε κύκλο. Παρατηρείται η εξέλιξη της καμπύλης μέχρι τον 4<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> κύκλο εγκλιματισμού που έχει μειωθεί σε μεγάλο βαθμό και μπορεί να θεωρηθεί ότι το βιοφίλμ έχει ολοκληρωθεί και δεν υπάρχουν περιθώρια για περαιτέρω σχηματισμό.

Τα δεδομένα ρεύματος – χρόνου που καταγράφηκαν για την κυψελίδα με το σπογγώδες ηλεκτρόδιο ανόδου ανοξειδωτού χάλυβα παρουσιάζονται μέσω των διαγραμμάτων που ακολουθούν.

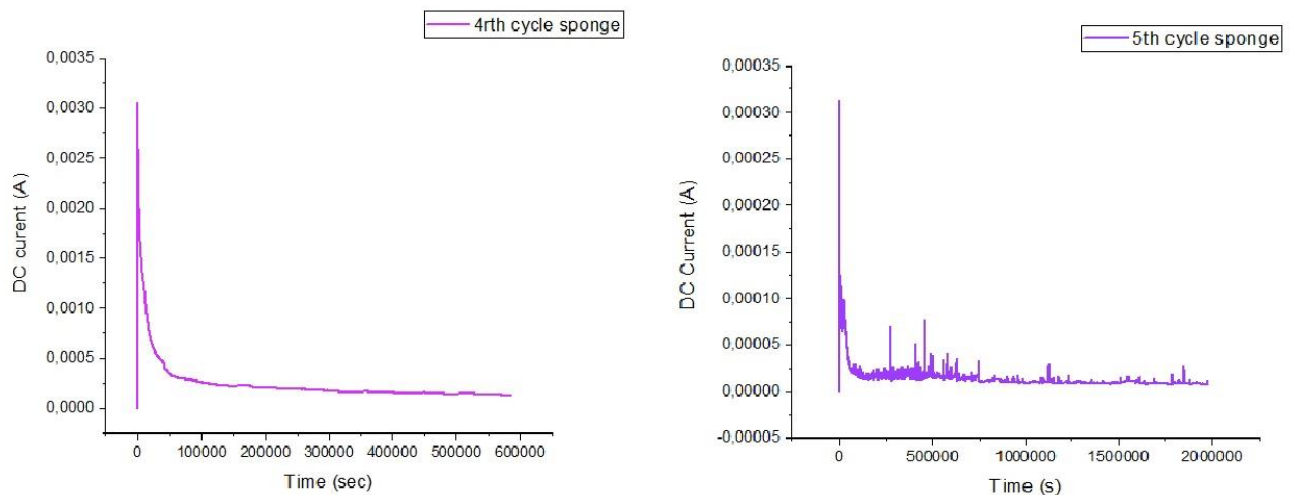


Εικόνα 36 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC2, 1<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (αριστερά), 2<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (δεξιά).

Στο δεύτερο κύκλο εγκλιματισμού (Εικόνα 36 – δεξί διάγραμμα) το κενό αναπαριστά διακοπή ρεύματος του εργαστηρίου διάρκειας 48 ωρών, κατά την οποία δεν ήταν δυνατή η καταγραφή μετρήσεων.



Εικόνα 37 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC2 3<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού.



Εικόνα 38 – Ένταση ηλ. ρεύματος MFC2, 4<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (αριστερά), 5<sup>ος</sup> κύκλος εγκλιματισμού (δεξιά).

Μετά το τέλος του 3<sup>ου</sup> κύκλου εγκλιματισμού και πριν την έναρξη του 4<sup>ου</sup> αλλάχθηκε η αντίσταση στο εσωτερικό του πολύμετρου που χρησιμοποιούνταν για τις μετρήσεις στο MFC2. Οι καμπύλες ρεύματος που λήφθηκαν από τους επόμενους κύκλους δεν είχαν καμία σχέση με τις προηγούμενες και τα δεδομένα που καταγράφηκαν στους δύο τελευταίους κύκλους εγκλιματισμού ήταν αξιολογήσιμα και είχαν παρόμοια μορφή με αυτά της κυψελίδας με άνοδο καλωδιακής μορφής από ανοξείδωτο χάλυβα. Συνεπώς, αντίσταση ήταν καμένη και τα δεδομένα ρεύματος των πρώτων τριών κύκλων δεν αναπαριστούν την πραγματική λειτουργία του κελιού.

Οπότε, μελετώντας τα δεδομένα των δύο τελευταίων κύκλων παρατηρείται ομοιομορφία στο διάγραμμα η οποία όμως αφορά διαφορετική τάξη μεγέθους για κάθε κύκλο. Στον 4<sup>ο</sup>

κύκλο εγκλιματισμού η μέγιστη τιμή του ρεύματος είναι 3mA ενώ στον 5<sup>ο</sup> κύκλο είναι 0,3mA.

Τα δεδομένα που αφορούν την αποδοτικότητα του MFC2 ως προς την κατανάλωση της οργανικής ύλης προέκυψαν μέσω των μετρήσεων του COD έχουν συγκεντρωθεί στον πίνακα που ακολουθεί.

MFC2 sponge				
Acclimation Cycle	Duration (h)	COD start	COD stop	% COD Reduction
1st	209,91	998	912	8,617
2nd	277,38	1078	743	31,076
3rd	283,74	1012	598	40,909
4rth	112,83	1021	312	69,442
5th	548,74	1027	248	75,852

Πίνακας 8 – Δεδομένα COD για τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC2.

Παρατηρείται ότι το μοτίβο στο ποσοστό μείωσης του COD είναι παρόμοιο με αυτό του MFC1. Μετά τον πρώτο κύκλο υπάρχει αύξηση του ποσοστού, η οποία γίνεται πιο έντονη στους δύο τελευταίους κύκλους. Το μέγιστο ποσοστό μείωσης που επιτεύχθηκε στον 5<sup>ο</sup> κύκλο εγκλιματισμού ήταν 75,9% , ελάχιστα μικρότερο από αυτό του MFC1 και εξίσου ικανοποιητικό για τη μετέπειτα χρήση της συγκεκριμένης διάταξης.

Μελετήθηκαν επίσης χαρακτηριστικά όπως το pH και η αγωγιμότητα που επηρεάζουν την αποδοτικότητα του κελιού και παρουσιάζονται παρακάτω:

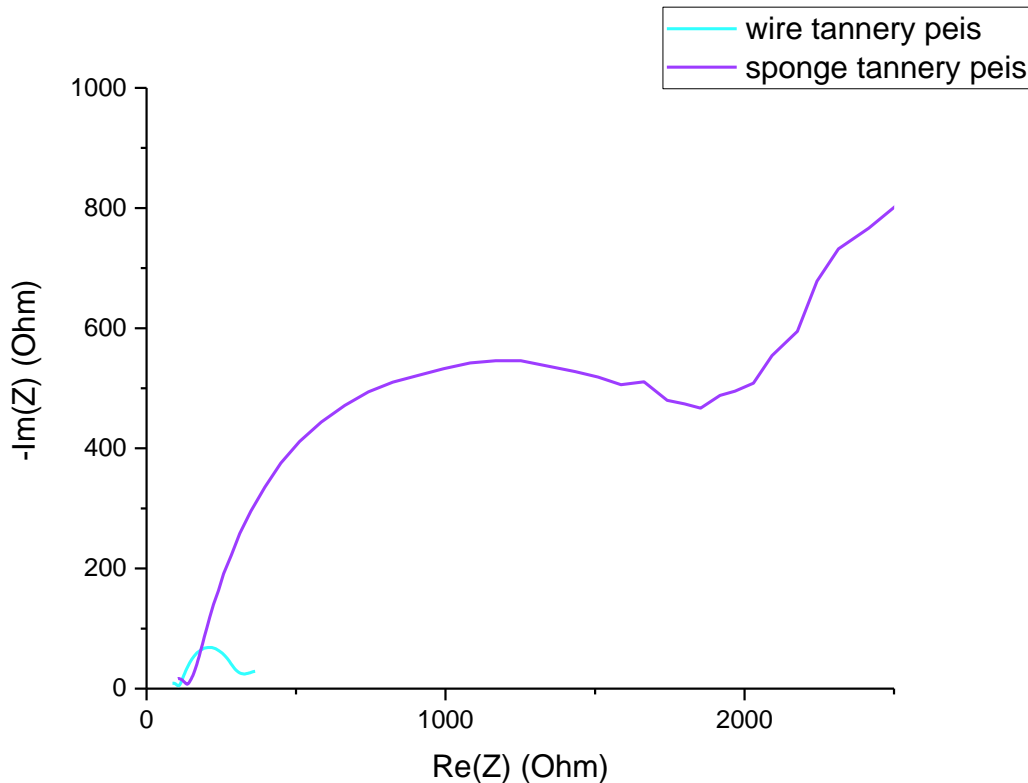
MFC2 sponge				
Acclimation Cycle	pH start (28°C)	pH stop (28°C)	Conductivity start (mS/cm)	Conductivity stop (mS/cm)
1st	6,78	7,79	15,2	16,4
2nd	6,79	8,81	15,3	16,9
3rd	6,81	7,68	13,2	17,3
4rth	6,83	6,68	14,5	15,3
5th	6,84	6,82	14,8	15,5

Πίνακας 9 – Δεδομένα pH και αγωγιμότητας για τους κύκλους εγκλιματισμού του MFC2.

Στους πρώτους κύκλους εγκλιματισμού παρατηρείται αύξηση του pH, ενώ στους δύο τελευταίους υπάρχει μια μικρή μείωση, μπορεί να θεωρηθεί ότι παραμένει πρακτικά σταθερό. Η αγωγιμότητα εμφανίζει αύξηση σε όλους τους κύκλους που δείχνει ότι το κελί λειτουργεί αποδοτικά.

### 3.3 Tannery Wastewater

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ένας κύκλος διαλείποντος λειτουργίας σε κάθε μικροβιακή κυψελίδα ξεχωριστά, όπου χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο αποβλήτο βυρσοδεψίας. Τα δεδομένα από τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδης (EIS) παρουσιάζονται για τα δύο μικροβιακά κελία καυσίμου με ηλεκτρόδια ανόδου από ανοξείδωτο χάλυβα στο παρακάτω διάγραμμα.



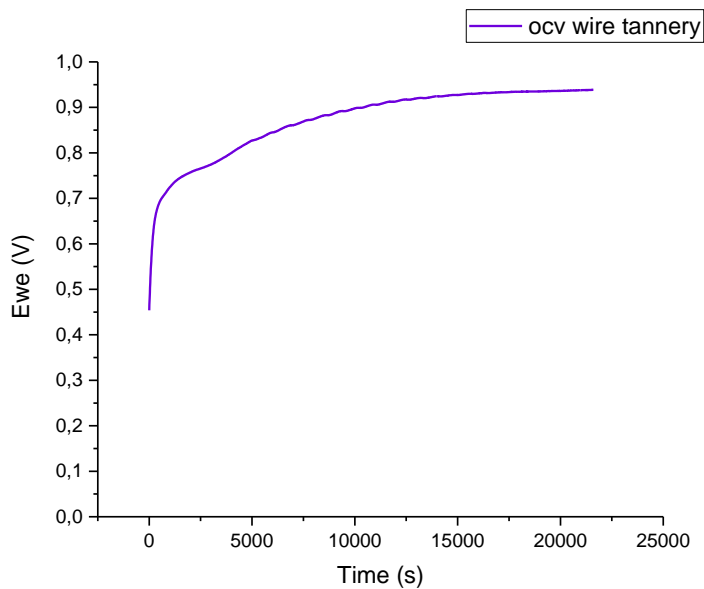
Εικόνα 39 –Δεδομένα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για τους κύκλους λειτουργίας των δύο κυψελίδων με απόβλητο βυρσοδεψίας.

Ήταν αναμενόμενο η σύνθετη αντίσταση του MFC2 - ηλεκτρόδιο ανόδου σπογγώδους μορφής, να είναι μεγαλύτερη από αυτή του MFC1 - ηλεκτρόδιο ανόδου καλωδιακής μορφής, καθώς γύρω από το ηλεκτρόδιο της ανόδου στη δεύτερη κυψελίδα είχε παρατηρηθεί ο σχηματισμός μιας μορφής ιζήματος που είναι λογικό να εμποδίζει την κίνηση των ηλεκτρονίων και των ιόντων.

Τα υπόλοιπα δεδομένα που συλλέχθηκαν σε αυτό το στάδιο παρουσιάζονται για κάθε μικροβιακή κυψελίδα ξεχωριστά.

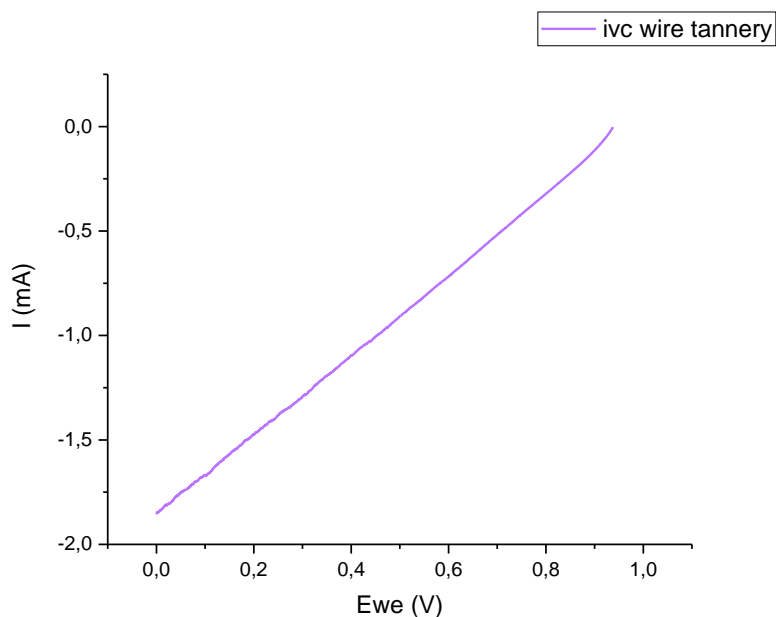
### 3.3.1 MFC1

Αρχικά μετρήθηκε η τάση ανοιχτού κυκλώματος για 6h .Στόχος της συγκεκριμένης μέτρησης ήταν να σταθεροποιηθεί η τιμή του δυναμικού οπότε δώθηκε αρκετό χρονικό περιθώριο στη μέτρηση. Η τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος είναι  $E_{OCV} = 0,94 \text{ V}$  όπως προκύπτει από το παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 40 - Διάγραμμα Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος (OCV) του MFC1 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.

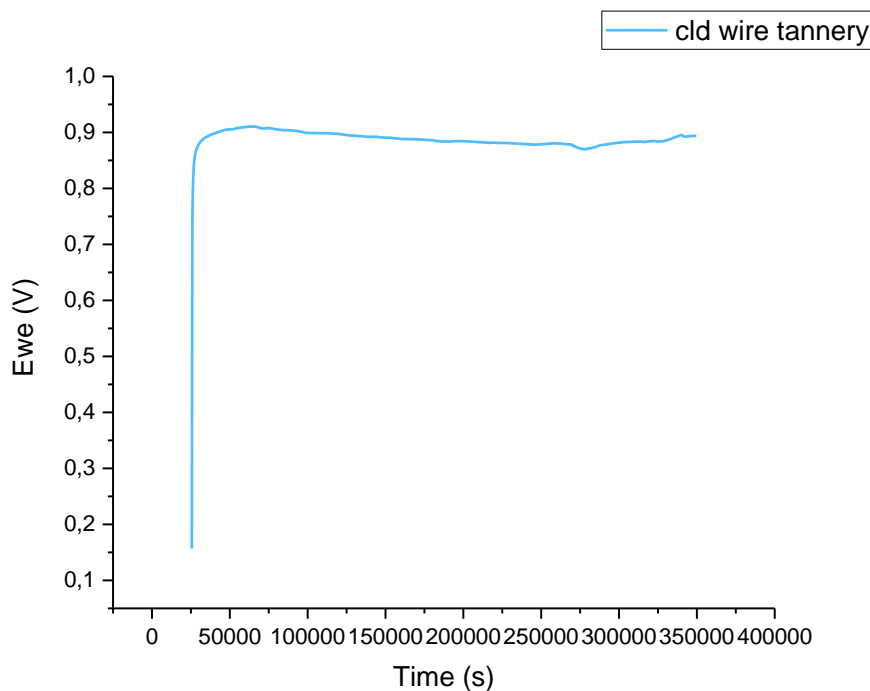
Ακολουθεί το διάγραμμα που προέκυψε από το χαρακτηρισμό ρεύματος τάσης (IVC) .



Εικόνα 41 – Διάγραμμα Χαρακτηρισμού I-V (IVC) του MFC1 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.

Το ρεύμα που προκύπτει μέσω του διαγράμματος είναι κατ' απόλυτη τιμή  $I_{SC} = 1,85 \text{ mA}$ . Παρατηρείται ότι πρόκειται για τάξη μεγέθους ρεύματος πολύ μεγαλύτερη από αυτή που μετρήθηκε κατά τη διάρκεια των κύκλων εγκλιματισμού και αναπαριστά τη μέγιστη ένταση ηλεκτρικού ρεύματος που παράγει η κυψελίδα.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα που προέκυψε από τη μέτρηση Αποφόρτισης σταθερού φορτίου (CLD). Η τιμή της τάσης αποφόρτισης σύμφωνα με το διάγραμμα έφτασε στα  $0,89 \text{ V}$ .

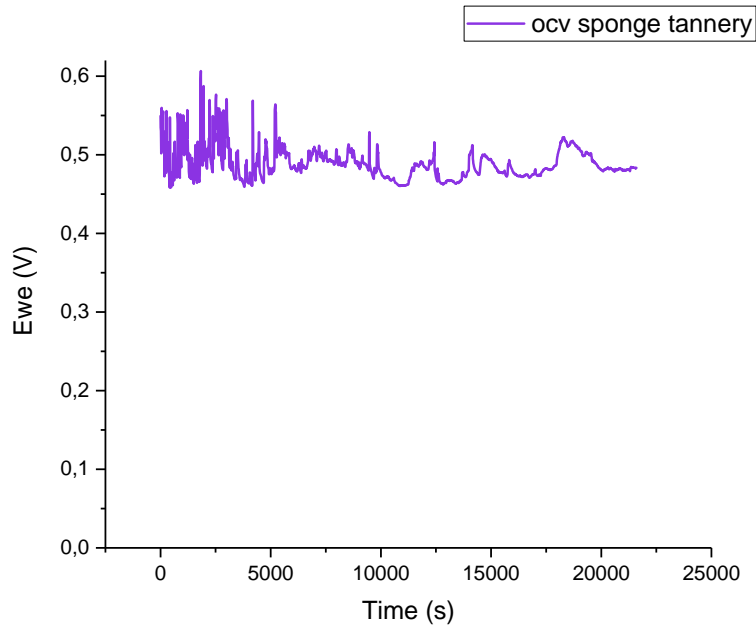


Εικόνα 42 – Διάγραμμα Αποφόρτισης σταθερού φορτίου (CLD) του MFC1 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.

### 3.3.2 MFC2

Ακολουθούν τα δεδομένα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στο MFC2, τη μικροβιακή κυψελίδα που λειτουργούσε με ηλεκτρόδιο ανόδου σπογγώδους μορφής από ανοξείδωτο χάλυβα.

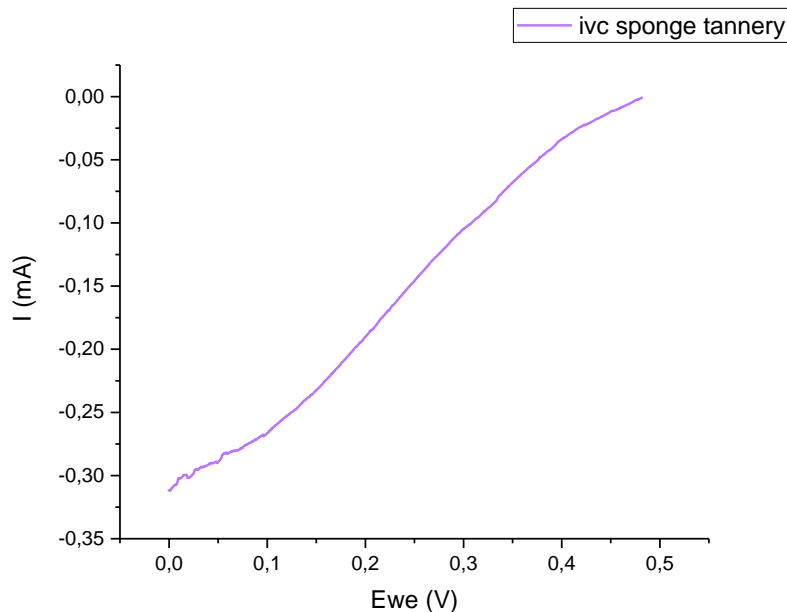
Πρωτίστως, μετρήθηκε το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος όμοια με το MFC1. Πιθανόν, σε αυτό το κελί να χρειαζόταν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα η μέτρηση για την πλήρη σταθεροποίηση του συστήματος. Το διάγραμμα που προέκυψε από τη συγκεκριμένη μέτρηση παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 43 - Διάγραμμα Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος (OCV) του MFC2 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.

Αξιολογώντας το διάγραμμα για το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Εικόνα 43) και θεωρώντας ότι αυτό ισορροπεί στο τέλος τη μέτρησης, η τιμή που προκύπτει για το δυναμικό είναι  $E_{OCV} = 0,48 \text{ V}$ . Παρατηρείται ότι είναι μικρότερο συγκριτικά με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος που μετρήθηκε στο MFC1.

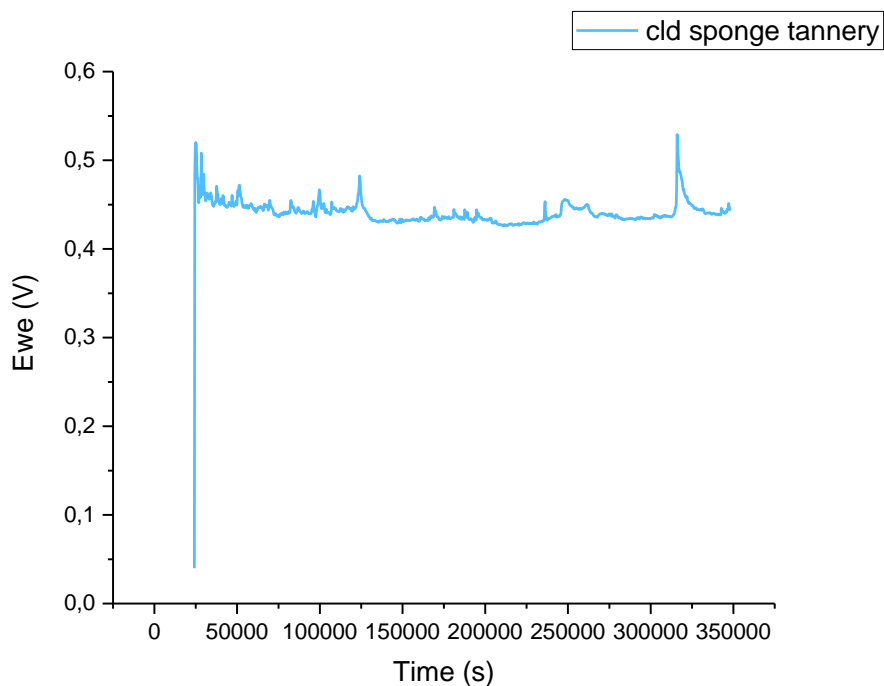
Ακολουθεί το διάγραμμα που προέκυψε από το χαρακτηρισμό ρεύματος τάσης (IVC):



Εικόνα 44 - Διάγραμμα Χαρακτηρισμού I-V (IVC) του MFC1 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.

Η ένταση του ρεύματος που προκύπτει από το συγκεκριμένο διάγραμμα (Εικόνα 44) κατ' απόλυτη τιμή είναι  $I_{sc} = 0,31 \text{ mA}$  και αναπαριστά τη μέγιστη ένταση ηλεκτρικού ρεύματος που παράγει η κυψελίδα, όταν το δυναμικό είναι μηδενικό. Παρατηρείται ότι πρόκειται για ίδια τάξη μεγέθους ρεύματος με αυτή που μετρήθηκε κατά τη διάρκεια του 5ου κύκλου εγκλιματισμού.

Παρουσιάζεται στη συνέχεια το διάγραμμα που προέκυψε από τη μέτρηση Αποφόρτιση σταθερού φορτίου (CLD). Η τιμή της τάσης αποφόρτισης, σύμφωνα με τα δεδομένα, φτάνει στα  $0,43 \text{ V}$ .



Εικόνα 45 - Διάγραμμα Αποφόρτιση σταθερού φορτίου (CLD) του MFC2 για τον κύκλο με απόβλητο βυρσοδεψίας.

Τα δεδομένα από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στις δύο μικροβιακές κυψελίδες κατά τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας με απόβλητο έχουν συγκεντρωθεί στον πίνακα που ακολουθεί.

Tannery					
MFC	$E_{ocv} \text{ (V)}$	$I_{sc} \text{ (mA)}$	$m \text{ (g)}$	$i \text{ (mA/g)}$	$P_T \text{ (W)}$
1 wire	0,94	1,85	19,6604	0,0941	0,001739
2 sponge	0,48	0,31	4,4549	0,0696	0,0001488

Πίνακας 10 - Ηλεκτροχημικά δεδομένα από τον κύκλο λειτουργίας με απόβλητο βυρσοδεψίας.

Η τιμή της θεωρητικής ισχύος υπολογίστηκε από τη σχέση  $P_T = E_{ocv} \times I_{sc}$ .



Καθώς δεν μπορεί να προσδιοριστεί η ειδική επιφάνεια στη δεδομένη πειραματική μελέτη, υπολογίζεται η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει της μάζας κάθε ηλεκτροδίου.

Παρατηρείται, λοιπόν, ότι η διαφορά που εντοπίζεται στην παραγωγή ρεύματος μεταξύ των δύο κελιών μειώνεται αισθητά όταν προσδιοριστεί η πυκνότητα του ρεύματος αυτού. Είναι πιθανό με δεδομένα για την ειδική επιφάνεια, η πυκνότητα ρεύματος που παράγεται από το MFC2 να είναι μεγαλύτερη από αυτή του MFC1, λόγω της σπογγώδους μορφής του.

Τα δεδομένα για την αποδόμηση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, που αποτελεί και το βασικό στόχο της παρούσας μελέτης, είναι τα παρακάτω:

Tannery				
MFC	Duration (h)	COD start	COD stop	% COD Reduction
1	96	1000	234	76,6
2	96	1000	221	77,9

Πίνακας 11 - Δεδομένα COD για τον κύκλο λειτουργίας με απόβλητο.

Παρατηρείται ότι και στις δύο μικροβιακές κυψελίδες η αποδοτικότητα ως προς την κατανάλωση του οργανικού φορτίου είναι άνω του 75%, η οποία είναι αρκετά καλή. Πρέπει να σημειωθεί ότι στους κύκλους εγκλιματισμού το MFC1 εμφάνισε λίγο μεγαλύτερη αποδοτικότητα ενώ στη λειτουργία με το απόβλητο το MFC2 πέτυχε ελαφρώς μεγαλύτερη μείωση COD από το MFC1.

Τα υπόλοιπα δεδομένα που συλλέχθηκαν στους κύκλους εγκλιματισμού, συλλέχθηκαν και στους κύκλους λειτουργίας με το απόβλητο και συγκεντρώθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί.

Tannery				
MFC	pH start (28°C)	pH stop (28°C)	Conductivity start (mS/cm)	Conductivity stop (mS/cm)
1	7,64	7,28	6,01	6,66
2	7,56	7,3	6,32	7,76

Πίνακας 12 - Δεδομένα pH και αγωγιμότητας για τον κύκλο λειτουργίας με απόβλητο.

Και στα δύο κελιά εμφανίστηκε μικρή μείωση του pH, όχι όμως σε βαθμό ανησυχητικό για τη βιωσιμότητα των μικροοργανισμών. Υπενθυμίζεται ότι σε αυτό το στάδιο λειτουργίας του κελιού δεν έχει χρησιμοποιηθεί buffer για τη διασφάλιση του pH στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Ακόμη, και στα δύο κελιά μετρήθηκε αυξημένη η αγωγιμότητα και μάλιστα στο MFC2 η αύξηση ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με το MFC1, γεγονός που συνάδει με την αυξημένη αποδοτικότητα του MFC2 στη μείωση του COD.

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αυξημένη παραγωγή αποβλήτων παγκοσμίως καθώς και οι αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις της σύγχρονης κοινότητας καθιστούν τα μικροβιακά κελιά καυσίμου μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία. Η εφαρμογή των MFCs στο δευτερογενές στάδιο επεξεργασίας αποβλήτων θα μπορούσε να συμβάλει σε μια πράσινη εξέλιξη τόσο στον τομέα επεξεργασίας αποβλήτων όσο και στην παραγωγή ενέργειας. Επιπλέον, είναι σημαντικό ότι η διάταξη δείχνει να λειτουργεί ικανοποιητικά με οικονομικά και διαθέσιμα στην αγορά υλικά που σημαίνει ότι θα είναι δυνατή η λειτουργία της σε εμπορική κλίμακα. Η άνοδος παίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των κελιών και το κόστος της επηρεάζει το συνολικό κόστος του MFC. Για το λόγο αυτό μελετώνται και πρέπει να μελετηθούν υλικά για την άνοδο χαμηλού κόστους, έτσι ώστε όταν έρθει η ώρα της παρασκευής μιας τέτοιας διάταξης σε βιομηχανική κλίμακα το κόστος των υλικών να μην είναι απαγορευτικό.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις συμβάλλουν σημαντικά στην κατανόηση και την παρακολούθηση της λειτουργίας των MFC. Μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) μπορεί να διερευνηθεί η ανάπτυξη του βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και να βελτιστοποιηθεί η διεργασία με σκοπό την πιο αποδοτική και αποτελεσματική λειτουργία της ανόδου και κατά συνέπεια ολόκληρου του κελιού. Τα δεδομένα ρεύματος – χρόνου, που λήφθηκαν με τον ίδιο τρόπο για όλα τα κελιά που μελετήθηκαν έδειξαν ότι η παραγωγή ρεύματος για τα carbon felts ήταν πολύ χαμηλή και για αυτό δεν συνιστάται η περαιτέρω εφαρμογή τους. Αντίθετα, στα ηλεκτρόδια ανοξειδωτού χάλυβα τα δεδομένα του παραγόμενου ρεύματος ήταν της τάξης μερικών mA και επιβεβαιώνουν την επιλογή μελέτης αυτού του συστήματος.

Ο προσδιορισμός του COD στην έναρξη και στη λήξη κάθε κύκλου αποδείχθηκε πολύ σημαντικό εφόδιο στην αξιολόγηση του MFC ως προς την αποτελεσματικότητά του στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Τα δεδομένα από την παρούσα πειραματική μελέτη έδειξαν το carbon felt ως ηλεκτρόδιο ανόδου πέτυχε απομάκρυνση περίπου 30% στο οργανικό φορτίο της γλυκόζης και τα SS wire και sponge ηλεκτρόδια πέτυχαν απομάκρυνση του αντίστοιχου οργανικού φορτίου περίπου στο 75%. Σε αυτό μπορεί να έπαιξε σημαντικό ρόλο η ειδική επιφάνεια η οποία δεν μπορούσε να προσδιοριστεί σε αυτή την εργασία, αλλά είναι προφανές ότι η ειδική επιφάνεια των SS ηλεκτροδίων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του carbon felt. Η αξιολόγηση της αποδοτικότητας των κελιών στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης πραγματικού αποβλήτου βυρσοδεψίας έγινε μόνο για τα SS ηλεκτρόδια ανόδου και μετρήθηκε μείωση του COD > 76%. Συνεπώς, ο ανοξειδωτός χάλυβας είναι ένα υποψήφιο υλικό για το σχεδιασμό ανόδων σε μικροβιακά κελιά καυσίμου με πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα και καλό θα ήταν να μελετηθεί περαιτέρω με μεγαλύτερη λεπτομέρεια.

Ο ποτενσιοστάτης αποτελεί ένα πολύ σημαντικό όργανο στη μελέτη ηλεκτροχημικών διατάξεων όπως οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου. Συστήνεται η χρήση του συγκεκριμένου οργάνου για τη λήψη δεδομένων με μεγαλύτερη ποικιλία και ακρίβεια που θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην εξαγωγή πιο εξειδικευμένων συμπερασμάτων.

Δυστυχώς λόγω περιορισμένης διαθεσιμότητας του οργάνου δεν ήταν δυνατό να επιτευχθεί κάτι τέτοιο στην παρούσα εργασία.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η έρευνα γύρω από τα μικροβιακά κελιά καυσίμου βρίσκεται ακόμα στα αρχικά στάδια και υπάρχουν ακόμα σημαντικές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Κατά συνέπεια, μελλοντική έρευνα θα πρέπει να περιλαμβάνει την τροποποίηση υλικών για την αποδοτικότερη λειτουργία της ανόδου και του κελιού και τη χρήση της 3D τεχνολογίας για τη βελτίωση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους στα ανοδικά υλικά. Επιπρόσθετα, καλό θα ήταν να διερευνηθεί η σχέση του ωφέλιμου όγκου που χρησιμοποιείται με το ποσό της ενέργειας που παράγεται, καθώς και να μελετηθούν κι άλλα χαρακτηριστικά της σύστασης του αποβλήτου πριν και μετά τη διεργασία εκτός από το COD για την αξιολόγηση της αποδοτικότητας των MFC στην επεξεργασία αποβλήτων. Τέλος, θα ήταν απαραίτητο να μελετηθεί και η μακροχρόνια χρήση των υλικών αυτών ως προς τη σταθερότητα που μπορούν να προσφέρουν στο σύστημα κατά την αποδόμηση του οργανικού φορτίου. Είναι προφανές ότι χρειάζεται μεγάλη προσπάθεια ακόμα για τη βελτίωση της συνολικής απόδοσης των MFCs πριν τη μετάβαση στη βιομηχανική κλίμακα, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται όμως είναι πολλά υποσχόμενα για τη μελλοντική χρήση και λειτουργία των MFCs.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Alaa A. Abbas , Heba H. Farrag , Ehab El-Sawy, Nageh K. Allamn (2020) “Microbial fuel cells with enhanced bacterial catalytic activity and stability using 3D nanoporous stainless steel anode”.
- [2] Asano, T. and Levine, A. (1998) “Wastewater reclamation, recycling, and reuse: An introduction”, in Asano, T. (ed.) *Wastewater reclamation and reuse*, CRC press, pp 1-56.
- [3] Asim Ali Yaqoob, Mohamad Nasir Mohamad Ibrahim, Susana Rodríguez-Couto (2020) “Development and modification of materials to build cost-effective anodes for microbial fuel cells (MFCs): An overview”.
- [4] Asim Ali Yaqoob , Mohamad Nasir Mohamad Ibrahim , Mohd Rafatullah, Yong Shen Chua, Akil Ahmad and Khalid Umar (2020), Recent Advances in Anodes for Microbial Fuel Cells: An Overview.
- [5] Asimina Tremouli, Ioannis Karydogiannis, Pavlos K. Pandis, Konstantina Papadopoulou, Christos Argirusis, Vassilis N. Stathopoulos, Gerasimos Lyberatos (2018), “ Bioelectricity production from fermentable household waste extract using a single chamber microbial fuel cell”.
- [6] Asimina Tremouli, Pavlos K. Pandis, Theofilos Kamperidis, Vassilis N. Stathopoulos, Christos Argirusis, and Gerasimos Lyberatos (2019), “Performance assessment of a four-air cathode membraneless microbial fuel cell stack for wastewater treatment and energy extraction”, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911600093> .
- [7] Asimina Tremouli, Theofilos Kamperidis, Pavlos K. Pandis, Christos Argirusis, Gerasimos Lyberatos (2021), “Exploitation of Digestate from Thermophilic and Mesophilic Anaerobic Digesters Fed with Fermentable Food Waste Using the MFC Technology”, <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01414-0> .
- [8] Aswin K. Manohar, Orianna Bretschger, Kenneth H. Neelson, Florian Mansfeld (2008) “The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell”.
- [9] Baikun Li, Ph.D. , Karl Scheible, Michael Curtis, (2011) ELECTRICITY GENERATION FROM ANAEROBIC WASTEWATER TREATMENT IN MICROBIAL FUEL CELLS, Water Environment Research Foundation.
- [10] Catherine Taylor, Joseph Yahner, Don Jones, Alan Dunn, “Lagoon Systems Can Provide Low-Cost Wastewater Treatment : From Pipeline by National Small Flows Clearinghouse”, Spring 1997. Vol. 8, No.2., <https://engineering.purdue.edu/~frankenb/NU-prowd/lagoons.htm>

- [11] Claire Dumas, Alfonso Mollica, Damien Féron, Régine Basseguy, Luc Etcheverry, Alain Bergel, “Checking graphite and stainless anodes with an experimental model of marine microbial fuel cell”, *Bioresource Technology* 99 (2008) 8887–8894 .
- [12] Diana Pocaznoi, Amandine Calmet, Luc Etcheverry, Benjamin Erable and Alain Bergel (2012) “Stainless steel is a promising electrode material for anodes of microbial fuel cells”.
- [13] Diana Sanchez-Herrera, Daniella Pacheco-Catalan, Ruby Valdez-Ojeda, Blondy Canto-Canche, Xochitl Dominguez-Benetton, Jorge Domínguez-Maldonado and Liliana Alzate-Gaviria (2014), “Characterization of anode and anolyte community growth and the impact of impedance in a microbial fuel cell”, DOI 10.1186/s12896-014-0102-z .
- [14] Edith Martin, Oumarou Savadogo, Serge R. Guiot, Boris Tartakovsky (2013) , “Electrochemical characterization of anodic biofilm development in a microbial fuel cell”, *J Appl Electrochem* 43:533–540.
- [15] Justine Papillon, Olivier Ondel , ´Eric Maire, “Scale up of single-chamber microbial fuel cells with stainless steel 3D”, *Bioresource Technology Reports* 13 (2021) 100632 .
- [16] Khurram Tahir, Waheed Miran, Jiseon Jang, Nagesh Maile, Asif Shahzad, Mokrema Moztahida, Ahsan Adul Ghani , Bolam Kim, Hyeji Jeon, Seong-Rin Lim, Dae Sung Lee , “Nickel ferrite/MXene-coated carbon felt anodes for enhanced microbial fuel cell performance”, *Chemosphere* 268 (2021) 128784.
- [17] Lazarova, V. (2003) “Οδηγίες και περιορισμοί για την εφαρμογή επαναχρησιμοποίησης νερού στην Ευρώπη” στα πρακτικά του επιστημονικού διημέρου (έργου LIFE 99/ENV/GR/000590) *Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση λυμάτων*, Θεσσαλονίκη, σελ. 127-141.
- [18] Nicolas Degrenne. *Power Management for Microbial Fuel Cells*. Biotechnology. Ecole Centrale de Lyon, 2012. English.
- [19] Mahsa Masoudi , Mostafa Rahimnejad, Mehrdad Mashkour, “Fabrication of anode electrode by a novel acrylic based graphite paint on stainless steel mesh and investigating biofilm effect on electrochemical behavior of anode in a single chamber microbial fuel cell”, *Electrochimica Acta* 344 (2020) 136168 .
- [20] Mohammed Al-Sahari, Adel Ali Al-Gheethi, Radin Maya Saphira Radin Mohamed, G. Yashni, Dai-Viet N. Vo, Norli Ismail, “Microbial fuel cell systems; developments, designs, efficiencies, and trends: A comparative study between the conventional and innovative systems”, *Chemosphere* 298 (2022) 134244 .
- [21] M. Ramya, P. Senthil Kumar, “A review on recent advancements in bioenergy production using microbial fuel cells”, *Chemosphere* 288 (2022) 132512 .

- [22] Narendran Sekar and Ramaraja P Ramasamy (2013), “Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization”, <http://dx.doi.org/10.4172/1948-5948.S6-004>
- [23] Pocaznoi, D., Calmet, A., Etcheverry, L., Erable, B., Bergel, A., 2012b. Stainless steel is a promising electrode material for anodes of microbial fuel cells. Energy Environ. Sci. 2012, 5, 9645 .
- [24] Qiang Liao, Jo-shu Chang, Christiane Herrmann, Ao Xia, Bioreactors for Microbial Biomass and Energy Conversion, Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2018 .
- [25] Qing Wu & Shipu Jiao & Mengxing Ma & Sen Peng (2020) “Microbial fuel cell system: a promising technology for pollutant removal and environmental remediation”, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07745-0>
- [26] Rajesh K. Srivastava, Rajender Boddula, Ramyakrishna Pothu, “Microbial fuel cells: Technologically advanced devices and approach for sustainable/renewable energy development”, Energy Conversion and Management: X 13 (2022) 100160 .
- [27] Roberto Pires Pinto (2011), DYNAMIC MODELLING AND OPTIMISATION OF MICROBIAL FUEL CELLS AND MICROBIAL ELECTROLYSIS CELLS, UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL.
- [28] S.-J. You, X.-H. Wang, J.-N. Zhang, J.-Y. Wang, N.-Q. Ren, X.-B. Gong, Fabrication of stainless steel mesh gas diffusion electrode for power generation in microbial fuel cell, Biosens. Bioelectron. 26 (2011) 2142–2146.
- [29] Sokhee Jung, Matthew M. Mench and John M. Regan (2011), “Impedance Characteristics and Polarization Behavior of a Microbial Fuel Cell in Response to Short-Term Changes in Medium pH”.
- [30] Tremouli A. , Pandis P.K. , Karydogiannis I. , Stathopoulos V.N., Argirusis C. and Lyberatos G. (2019), “Operation and electro(chemical) characterization of a microbial fuel cell stack fed with fermentable household waste extract”, <https://doi.org/10.30955/gnj.002996> .
- [31] Xinwen Peng, Shuiliang Chen, Lang Liu, Suqi Zheng, Ming Li , “Modified stainless steel for high performance and stable anode in microbial fuel cells”, Electrochimica Acta 194 (2016) 246–252.
- [32] Xochitl Dominguez-Benetton, Surajbhan Sevda, Karolien Vanbroekhoven and Deepak Panta (2012), “The accurate use of impedance analysis for the study of microbial electrochemical systems”, Chem. Soc. Rev. 41, 7228–7246.
- [33] Y.-H. Hung, T.-Y. Liu, H.-Y. Chen, Renewable coffee waste-derived porous carbons as anode materials for high-performance sustainable microbial fuel cells, ACS Sustain. Chem. Eng. 7 (2019) 16991–16999.

- [34] Yujin Cao , Hui Mu, Wei Liu, Rubing Zhang, Jing Guo, Mo Xian and Huizhou Liu (2019), “Electricigens in the anode of microbial fuel cells: pure cultures versus mixed communities”, <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1087-z> .
- [35] Zhen He and Florian Mansfeld(2008), “Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies”, DOI: 10.1039/b814914c .
- [36] Α. Βλυσσίδης, Ε. Γρηγοροπούλου, Γ. Λυμπεράτος (2019), ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ, Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [37] Αγγελάκης Α.Ν., Τσαγκαράκης, Κ.Π., Κοτσελίδου, Ο.Ν., Βαρδάκου, Ε. (2000) Ανάγκη θέσπισης ελληνικών προδιαγραφών ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης εκρών επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων: Μια προκαταρκτική προσέγγιση, Τεχνική Έκθεση για το ΥΠΕΧΩΔΕ, ΕΔΕΥΑ, Λάρισα.
- [38] Αρβανίτης Χαράλαμπος (2021), «Χρήση ιπτάμενης τέφρας σε κεραμικά ηλεκτρόδια για παραγωγή ενέργειας από υγρά απόβλητα».
- [39] Βλάχος Ηλίας (2020), «Παρασκευή κεραμικών ηλεκτροδίων και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός για ενεργειακή αξιοποίηση υγρών αποβλήτων.»
- [40] Ι. Ι. Γελεγένης, Π. Ι. Αζαόπουλος (2005), ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ Συμβατικές και Ανανεώσιμες, ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΕΚΔΟΤΙΚΗ Ε.Π.Ε., Αθήνα.
- [41] Κούγκολος, Α. (2005) *Εισαγωγή στην περιβαλλοντική μηχανική*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [42] Κουλουμπή Νίκη (2005), ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΥΜΕΩΝ, Αθήνα.
- [43] Μήτρακας, Μ. (2001) *Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού*, 2η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [44] Μπακοπούλου Σοφία (2013), Διαχείριση Αποβλήτων, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας, Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης.
- [45] Στάμου, Α. (1995) Βιολογικός καθαρισμός αστικών αποβλήτων, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.
- [46] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>
- [47] <https://www.encyclopedia.com/earth-and-environment/ecology-and-environmentalism/environmental-studies/acclimation>