



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΕΝΟΣ ΘΑΛΑΜΟΥ ΣΕ  
ΣΥΝΕΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Μεταπτυχιακή Εργασία

Κούκιος Γεώργιος

Επιβλέπων: Λυμπεράτος Γεράσιμος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2023



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας» του Ε.Μ.Π.

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο για την επίβλεψη της εργασίας και τον κ. Θεόφιλο Καμπερίδη για την στενή μας συνεργασία και την καθοδήγηση του.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια μου, την Έλενα, τον Δημήτρη και την Κωνσταντίνα όπως επίσης και στους φίλους μου Γιώργο και Φαίη.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	8
<b>2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	9
2.1 Μικροβιακά Ηλεκτροχημικά Συστήματα .....	9
2.2 Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου .....	10
2.3 Μαθηματική Μοντελοποίηση της ΜΚΚ .....	12
<b>3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	21
3.1 Κινητικό μοντέλο – Απόδοση φορτίου.....	21
3.1.1 Αντίδραση στην Άνοδο (Οξειδωση της Γλυκόζης):.....	22
3.1.2 Κινητική Buttlar -Volmer για την αντίδραση καθόδου .....	23
3.1.3 Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (CE) .....	23
3.2 Περιγραφή Υπολογιστικού μέρους-Μοντέλο Προσομοίωσης .....	24
3.2.1 Γεωμετρία του μοντέλου.....	25
3.2.2 Δημιουργία πλέγματος.....	27
3.2.3 Επιλογή συνθηκών ροής .....	28
3.2.3.1 Στρωτή ροή .....	28
3.2.3.2 Συνθήκες ροής σε πορώδη κλίνη-Brinkman .....	30
3.2.4 Επιλογή φαινομένων μεταφοράς και διάχυσης .....	31
3.2.5 Επιλογή ηλεκτροχημικών διεργασιών – Secondary current distribution .....	33
3.2.6 Εισαγωγή παραμέτρων στο μοντέλο .....	35
<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΙΜΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ</b> .....	37
4.1 Μελέτη του μοντέλου σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης .....	37
4.2 Μελέτη επίδρασης χρόνου παραμονής στο αναπτυσσόμενο δυναμικό και στη συγκέντρωση.....	40
4.3 Μελέτη επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης στο αναπτυσσόμενο δυναμικό και στη συγκέντρωση.....	48
4.4 Μελέτη επίδρασης της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη στο αναπτυσσόμενο δυναμικό και στη συγκέντρωση.....	56
4.5 Μελέτη επίδρασης του πορώδους στο αναπτυσσόμενο δυναμικό και στη συγκέντρωση.....	62
<b>5. ΜΕΛΕΤΗ ΜΗ ΜΟΝΙΜΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ</b> .....	67
5.1 Μελέτη του μοντέλου σε συνθήκες μη μόνιμης κατάστασης .....	67
5.2 Μεταβολή δυναμικού κυψελίδας και συγκέντρωσης εξόδου .....	67
5.3 Μεταβολή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού.....	72
<b>6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b> .....	74
<b>7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ</b> .....	77
<b>8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	78



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία επιδιώκει τη μοντελοποίηση και προσομοίωση της λειτουργίας μιας μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου (ΜΚΚ) σε συνεχή λειτουργία. Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο χρησιμοποιώντας το λογισμικό πεπερασμένων στοιχείων Comsol Multiphysics® Version 5.2. Το μοντέλο αποσκοπεί στην αναπαράσταση της διαδικασίας οξειδωσης ενός οργανικού υποστρώματος και της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από μικροοργανισμούς σε αναερόβιες συνθήκες.

Αρχικά εξετάζει τα θεμελιώδη στοιχεία των μικροβιακών ηλεκτροχημικών συστημάτων, τις ΜΚΚ και τη μαθηματική μοντελοποίησή τους. Παρουσιάζονται αναλυτικά οι επιλογές γεωμετρίας, πλέγματος και συνθηκών ροής. Στην συνέχεια αναλύονται τα φαινόμενα μεταφοράς και διάχυσης καθώς και τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα εσωτερικά της ΜΚΚ. Οι συνθήκες λειτουργίας επιλέχθηκαν παρόμοιες με τα πειράματα που έγινε η μελέτη των παραμέτρων.

Τα αποτελέσματα της εργασίας περιλαμβάνουν τη μελέτη του μοντέλου σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης όπου και επιτεύχθηκε δυναμικό της τάξεως των 0,41 V και συγκέντρωση ανόδου 0,3 mol/m<sup>3</sup>, καθώς και την επίδραση του χρόνου παραμονής, της αρχικής συγκέντρωσης, της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη και του πορώδους στο αναπτυσσόμενο δυναμικό, την συγκέντρωση της Μ.Κ.Κ καθώς και την απόδοση του ηλεκτρικού φορτίου. Επιπλέον, μελετήθηκαν οι ίδιες παράμετροι σε μη μόνιμες συνθήκες. Τέλος, προτάθηκαν μέθοδοι εμπλουτισμού και προσαρμογής του μοντέλου προς την κατεύθυνση της καλύτερης αντιμετώπισης των πολλαπλών φαινομένων που εκδηλώνονται κατά τη λειτουργία της Μ.Κ.Κ.

## ABSTRACT

The purpose of this thesis was to model and simulate the operation of a microbial fuel cell (MFC) in continuous operation. Within the framework of this project, a mathematical model was developed using Comsol Multiphysics® Version 5.2 finite element software. The model aims to represent the oxidation process of an organic substrate and the generation of electricity by microorganisms in anaerobic conditions.

It first examines the fundamentals of microbial electrochemical systems, MCCs and their mathematical modeling. Geometry, mesh, and flow condition options are detailed. Then the transport and diffusion phenomena as well as the electrochemical phenomena inside the MCCs are analyzed. The operating conditions were chosen similar to the experiments in which the parameters were studied.

The results of the work include the study of the model in steady state conditions where a potential of 0,41 V and an anode concentration of 0,3 mol/m<sup>3</sup> was achieved, as well as the effect of residence time, initial concentration, electrolyte conductivity and porosity on the developing potential, the concentration of MCCs as well as the performance of electrical load. In addition, the non-permanent states of MCCs are studied. Finally, methods of enrichment and adaptations of the model were proposed in the direction of better dealing with the multiple phenomena that manifest themselves during the operation of the MCCs.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ενεργειακή κρίση που αντιμετωπίζουμε σήμερα αποτελεί ένα από τα κυριότερα προβλήματα του 21ου αιώνα. Η κυριότερη αιτία αυτής της κρίσης είναι η χρήση συμβατικών ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο και το άνθρακα, για την παραγωγή ενέργειας. Η καύση αυτών των καυσίμων οδηγεί σε ραγδαία αύξηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, που συμβάλλουν στην αλλαγή του κλίματος. Επιπλέον, η περιορισμένος ανεφοδιασμός αυτών των πόρων και οι γεωπολιτικοί κίνδυνοι που συνδέονται μαζί τους καθιστούν αναγκαία τη μετάβαση σε πιο βιώσιμες μορφές ενέργειας.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αντιπροσωπεύουν μια ελπίδα για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος. Ανάμεσα σε αυτές, η βιομάζα είναι μια από τις πιο πολλά υποσχόμενες. Η βιομάζα περιλαμβάνει οποιαδήποτε οργανική ύλη που προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς, όπως ξύλο, καλάμια, απόβλητα καλλιέργειας και βιομηχανίας, καθώς και καύσιμα από ενέργεια φυτών. Η χρήση της βιομάζας ως πηγή ενέργειας είναι βιώσιμη, καθώς η βιομάζα μπορεί να ανανεώνεται συνεχώς.

Μια από τις πρωτοποριακές μεθόδους χρήσης βιομάζας είναι η χρήση μικροοργανισμών σε μικροβιακά ηλεκτροχημικά συστήματα. Αυτή η τεχνολογία επιτρέπει τη μετατροπή της βιομάζας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω της δραστηριότητας μικροβίων. Οι μικροοργανισμοί αναλύουν τη βιομάζα και παράγουν ηλεκτρόνια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ρεύματος.

Στην πρόκληση αυτής της μεθόδου βρίσκεται το κλειδί για την ανάπτυξη μιας βιώσιμης και αειφόρου ενέργειας. Η χρήση μικροοργανισμών σε ηλεκτροχημικά συστήματα προσφέρει μια πρωτοποριακή προοπτική για την παραγωγή καθαρής ενέργειας από τη βιομάζα. Αυτή η τεχνολογία ανοίγει νέους δρόμους προς την αντιμετώπιση της ενεργειακής κρίσης και της κλιματικής αλλαγής.

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας, θα εξετάσετε λεπτομερώς τη χρήση μικροοργανισμών σε μικροβιακά ηλεκτροχημικά συστήματα για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα. Θα διερευνήσετε την τεχνολογία, τους μηχανισμούς και τα πλεονεκτήματα αυτής της προσέγγισης και θα εξετάσετε τις προοπτικές για το μέλλον.



## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Μικροβιακά Ηλεκτροχημικά Συστήματα

Τα Μικροβιακά Ηλεκτροχημικά Συστήματα (ΜΗΣ) αντιπροσωπεύουν μια καινοτόμα τεχνολογία που συνδυάζει τη βιολογία και την ηλεκτροχημεία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ζωντανά μικρόβια. χρήση βακτηρίων για την παραγωγή ρεύματος από αυτή. Ειδικότερα, με την διερεύνηση για τις ικανότητες μικροοργανισμών να προσκολλώνται σε επιφάνειες ηλεκτροδίων και να λειτουργούν ως ήλεκτρο-καταλύτες προέκυψε η ιδέα των μικροβιακών ηλεκτροχημικών συστημάτων. Τα συγκεκριμένα συστήματα βασίζονται στην ικανότητα κάποιων μικροοργανισμών να καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξειδωσης της οργανικής ύλης και στη συνέχεια να μεταφέρουν φορτισμένα σωματίδια. Αυτά τα συστήματα είναι αποτέλεσμα της συνεργασίας μεταξύ μικροοργανισμών, όπως τα βακτήρια, και ηλεκτροδίων. Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες Συστημάτων Μικροβιακής Ηλεκτροχημείας:

- **Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ):** Στις ΜΚΚ, τα μικρόβια αναλαμβάνουν την αναγωγή των οργανικών ενώσεων, όπως τα οργανικά απόβλητα, στην άνοδο του συστήματος και κατά τη διάρκεια αυτής της βιολογικής αντίδρασης απελευθερώνουν ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Τα ηλεκτρόνια περνούν μέσω του ανόδου προς τον κάθοδο, μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος, προκαλώντας τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος.
- **Μικροβιακές Κυψελίδες Ηλεκτρόλυσης (ΜΚΗ):** Στις ΜΚΗ, η διαδικασία λειτουργεί στην αντίθετη κατεύθυνση από τις ΜΚΚ. Εδώ, η ηλεκτρική ενέργεια παρέχεται στο σύστημα, και τα μικρόβια χρησιμοποιούν αυτήν την ενέργεια για να προωθήσουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, όπως η υδρογόνωση του νερού.

Και τα δύο αυτά είδη συστημάτων είναι σημαντικά στην έρευνα και τις εφαρμογές για την παραγωγή βιοηλεκτρικής ενέργειας, την επεξεργασία λυμάτων, την ανάκτηση ενέργειας από βιολογικά απόβλητα και την παρακολούθηση της ποιότητας του νερού, καθιστώντας τα ανεκτίμητα στην προσπάθεια για την ανάπτυξη βιώσιμων τεχνολογιών και τη διατήρηση του περιβάλλοντος.

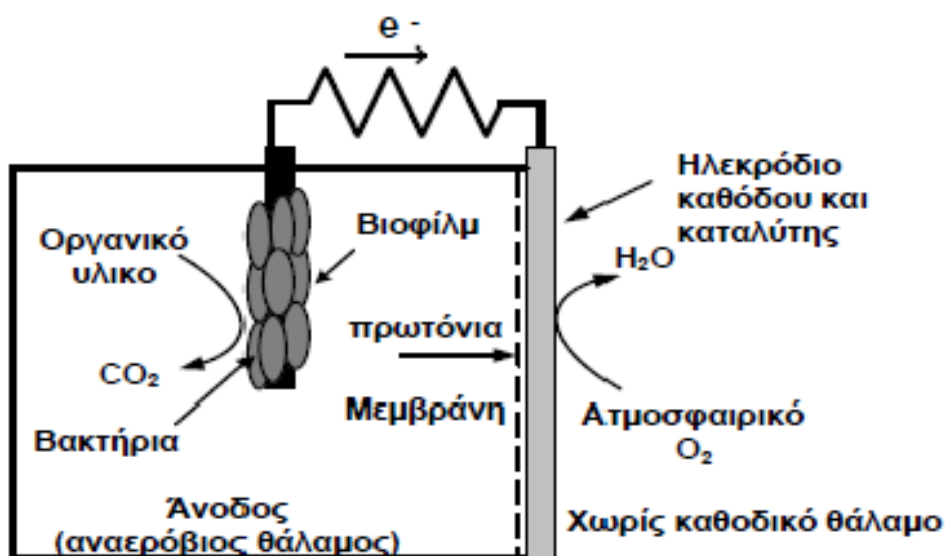
## 2.2 Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου

Στρέφοντας την προσοχή στις Μικροβιακές Κυψέλες Καυσίμου (ΜΚΚ), αναδεικνύεται η σημαντική δυνατότητα ταυτόχρονης επεξεργασίας αποβλήτων και παραγωγής ενέργειας. Ουσιαστικό χαρακτηριστικό τους είναι η αυθόρμητη λειτουργία τους, χωρίς την ανάγκη επιβολής εξωτερικού δυναμικού, όπως απαιτείται στην περίπτωση των Μικροβιακών Κυψελών Ηλεκτρόλυσης (ΜΚΗ). Η βασική προϋπόθεση είναι η κατάλληλη τροφοδοσία των μικροοργανισμών. Συνήθως, οι ΜΚΚ λειτουργούν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και αναπτύσσονται προκειμένου να συμβάλουν στη βελτιστοποίηση των διαδικασιών βιολογικού καθαρισμού. Επιπλέον, μπορούν να προσαρμοστούν προκειμένου να εξυπηρετήσουν επιπρόσθετους σκοπούς, πέραν της επεξεργασίας αποβλήτων και της παραγωγής ενέργειας. Συγκεκριμένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση βαρέων μετάλλων, όπως χαλκού, ίνδιου και ασημιού, τη χρήση των κυψελών ως βιοαισθητήρες, καθώς και για την αποτοξίνωση του εδάφους.

### Δομή των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (ΜΚΚ)

Οι ΜΚΚ αποτελούνται από δύο βασικά τμήματα: την άνοδο και την κάθοδο. Στην άνοδο τοποθετούνται αναερόβια βακτήρια προκειμένου να δημιουργήσουν το βιοφίλμ των ηλεκτροχημικά ενεργών οργανισμών στο ηλεκτρόδιο. Τα μικρόβια αυτά χρησιμοποιούν τα οργανικά καύσιμα ως τροφή κατά τη διάρκεια της αναπνοής τους. Κατά την διάρκεια αυτής της βιολογικής αντιδραστικότητας, παράγουν ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά κυκλοφορούν στην άνοδο και, μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος, προκαλούν τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος.

Στην κάθοδο, τοποθετείται ένα αγώγιμο υλικό, συνήθως από άνθρακα, το οποίο συνδέεται με την άνοδο. Στην κάθοδο, τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν στην άνοδο συνδυάζονται με καθοδικά ανιόντα όπως το οξυγόνο από το περιβάλλον ή ειδικά καθοδικά ανιόντα, παράγοντας νερό και απελευθερώνοντας επιπλέον ηλεκτρική ενέργεια.



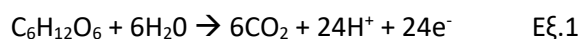
Εικόνα 1: Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου ενός θαλάμου

#### Αρχή Λειτουργίας των ΜΚΚ

Τα βακτήρια αποκτούν ενέργεια με τον τρόπο της μεταφοράς ηλεκτρονίων από έναν δότη ηλεκτρονίων, όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ, προς έναν δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Η αποτελεσματικότητα αυτής της διαδικασίας εξαρτάται από τη διαφορά του ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, καθώς αυξάνοντας αυτήν τη διαφορά, αυξάνεται και το ενεργειακό κέρδος για τα βακτήρια.

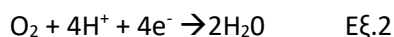
Στο πλαίσιο μιας Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (ΜΚΚ), αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα από αναερόβιους μικροοργανισμούς που είναι προσκολλημένοι στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, δημιουργώντας ένα βιοφίλμ. Αυτοί οι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα, παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Αυτοί οι εν λόγω μικροοργανισμοί χαρακτηρίζονται ως ηλεκτροχημικά ενεργοί, καθώς έχουν αναπτύξει τη δυνατότητα να αποδεσμεύουν ηλεκτρόνια στο περιβάλλον τους, όπως σε ένα ηλεκτρόδιο, ή να δέχονται ηλεκτρόνια από κάποιο δότη ηλεκτρονίων.

Ο χώρος όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υποστρώματος και όπου βρίσκονται τα βακτήρια ονομάζεται άνοδος. Κατά τη διάρκεια της ανόδου, όταν το σύστημα τροφοδοτείται με γλυκόζη ως δότη ηλεκτρονίων, πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση:



Η ροή των ηλεκτρονίων μέσα από τον χώρο της ανόδου καταλήγει στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και στη συνέχεια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στον καθοδικό θάλαμο. Κατά την διάρκεια της καθόδου, πραγματοποιείται η αναγωγή του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων, "κλείνοντας" το κύκλωμα. Ενώ τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την εξωτερική αντίσταση στην κάθοδο, τα πρωτόνια που προκύπτουν από την οξείδωση διαχέονται στον ανοδικό θάλαμο και στη συνέχεια, μέσω μιας μεμβράνης ή ενός άλλου διαχωριστικού μέσου, εισέρχονται στον καθοδικό θάλαμο. Η χρήση τέτοιων μέσων και μεμβρανών, όπως η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων ή η μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων, γίνεται για την αποφυγή βραχυκυκλώματος.

Τα πρωτόνια, μαζί με τα ηλεκτρόνια και κάποιο δέκτη ηλεκτρονίων, αντιδρούν, και για την περίπτωση όπου το οξυγόνο είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων, η αντίδραση αναγωγής είναι όπως περιγράφεται από την εξίσωση:



Ολόκληρη η διάταξη είναι εμβαπτισμένη σε διάλυμα ηλεκτρολύτη αγωγιμότητας 1.2 S/m. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένας τύπος ρυθμιστικού διαλύματος όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση περιλαμβάνει φωσφορικά άλατα για την ρύθμιση του pH του περιβάλλοντος εντός του θαλάμου. Επιπλέον αποτελείται από Χλωριούχο Κάλιο για την ενίσχυση της αγωγιμότητας της διάταξης. Η αγωγιμότητα αναφέρεται στην ικανότητα του υγρού να άγει ηλεκτρικό ρεύμα. Η διατήρηση της αγωγιμότητας είναι σημαντική για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στους ηλεκτρόδια και, ως εκ τούτου, για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Τέλος εσωτερικά του θαλάμου έχουν τοποθετηθεί κόκκοι γραφίτη διαμέτρου 1.5 – 5mm. Ο Γραφίτης είναι καλός αγωγός ηλεκτρικού ρεύματος λόγω της δομής του που αποτελείται από πυκνούς πυρήνες άνθρακα. Η προσθήκη κόκκων γραφίτη μπορεί να βελτιώσει την ηλεκτρική αγωγιμότητα σε μια διάταξη και να επιτρέψει την αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίων.

### 2.3 Μαθηματική Μοντελοποίηση της MKK

Η διατήρηση της μάζας και του φορτίου εντός της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (MKK) αποτελεί ένα κρίσιμο στοιχείο της λειτουργίας της και επηρεάζει την απόδοση και τη βιωσιμότητα του συστήματος. Σε αυτήν την ανάλυση, θα εξετάσουμε τις βασικές αρχές της διατήρησης μάζας και φορτίου εντός των MKK και πώς αυτές συνεισφέρουν στην απόδοση αυτών των σημαντικών βιοηλεκτροχημικών συστημάτων.

- **Κινητική Monod**

Το μοντέλο Monod αναπτύχθηκε από τον Γάλλο βιολόγο Jacques Monod το 1949 και αποτελεί ένα από τα κύρια εμπειρικά μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της μικροβιακής ανάπτυξης σε βιολογικά συστήματα, όπως τις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ). Το μοντέλο Monod παρέχει μια απλή αλλά αποτελεσματική προσέγγιση για την πρόβλεψη του ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

Το μοντέλο Monod βασίζεται στην ιδέα ότι η ανάπτυξη των μικροοργανισμών εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα τροφής, συνήθως απεικονιζόμενη ως συγκέντρωση του υποστρώματος (S), και το μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης ( $\mu_{max}$ ) που είναι μια σταθερά που χαρακτηρίζει τον μικροοργανισμό. Η συνάρτηση Monod έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad \text{Εξ.3}$$

Στην εξίσωση αυτή,  $\mu$  αντιπροσωπεύει τον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών,  $\mu_{max}$  είναι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης που μπορεί να επιτευχθεί όταν η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι αρκετά υψηλή,  $K_s$  είναι η σταθερά Monod που αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση του υποστρώματος που απαιτείται για να επιτευχθεί το μισό του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης.

Το μοντέλο Monod εξηγεί πώς οι μικροοργανισμοί αντιδρούν σε μεταβαλλόμενες συνθήκες τροφοδοσίας. Όταν η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι χαμηλή, ο ρυθμός ανάπτυξης είναι περιορισμένος από τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης ( $\mu_{max}$ ). Καθώς η συγκέντρωση του υποστρώματος αυξάνεται, ο ρυθμός ανάπτυξης επίσης αυξάνεται, αλλά υπάρχει μια κορεσμένη τιμή ( $K_s$ ) που αντιπροσωπεύει το όριο στο οποίο ο μικροοργανισμός μπορεί να αξιοποιήσει το υπόστρωμα.

Το μοντέλο Monod είναι χρήσιμο για την πρόβλεψη της μικροβιακής ανάπτυξης σε συνθήκες όπως αυτές που συναντώνται στις ΜΚΚ, όπου οι μικροοργανισμοί είναι υπεύθυνοι για τη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτό το μοντέλο βοηθά στην κατανόηση των διαδικασιών ανάπτυξης των μικροοργανισμών και στον προσδιορισμό των παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοση των ΜΚΚ.

- **Butler – Volmer**

Η εξίσωση Butler-Volmer είναι μία από τις θεμελιώδεις εξισώσεις της ηλεκτροχημικής κινητικής και αποτελεί κρίσιμο εργαλείο για την περιγραφή του τρόπου με τον οποίο το ρεύμα σε ένα ηλεκτρόδιο εξαρτάται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Η εξίσωση αυτή είναι κρίσιμη για την κατανόηση των ηλεκτροχημικών διεργασιών που συμβαίνουν σε διάφορα συστήματα, όπως τις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ), και χρησιμοποιείται ευρέως στην ερευνητική και βιομηχανική εφαρμογή της ηλεκτροχημείας.

Η εξίσωση Butler-Volmer περιγράφει το ρυθμό μετακινήσεων των ηλεκτρονίων μέσω μιας επιφάνειας ηλεκτροδίου και εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ενεργοποιημένων επιφανειακών θέσεων, τη σταθερά ταχύτητας μεταφοράς ηλεκτρονίων, και το δυναμικό της επιφάνειας. Η εξίσωση έχει την ακόλουθη μορφή:

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_A * F * n}{R * T}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C * F * n}{R * T}\right) \right] \quad \text{Εξ.4}$$

Όπου:

$i$  αντιπροσωπεύει το ρεύμα που διαρρέει μέσα από το ηλεκτρόδιο.

$i_0$  είναι το ρεύμα πυκνότητας της ανοδικής (οξειδωση) ή καθοδικής (επαναγωγή) αντίδρασης.

$\alpha_A$ ,  $\alpha_C$  είναι οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου, ο οποίοι σχετίζονται με την ταχύτητα μεταφοράς ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

$F$  είναι η σταθερά Faraday

$\eta$  είναι το δυναμικό της επιφάνειας (η διαφορά τάσης μεταξύ του ηλεκτροδίου και της λύσης).

$R$  είναι η ατομική σταθερά των αερίων (8.314 J/mol·K).

$T$  είναι η θερμοκρασία σε Kelvin.

Η εξίσωση Butler-Volmer περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ταχύτητας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και της διαφοράς τάσης στο ηλεκτρόδιο. Αυτή η εξίσωση είναι κρίσιμη για τον σχεδιασμό και τον έλεγχο ηλεκτροχημικών διεργασιών, καθώς επιτρέπει την πρόβλεψη του ρεύματος που παράγεται ή καταναλώνεται σε αντιδράσεις στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Επίσης, βοηθά στην ανάπτυξη και τη βελτιστοποίηση των ηλεκτροχημικών συσκευών, όπως τις ΜΚΚ, προκειμένου να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση και αποτελεσματικότητα.

- **Nernst**

Σε μία Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου (ΜΚΚ) πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα αυθόρμητα, δηλαδή χωρίς να απαιτείται εξωτερική παροχή ενέργειας για την έναρξή τους. Για να επιτρέψει την οξειδωση του υποκείμενου υλικού και την παραγωγή ηλεκτρισμού, η ηλεκτροχημική αντίδραση πρέπει να ευνοείται θερμοδυναμικά.

Εισάγεται η έννοια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs η οποία αντιπροσωπεύει το κατά πόσο μία αντίδραση εκτελείται αυθόρμητα ή όχι θερμοδυναμικά.

$$\Delta G_r = \Delta G_{r0} + R * T * \ln \left( \frac{P}{A} \right) \quad \text{Εξ.5}$$

$\Delta G_r$  : Ελεύθερη ενέργεια Gibbs (J) σε συγκεκριμένες συνθήκες

$\Delta G_{r0}$  : Ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε τυπικές συνθήκες (298 K, 1 bar, 1 M συγκέντρωση)

R : Παγκόσμια σταθερά αερίου (8,31 J/(mol·K))

T : Θερμοκρασία

[Π],[Α] : Ενεργότητες προϊόντων και αντιδρώντων

Στις ΜΚΚ είναι πιο βολικό να χρησιμοποιείται η συνολική ηλεκτρεγερτική δύναμη του στοιχείου ( E [V] ), η οποία ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ της καθόδου και της ανόδου. Η συσχέτιση μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της ηλεκτρεγερτικής δύναμης είναι η εξής:

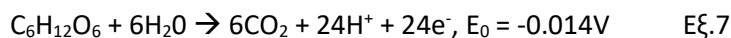
$$\Delta G_r = -n * F * E \quad \text{Εξ.6}$$

n : Αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση

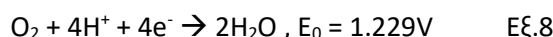
F : Σταθερά του Faraday (96485 C/mol)

Για να προσδιοριστεί εάν το ζεύγος της αντίδρασης θα λάβει χώρα αυθόρμητα σε μία ΜΚΚ, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs πρέπει να είναι αρνητική (<0), η οποία με βάση την Εξ.6, σημαίνει ότι το E πρέπει να είναι θετικό. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη και η εξίσωση Nernst παρέχουν ένα ανώτερο όριο του δυναμικού αντίδρασης. Αυτή η θεωρητική εκτίμηση του δυναμικού είναι υψηλότερη από εκείνη που μπορεί να επιτευχθεί πειραματικά, καθώς υπάρχουν διάφορες ωμικές απώλειες στο σύστημα.

Υποθέτοντας την ακόλουθη εξίσωση για την οξείδωση της γλυκόζης:



Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου το οξυγόνο είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων και θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση:



Το δυναμικό οξείδωσης της γλυκόζης σε πρότυπες συνθήκες είναι  $-0,014\text{ V}$  και το αντίστοιχο δυναμικό αναγωγής του οξυγόνου είναι  $1,229\text{ V}$ . Υποθέτοντας pH ίσο με 7 και μερική πίεση οξυγόνου ίση με 0,2, τα δυναμικά γίνονται  $-0,428\text{ V}$  (Γλυκόζη) και  $0,805\text{ V}$  (Οξυγόνο). Υπολογισμός το  $E$  μέσω της Εξ. 8, είναι ίσο με  $1,23\text{ V}$ , το οποίο έχει ως αποτέλεσμα αρνητική ελεύθερη ενέργεια Gibbs όταν χρησιμοποιείται στην Εξ. 6, υποδεικνύοντας έτσι την αυθόρμητη λειτουργία της ΜΚΚ με τη γλυκόζη ως δότη ηλεκτρονίων και το οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων. Επιπλέον, η ανάπτυξη τάσης του παραδείγματος δεν θα ξεπεράσει ποτέ το  $1,23\text{ V}$ .

- **Ηλεκτροχημικές Απώλειες**

Η διαφορά μεταξύ του θεωρητικού δυναμικού μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης (ή ημιαντίδρασης) με το δυναμικό που προκύπτει και καταγράφεται καλείται υπέρταση, συμβολίζεται με « $\eta$ » και αντιστοιχούν σε αυτή οι ηλεκτροχημικές απώλειες της κυψελίδας:

$$\eta = E - U_{CELL} \quad \text{Εξ.9}$$

Το ηλεκτροχημικό δυναμικό ( $E$ ) είναι μια θεωρητική τιμή που δεν λαμβάνει υπόψη τις εσωτερικές απώλειες. Το καταγραφόμενο δυναμικό ( $U_{CELL}$ ) αποτελεί την πραγματική τιμή και πάντα είναι μικρότερο από το ηλεκτροχημικό δυναμικό.

Η συνολική υπέρταση της κυψελίδας αποτελεί άθροισμα των επι μέρους υπερτάσεων που αναπτύσσονται στην άνοδο, στην κάθοδο και της ωμικής υπέρτασης, που αντιστοιχεί στο άθροισμα των απωλειών εξαιτίας της διόδου του ρεύματος από την εξωτερική αντίσταση. Αντίστοιχα παρουσιάζονται και οι όροι στην ακόλουθη εξίσωση:



$$n = \sum n_{ANOD} - \sum n_{KA\theta} + n_{ohm} \quad \text{Εξ.10}$$

Οι υπερτάσεις στα ηλεκτρόδια, δηλαδή οι απώλειες δυναμικού, εμφανίζονται κυρίως σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Οι συγκεκριμένες υπερτάσεις προκύπτουν από τρεις απώλειες: την ενεργοποίηση, το βακτηριακό μεταβολισμό και τη μεταφορά μάζας.

- Απώλειες λόγω ενεργοποίησης, αποτελούν την ενέργεια που χάνεται με τη μορφή θερμότητας για την εκκίνηση της αντίδρασης οξείδωσης ή αναγωγής και την ενέργεια που δαπανάται από τα μικρόβια για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τα κύτταρά τους στην ανοδική επιφάνεια.
- Απώλειες δυναμικού εξαιτίας του μικροβιακού μεταβολισμού, είναι η ενέργεια που αποκομίζουν τα βακτήρια από την οξείδωση του υποστρώματος.
- Απώλειες εξαιτίας της μεταφοράς μάζας, προκύπτουν όταν η ροή των αντιδρώντων προς το ηλεκτρόδιο ή η ροή των προϊόντων από το ηλεκτρόδιο είναι ανεπαρκής και έτσι περιορίζεται ο ρυθμός της αντίδρασης.
- Ωμικές απώλειες, προκύπτουν από την αντίσταση της αγωγής των ιόντων διαμέσου των διαλυμάτων και της μεμβράνης, την συνδεσμολογία και κατ' επέκταση τη ροή των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στην εξωτερική σύνδεση και το ανάποδο για το άλλο ηλεκτρόδιο.

Για να εξεταστούν οι διάφορες απώλειες σε μία ΜΚΚ, πρέπει να δημιουργηθεί μια καμπύλη πόλωσης. Η καμπύλη πόλωσης είναι μια γραφική παράσταση του δυναμικού μίας ΜΚΚ έναντι της αντίστοιχης πυκνότητας ρεύματος.

Σε μια καμπύλη πόλωσης, είναι δυνατό να διακριθούν οι διάφορες υπερδυνάμεις που αναπτύσσονται από την ΜΚΚ (Εικόνα 2). Μια καμπύλη πόλωσης εξάγεται με τη μέτρηση του δυναμικού της ΜΚΚ και της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει την εξωτερική αντίσταση, ενώ μεταβάλλεται η τιμή της εξωτερικής αντίστασης που συνδέεται με την ΜΚΚ.



Εικόνα 2: Καμπύλη Πόλωσης Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου

Το θεωρητικό δυναμικό (E) είναι το μέγιστο δυναμικό της ΜΚΚ, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2, αφού δεν λαμβάνει υπόψιν τις απώλειες. Στην Καμπύλη Πόλωσης διακρίνουμε 3 περιοχές ενδιαφέροντος.

#### Περιοχή 1

Παρατηρείται χαμηλό ρεύμα και υψηλή τάση, η υπέρταση ενεργοποίησης κυριαρχεί στις απώλειες της ΜΚΚ. Η υπέρταση ενεργοποίησης προκαλείται από την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται από τα βακτήρια για να ξεκινήσει η οξείδωση του δότη ηλεκτρονίων.

#### Περιοχή 2

Η Ωμική υπέρταση κυριαρχεί στις απώλειες της λειτουργίας της ΜΚΚ. Οι ωμικές απώλειες του συστήματος αποδίδονται στην αντίσταση της ροής ηλεκτρονίων μέσω του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων και γενικά των σημείων σύνδεσης του κυκλώματος.

#### Περιοχή 3

Παρατηρείται υψηλό ρεύμα και χαμηλή τάση, Η υπέρταση συγκέντρωσης κυριαρχεί στις απώλειες της ΜΚΚ. Η υπέρταση συγκέντρωσης αντιστοιχεί στον ρυθμό αντίδρασης που είναι ο περιοριστικός παράγοντας της λειτουργίας της ΜΚΚ.

- **Διατήρηση Φορτίου και Μάζας**

Η περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς και διατήρησης της μάζας και του φορτίου εντός της κυψελίδας επιτυγχάνεται μέσω της εξίσωσης συνέχειας. Αυτή η εξίσωση αναλύει τον τρόπο με τον οποίο η συντηρητική ποσότητα (όπως η μάζα και το φορτίο) μεταφέρεται και

διατηρείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες σε ένα συγκεκριμένο σύστημα. Ενώ η εξίσωση συνέχειας εκφράζει τη διατήρηση μιας συντηρητικής ποσότητας, λαμβάνει επίσης υπόψη την παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας.

Η διαφορική μορφή της εξίσωσης συνέχειας εκφράζεται ως:

$$\frac{d\rho}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{j} = \sigma \quad \text{Εξ.11}$$

Σε αυτήν την περίπτωση, το  $\rho$  αντιπροσωπεύει τη συνολική ποσότητα ανά όγκο, το  $\mathbf{j}$  αναπαριστά τη ροή της ποσότητας, το  $t$  αναφέρεται στον χρόνο, και το  $\sigma$  δηλώνει την "παραγωγή" ή "κατανάλωση" της ποσότητας στο σύστημα.

#### Διατήρηση Φορτίου

Η διαφορική μορφή της εξίσωσης συνέχειας, όπου το φορτίο  $q$  θεωρείται συντηρητική ποσότητα, λαμβάνει την εξής μορφή:

$$\frac{dq}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad \text{Εξ.12}$$

όπου το  $\mathbf{j}$  αντιπροσωπεύει την πυκνότητα του ρεύματος. Με βάση αυτήν την εξίσωση, φαίνεται ότι εντός της κυψελίδας το συνολικό φορτίο διατηρείται σταθερό.

#### Διατήρηση Μάζας

Η εξίσωση Nernst – Planck είναι μια εξίσωση διατήρησης μάζας που περιγράφει τη ροή ιόντων υπό την επιρροή και μιας βαθμίδας συγκέντρωσης (διάχυση) αλλά και εξαιτίας της επιρροής ηλεκτρικού πεδίου. Βασίζεται στο νόμο του Fick για τη διάχυση και το διευρύνει για την περίπτωση που τα σωματίδια που διαχέονται μετακινούνται και εξαιτίας ηλεκτροστατικών δυνάμεων.

Η εξίσωση Nernst – Planck παίρνει ακολούθως τη μορφή:

$$\frac{dc}{dt} - \nabla \cdot \left[ D \nabla c - \mathbf{u} c + D \frac{zF}{RT} c (\nabla \varphi) \right] = R \quad \text{Εξ.13}$$

όπου

$c$ : η συγκέντρωση των σωματιδίων

$D$ : ο συντελεστής διάχυσης

$\mathbf{u}$ : το διάνυσμα της ταχύτητας του ρευστού

$z$ : ο αριθμός των ηλεκτρονίων

$F$ : η σταθερά Faraday

$R$ : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T: η θερμοκρασία

$\phi$ : το δυναμικό του πεδίου

R: η παραγωγή ή κατανάλωση του χημικού είδους

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης Nernst – Planck ( $\partial c/\partial t$ ) εκφράζει την εξάρτηση της συγκέντρωσης από το χρόνο. Ο όρος  $D\nabla c$  εκφράζει την ροή των σωματιδίων λόγω διάχυσης, ο όρος  $(\mathbf{u}c)$  λόγω συναγωγής ενώ ο όρος  $((D zF/RT)c(\nabla\phi))$  προβλέπει την ηλεκτρομετανάστευση των φορτισμένων σωματιδίων.

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό την μοντελοποίηση μία πρωτότυπης ΜΚΚ ενός θαλάμου με πολλαπλές καθόδους για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Το μοντέλο είχε ως σκοπό την ακριβή περιγραφή της συνεχούς λειτουργίας μιας ΜΚΚ ενός θαλάμου λαμβάνοντας υπόψη τα σημαντικότερα ηλεκτροχημικά φαινόμενα. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται το Κινητικό μοντέλο, οι αντιδράσεις ανόδου και καθόδου καθώς και η έννοια της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου.

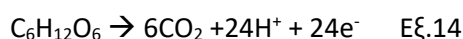
#### 3.1 Κινητικό μοντέλο – Απόδοση φορτίου

Οι Zeng et al. (2010) παρουσίασαν ένα μαθηματικό μοντέλο που εκφράζει τη συνολική λειτουργία της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου (ΜΚΚ), η οποία αποτελείται από έναν καθοδικό και έναν ανοδικό θάλαμο συνεχούς ροής. Αυτό το μαθηματικό μοντέλο χαρακτηρίζεται από την απλότητά του, καθώς δεν λαμβάνει υπόψη τις πολύπλοκες διεργασίες που συμβαίνουν στο εσωτερικό του βιοφιλμ. Ωστόσο, αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τη γενική πρόβλεψη της συμπεριφοράς των ΜΚΚ, καθώς βασίζεται σε βασικές αρχές και στην παρατήρηση κινητικών φαινομένων, ενώ παράλληλα είναι εύκολο στη χρήση του.

Για να αναλυθεί ακόμη περισσότερο, κατά την ανάπτυξη αυτού του μοντέλου, χρησιμοποιήθηκε η γλυκόζη ως υπόστρωμα στον ανοδικό θάλαμο και το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων στον καθοδικό θάλαμο. Αρχικά, με βάση πειραματικές παρατηρήσεις, εντοπίστηκε ότι η γλυκόζη υπόκειται σε οξειδωση στον ανοδικό θάλαμο σύμφωνα με την αντίδραση που περιγράφεται στην Εξ.14 . Επιπρόσθετα, δεδομένης της λειτουργίας του ανοδικού θαλάμου σε αναερόβιες ή ανοδικές συνθήκες, η οξειδωση του της γλυκόζης περιγράφεται χρησιμοποιώντας την κινητική Monod. Επιπλέον, δεδομένου ότι η Εξ.14 αντιπροσωπεύει μια βιοηλεκτροχημική αντίδραση, η οποία εξαρτάται από το ηλεκτρικό δυναμικό της ηλεκτροχημικής κυψέλης, ενσωματώθηκε η έκφραση Butler-Volmer (Bard and Faulkner, 2001) στην κινητική αυτή εξίσωση.

Οι Zeng et al. (2010) θεώρησαν ότι οι συνθήκες λειτουργίας της ΜΚΚ παραμένουν σταθερές (εκτός από τις μεταβολές στις εξωτερικές αντιστάσεις), ενώ παρόμοια με τους Kato-Marcus et al. (2007) υπέθεσαν ότι το βιοφιλμ είναι ένα στερεό πλέγμα, με συγκεκριμένη αγωγιμότητα, και η μεταφορά των ηλεκτρονίων συμβαίνει μέσω αυτού του βιοφιλμ.

### 3.1.1 Αντίδραση στην Άνοδο (Οξειδωση της Γλυκόζης):



Η γλυκόζη ( $C_6H_{12}O_6$ ) οξειδώνεται, παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), πρωτόνια ( $H^+$ ), και ηλεκτρόνια ( $e^-$ ).

Επιπλέον, η κινητική της αντίδρασης συμπεριλαμβάνει την έκφραση Monod:

*Κινητική Monod για την Οξειδωση της Γλυκόζης:*

$$r_{anode} = \mu_{max,anode} \frac{C_{Ac}}{K_{S,anode} + C_{Ac}} \quad \text{Εξ. 15}$$

$\mu_{max,anode}$ : μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης [ $mol/m^3h$ ]

$K_{S,anode}$ : σταθερά κορεσμού Monod [ $mol/m^3$ ]

$C_{Ac}$ : συγκέντρωση της γλυκόζης [ $mol/m^3$ ]

Επιπλέον, λόγω της βιοηλεκτροχημικής φύσης της αντίδρασης ο ρυθμός της εξαρτάται από το ηλεκτρικό δυναμικό του κελιού, έτσι ενσωματώθηκε η έκφραση Butler-Volmer (Bard and Faulkner, 2001) στην κινητική αυτή εξίσωση.

*Κινητική Butler-Volmer για την Οξειδωση της Γλυκόζης:*

$$r_{anode} = k_1^0 * X * e^{\left(\frac{\alpha * F}{R * T} * n_a\right)} \frac{C_{Ac}}{K_{S,anode} + C_{Ac}} \quad \text{Εξ.16}$$

$X$ : συγκέντρωση βιομάζας [ $mol/m^3$ ]

$n_a$ : η υπέρταση της ανόδου [V]

$k_1^0$ : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της ανοδικής αντίδρασης σε πρότυπες συνθήκες [ $mol/m^2h$ ]

$\alpha$ : ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς (αδιάστατος)

$K_{S,anode}$ : η σταθερά κορεσμού του οξικού οξέος [ $mol/m^3$ ]

$F$ : η σταθερά Faraday [Coulombs/mol]

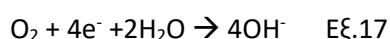
$R$ : η παγκόσμια σταθερά αερίων [J/mol·K]

$T$ : η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας [T]

Συνολικά, το μοντέλο αυτό παρέχει μια λεπτομερή περιγραφή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της οξείδωσης της γλυκόζης στη ΜΚΚ, με παραδοχές για την ελαχιστοποίηση του υπολογιστικού κόστους.

### 3.1.2 Κινητική Buttler -Volmer για την αντίδραση καθόδου

Η αντίδραση αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου στην κάθοδο, εκφράζεται μέσω της εξίσωσης :



Η έκφραση Buttler-Volmer ενσωματώθηκε στη κινητική εξίσωση και την περιγραφή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης:

$$r_{cathode} = -k_2^0 \frac{C_{O_2}}{K_{s\_cathode} + C_{O_2}} e^{\frac{(\beta-1)*F}{R*T} * n_c} \quad \text{Εξ.18}$$

Όπου

$C_{O_2}$ : η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]

$n_c$ : η υπέρταση της καθόδου [V]

$k_2^0$ : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης της καθοδικής αντίδρασης σε πρότυπες συνθήκες [ $\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$ ]

$\beta$ : ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς (αδιάστατος)

$K_{s\_cathode}$ : η σταθερά κορεσμού του διαλυμένου οξυγόνου [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]

Η πυκνότητα του διαλύματος θεωρήθηκε σταθερή.

### 3.1.3 Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (CE)

Ως απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ορίζεται ο λόγος του πραγματικού ποσού Coulombs που μεταφέρθηκε από το υπόστρωμα στην άνοδο, προς το μέγιστο δυνατό ποσό Coulombs που θα μεταφερόταν, αν όλο το υπόστρωμα που απομακρύνθηκε από το κελί χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή ρεύματος (Logan et al., 2006). Το ποσό Coulombs που πραγματικά ανακτήθηκε από το υπόστρωμα υπολογίζεται με ολοκλήρωση της έντασης του ρεύματος (I)

με το χρόνο, οπότε για ένα κελί που λειτουργεί σε μορφή διαλείποντος έργου, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για διάρκεια ( $t_b$ ) ενός κύκλου, είναι:

$$CE = \frac{M \int_0^{t_b} I dt}{F \cdot b \cdot V \cdot \Delta COD} \quad \text{Εξ.19}$$

όπου  $M$  το μοριακό βάρος του οξυγόνου ( $=32$ ),  $F$  η σταθερά Faraday ( $=96485$  C/mol),  $b$  ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά mol οξυγόνου ( $=4$ ),  $V$  ο όγκος του ανοδικού διαλύματος,  $\Delta COD$  το αρχικό μείον το τελικό COD του ανοδικού διαλύματος

Για συνεχή λειτουργία του κελιού, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου υπολογίζεται με βάση την ένταση ρεύματος που παράγεται υπό σταθερές συνθήκες, ως εξής:

$$CE = \frac{M \cdot I}{F \cdot b \cdot q \cdot \Delta COD} \quad \text{Εξ.20}$$

όπου  $q$  η ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας,  $\Delta COD$  η διαφορά μεταξύ του COD της εισόδου και του COD της εξόδου. Ο υπολογισμός της CE βασίστηκε, σε όλες τις περιπτώσεις σε μετρήσεις του διαλυτού COD.

### 3.2 Περιγραφή Υπολογιστικού μέρους-Μοντέλο Προσομοίωσης

Το μοντέλο της MKK αποτελείται από ένα δοχείο στο εσωτερικό του οποίου διαπερνούν 4 σωλήνες, οι οποίοι αποτελούν τα δομικά στοιχεία που διαχωρίζουν την άνοδο από τη κάθοδο. Στο κέντρο του δοχείου και κατά μήκος της διεύθυνσης του ύψους τοποθετείται η άνοδος κυλινδρικής γεωμετρίας. Στη βάση του κυλίνδρου υπάρχει μικρή οπή η οποία αποτελεί την είσοδο της τροφοδοσίας και αντίστοιχη οπή υπάρχει και στην επάνω επιφάνεια του κυλινδρικού δοχείου που αντιστοιχεί στην είσοδο εξόδου του αντιδρώντος μίγματος.

Η ανάπτυξη του μοντέλου έγινε με την βοήθεια λογισμικού Comsol Multiphysics® v5.2. Στόχος ήταν η επιτυχής περιγραφή της λειτουργίας της MKK και στην συνέχεια η αξιοποίηση του μοντέλου για την κατανόηση των φαινομένων και την βελτίωση των συνθηκών λειτουργίας. Η γλυκόζη επιλέγεται ως αντίστοιχο του οργανικού υποστρώματος στην λειτουργία του μοντέλου καθώς τα χαρακτηριστικά της είναι πλησιέστερα στα αντίστοιχα ενός πραγματικού υγρού αποβλήτου. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για την λειτουργία του μοντέλου ήταν η μόνιμη κατάσταση σταθερής θερμοκρασίας.



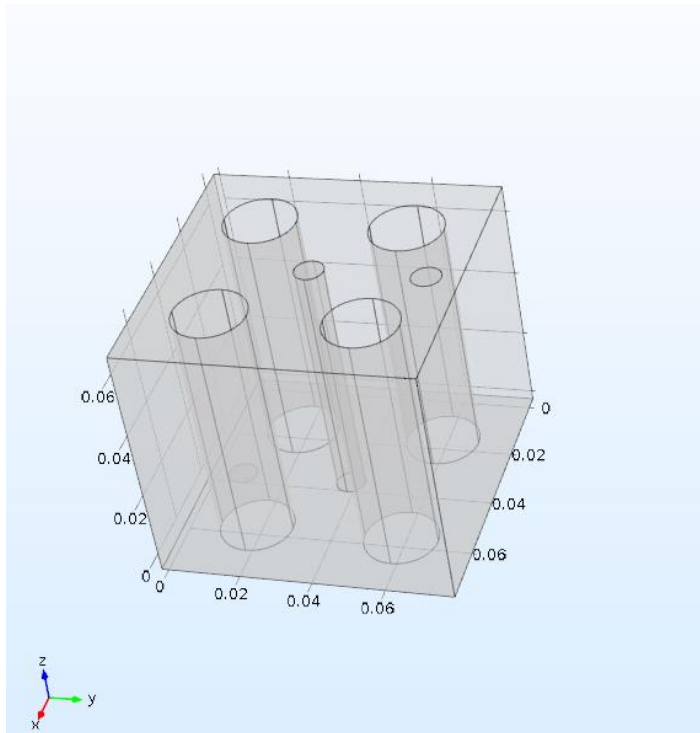
### 3.2.1 Γεωμετρία του μοντέλου

Για την ανάπτυξη της γεωμετρίας του μοντέλου της ΜΚΚ χρησιμοποιήθηκε τρισδιάστατο περιβάλλον (3D) στο λογισμικό Comsol Multiphysics® v5.2. Για την καλύτερη περιγραφή των φαινομένων χρησιμοποιήθηκαν απλοποιήσεις, ενώ η επίλυση των εξισώσεων επιλέχθηκε να γίνει στο χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων. Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά μεγέθη της γεωμετρίας :

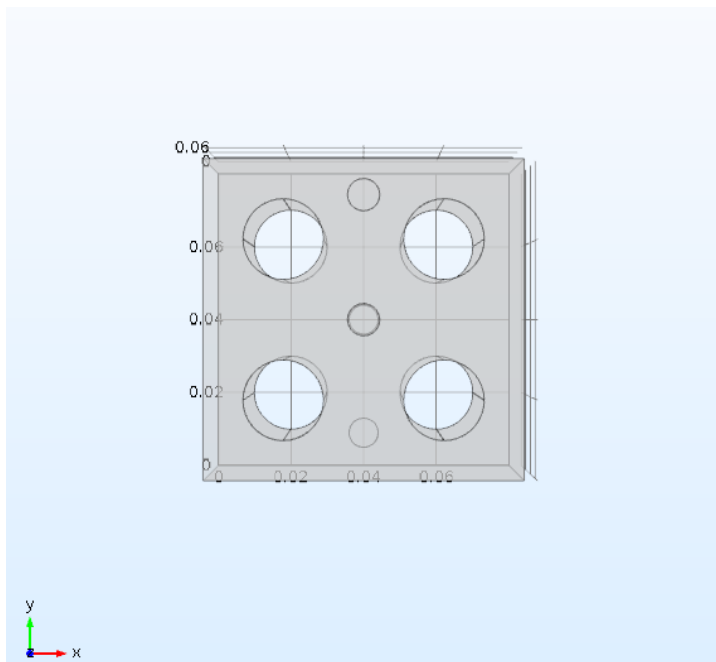
Πίνακας 1:Χαρακτηριστικές διαστάσεις μοντέλου ΜΚΚ

<b>Διαστάσεις Δοχείου</b>	
ύψος	7 cm
μήκος	8 cm
πλάτος	8 cm
<b>Διαστάσεις Ανόδου</b>	
Μήκος	7 cm
Διάμετρος	0.8 cm
<b>Διαστάσεις Καθόδου</b>	
Μήκος	7 cm
Διάμετρος	2 cm
<b>Οπές εισόδου - εξόδου</b>	
Διάμετρος	0.8 cm

Οι εικόνες παρουσιάζουν την σχεδίαση του μοντέλου όπως αυτή πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Comsol Multiphysics® v5.2. Η άνοδος είναι τοποθετημένη στο κέντρο του δοχείου, ενώ συμμετρικά είναι τοποθετημένοι οι σωλήνες που αντιστοιχούν στις καθόδους του μοντέλου. Στην κάτοψη του σχήματος διακρίνονται οι οπές που εισόδου (βάση) και εξόδου (άνω επίπεδο) της τροφοδοσίας και του αντιδρώντος μίγματος αντίστοιχα. Η γεωμετρία αυτή εξυπηρετεί την ομοιόμορφη κατανομή των συγκεντρώσεων με αποτέλεσμα την εξαγωγή ασφαλέστερων αποτελεσμάτων.



Εικόνα 3: Διάταξη μοντέλου ΜΚΚ ενός θαλάμου – άνοδος στο κέντρο του δοχείου – 4 κάθοδοι περιμετρικά της ανόδου

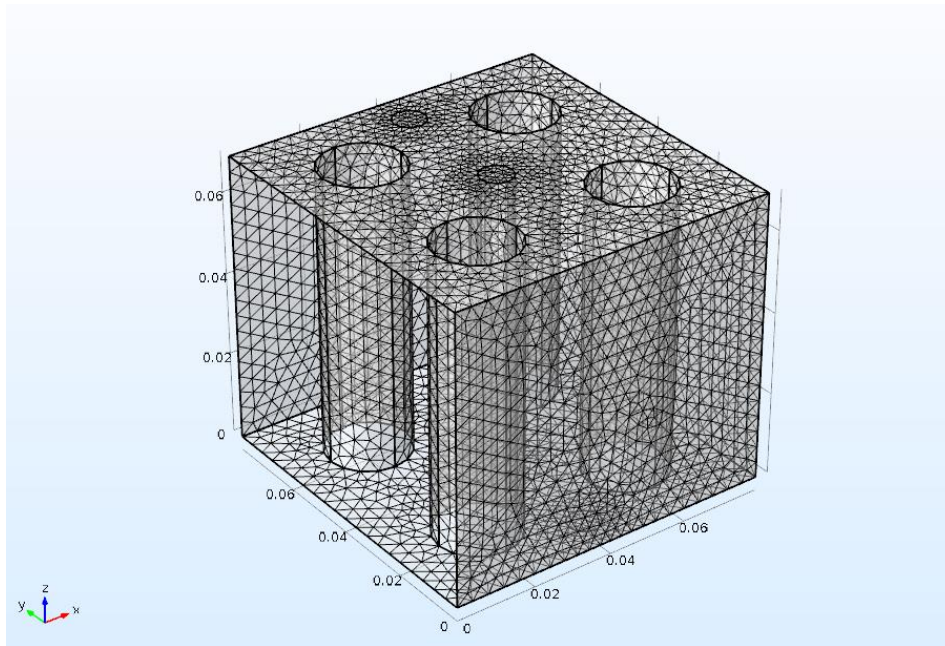


Εικόνα 4: Κάτοψη του μοντέλου ΜΚΚ ενός θαλάμου – Οπές εισόδου τροφοδοσίας και εξόδου στην κάτω και άνω επιφάνεια αντίστοιχα

### 3.2.2 Δημιουργία πλέγματος

Μετά από τον καθορισμό της γεωμετρίας του προβλήματος, το επόμενο βήμα ήταν η προσαρμογή του υπολογιστικού περιβάλλοντος στο οποίο θα εκτελούνταν οι υπολογισμοί. Στο πλαίσιο αυτού του μοντέλου, επιλέχθηκε η δημιουργία πλέγματος ελεγχόμενη από το λογισμικό. Η παρέμβαση του χρήστη περιορίστηκε στην επιλογή του μεγέθους των στοιχείων του πλέγματος, δηλαδή, πόσο πυκνά ή αραιά θα ήταν. Η επιλογή έγινε με βάση την επιθυμητή ποιότητα της λύσης, σε συνδυασμό με τον υπολογιστικό φόρτο και τον χρόνο που απαιτείται για τη σύγκλιση. Τα πιο πυκνά πλέγματα παρέχουν μεγαλύτερη ακρίβεια στη λύση, λόγω της καλύτερης αναπαράστασης του χώρου, αλλά απαιτούν πιο ισχυρό εξοπλισμό για τον υπολογισμό του μοντέλου και περισσότερο χρόνο για την επίτευξη της σύγκλισης. Οι επιλογές που προσφέρει το Comsol Multiphysics® v5.2 για την αυτόματη δημιουργία πλέγματος περιλαμβάνουν τα εξής: εξαιρετικά αραιό, επιπλέον αραιό, αραιό, αραιό, κανονικό, πυκνό, πυκνότερο, επιπλέον πυκνό, εξαιρετικά πυκνό. Ο πιο κατάλληλος τρόπος για την επιλογή του πλέγματος είναι να συγκριθούν οι λύσεις με διάφορα πλέγματα, ξεκινώντας από ένα αραιό και αυξάνοντας σταδιακά την πυκνότητα. Μόλις παρατηρηθεί ότι δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ δύο λύσεων, η λύση δεν επηρεάζεται πλέον από περαιτέρω διακριτοποίηση της γεωμετρίας και, ως εκ τούτου, δεν απαιτείται να χρησιμοποιηθεί πιο πυκνό πλέγμα.

Στο μοντέλο της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε αφού πρώτα δοκιμάστηκε η επίλυση με πλέγμα normal που επιτρέπει ταυτόχρονα μείωση του υπολογιστικού κόστους και αξιοπιστία στο τελικό αποτέλεσμα. Αξίζει να υπογραμμιστεί πως η γεωμετρία του μοντέλου είναι σύνθετη καθώς αποτελείται από κυλινδρικές επιφάνειες που αναπτύσσονται στο χώρο των 3 διαστάσεων και η αύξηση της διακριτοποίησης οδηγεί σε αύξηση του χρόνου ολοκλήρωσης της κάθε προσομοίωσης.



Εικόνα 5: Επιλογή πλέγματος για την ανάπτυξη του μοντέλου (normal MESH)

### 3.2.3 Επιλογή συνθηκών ροής

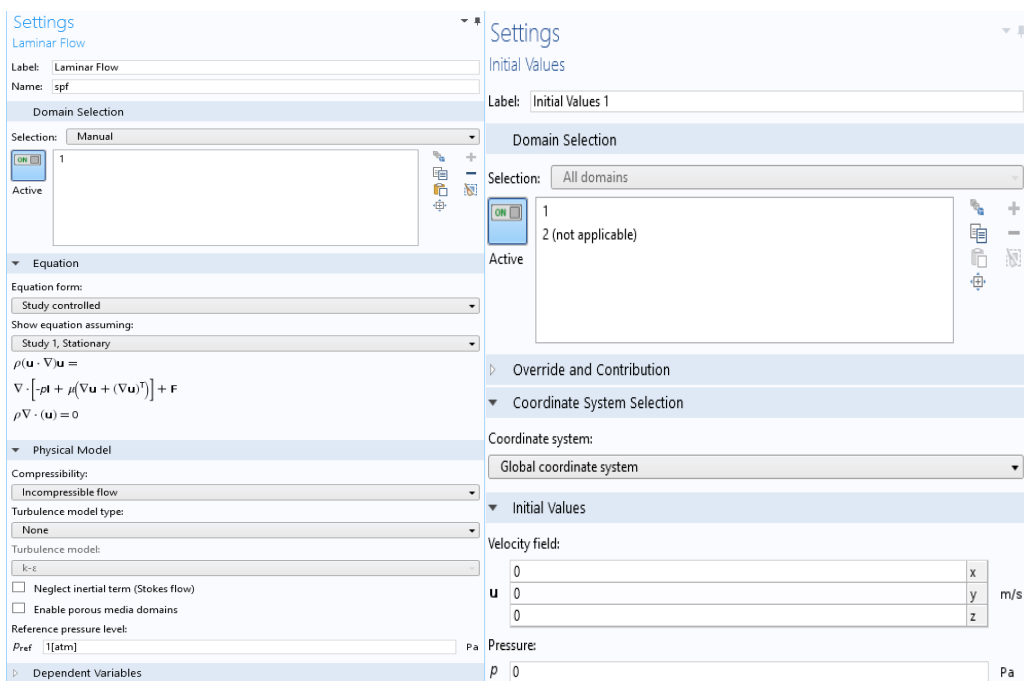
#### 3.2.3.1 Στρωτή ροή

Η στρωτή ροή είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται στη μηχανική των ρευστών για να περιγράψει την κίνηση ενός ρευστού όταν τα στοιχεία του ρευστού κινούνται σε παράλληλες μεταξύ τους γραμμές και δεν διασχίζουν τις γραμμές των άλλων στοιχείων. Στο πλαίσιο της υπολογιστικής δυναμικής των ρευστών (CFD), η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για τη μοντελοποίηση της στρωτής ροής είναι κρίσιμη για την απόκτηση ακριβών και αξιόπιστων αποτελεσμάτων.

Στις προσομοιώσεις CFD, υπάρχουν διαθέσιμες διαφορετικές αριθμητικές μέθοδοι για τη μοντελοποίηση της ροής ρευστού, όπως η μέθοδος πεπερασμένου όγκου (FVM) και η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων (FEM). Η επιλογή της μεθόδου μπορεί να επηρεάσει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, την υπολογιστική απόδοση και τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο. Με την χρήση του λογισμικού Comsol Multiphysics® v5.2 γίνεται αυτόματα η επιλογή της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων (FEM).

Στην περίπτωση ενός μικροβιακού μοντέλου κυψέλης καυσίμου με ροή αντιδρώντος μίγματος, η ροή μπορεί να μοντελοποιηθεί χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Navier-Stokes και ένα μοντέλο αντίδρασης-διάχυσης που λαμβάνει υπόψη την αντίδραση καυσίμου και την

ανάπτυξη βακτηρίων εντός της κυψέλης. Οι εξισώσεις Navier-Stokes περιγράφουν τη ροή του μίγματος και μπορούν να εισαχθούν στο μοντέλο μέσω της αντίστοιχης επιλογής του Comsol Multiphysics® v5.2 (Laminar Flow). Η περιοχή που ορίστηκε ότι θα χρησιμοποιηθούν οι εξισώσεις Navier-Stokes είναι ο χώρος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το μοντέλο επιλέχθηκε να λειτουργεί με διάφορους χρόνους παραμονής για την πληρέστερη εξέταση των μεταβολών στα ηλεκτροχημικά φαινόμενα. Ο αρχικός χρόνος παραμονής που μελετήθηκε ήταν 4h η ταχύτητα εισόδου της ροής υπολογίστηκε για αυτόν το χρόνο σε  $u_0 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  η οποία αποτελεί την αρχική συνθήκη εισόδου (initial value – inlet). Αντίστοιχα η σχετική πίεση αποτελεί την αρχική συνθήκη της εξόδου όπου ορίζεται  $P_0 = 0 \text{ Pa}$  (δηλαδή ατμοσφαιρική πίεση στη διατομή εξόδου) και παρέμεινε ως σταθερά σε κάθε είδος υπολογισμών που έγινε. Η Εικόνα 6 παρουσιάζει την εισαγωγή της εξίσωσης Navier-Stokes στο μοντέλο και τις αρχικές τιμές που επιλέχθηκαν. Η συνοριακή συνθήκη που εισάγεται στο μοντέλο είναι η αρχή μη ολίσθησης (no slip), η οποία περιγράφει την συνθήκη που διέπει τις στερεές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με την υγρή φάση. Σύμφωνα με την αρχή μη ολίσθησης η ταχύτητα του ρευστού σε συνθήκες στρωτής ροής στις στερεές επιφάνειες επαφής είναι ίση με τη ταχύτητα των στερεών επιφανειών. Οπότε η εφαρμογή της συνθήκης στο μοντέλο μας, μας επιτρέπει να εισάγουμε μηδενική ταχύτητα ροής στις διεπιφάνειες του δοχείου που έρχονται σε επαφή με το αντιδρών μίγμα. Οι συνθήκες στρωτής ροής χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο μας για τον έλεγχο της ομοιόμορφης ροής σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης.



Εικόνα 6: Εισαγωγή στρωτής ροής και στρωτή ροής στο μοντέλο MKK

### 3.2.3.2 Συνθήκες ροής σε πορώδη κλίνη-Brinkman

Η επιλογή Brinkman στο Comsol Multiphysics® v5.2 χρησιμεύει ως υπολογιστική γέφυρα, επιτρέποντας την ενσωμάτωση της δυναμικής των πορώδων μέσων σε προσομοιώσεις ροής ρευστού. Ειδικά προσαρμοσμένη για εφαρμογές που περιλαμβάνουν Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ), η επιλογή αυτή αποδεικνύεται απαραίτητη για την καταγραφή της περίπλοκης αλληλεπίδρασης μεταξύ της ανάπτυξης μικροβιακής βιομεμβράνης και της μεταφοράς υγρών. Με τον συνδυασμό του νόμου Darcy με τις εξισώσεις Navier-Stokes, η επιλογή Brinkman ενσωματώνει τα φαινόμενα μικροκλίμακας σε ένα μακροσκοπικό πλαίσιο. Στο πλαίσιο των ΜΚΚ, όπου οι μικροβιακές κοινότητες ευδοκιμούν σε πορώδη ηλεκτρόδια, η εξίσωση Brinkman επεκτείνει το παραδοσιακό πλαίσιο δυναμικής ρευστών. Ενσωματώνει όρους που εξηγούν την ιξώδη οπισθέλκουσα μέσα στην πορώδη δομή, προσφέροντας μια πιο ρεαλιστική αναπαράσταση των πολύπλοκων αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν στο μικροπεριβάλλον του ηλεκτροδίου.

Η ενσωμάτωση της εξίσωσης Brinkman στο μοντέλο Comsol Multiphysics® v5.2 περιλαμβάνει τη σύζευξη με τις εξισώσεις διατήρησης και μεταφορά μάζας και με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η επιλογή Brinkman λειτουργεί ως ο κρίκος που εναρμονίζει τα διάφορα φυσικά φαινόμενα, επιτρέποντας μια ολοκληρωμένη προσομοίωση των συζευγμένων διεργασιών που συμβαίνουν στο κελί.

Στο μοντέλο της προσομοίωσης που αναπτύχθηκε, χρησιμοποιήθηκε για κάθε προσομοίωση η προσέγγιση Brinkman για την μελέτη της ανάπτυξης των χαρακτηριστικών παραμέτρων λειτουργίας της κυψελίδας. Οι βασικές τιμές που εισάγονται στο μοντέλο μέσω της Brinkman είναι η τιμή του πορώδους κλίνης το οποίο ορίστηκε στη τιμή 0.53 αντίστοιχα με πειραματικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί και η τιμή της διαπερατότητας της κλίνης που με βάση τη βιβλιογραφία για την προσαρμογή του μοντέλου στις συνθήκες ύπαρξης σφαιριδίων γραφίτη μεταξύ των ηλεκτροδίων ορίστηκε στη τιμή  $10^{-16} \text{ m}^2$  (Τρεμούλη, 2013).

The image shows a 'Settings' dialog box with the following sections:

- Fluid and Matrix Properties**
  - Override and Contribution
  - Equation
  - Model Inputs
  - Fluid Properties**
    - Fluid material: Domain material
    - Density:  $\rho$  User defined, 1000 kg/m<sup>3</sup>
    - Dynamic viscosity:  $\mu$  User defined, 0.001 Pa·s
  - Porous Matrix Properties**
    - Porous material: Domain material
    - Porosity:  $\epsilon_p$  User defined, 0.53
    - Permeability:  $\kappa$  User defined, 1e-16[m<sup>2</sup>], Isotropic

Εικόνα 7: Εισαγωγή χαρακτηριστικών παραμέτρων στο μοντέλο για την ανάπτυξη συνθηκών ροής τύπου Brinkman

### 3.2.4 Επιλογή φαινομένων μεταφοράς και διάχυσης

Το επόμενο βήμα στη κατάστρωση του μοντέλου ήταν ο καθορισμός των φαινομένων και ο χώρος στον οποίο θα εξελίσσονται κατά την προσομοίωση του μοντέλου. Στο Comsol Multiphysics® v5.2, η επιλογή "Transport of diluted species" επιτρέπει να προσομοιωθεί η μεταφορά ιόντων ή διαλυμένων ουσιών σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Αυτή η επιλογή είναι ιδιαίτερα σημαντική κατά την προσομοίωση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και διεργασιών που περιλαμβάνουν τη μετακίνηση φορτισμένων ουσιών σε ένα υγρό.

Όταν ενεργοποιείται η επιλογή "Transport of diluted species" στο Comsol Multiphysics® v5.2, μπορεί να οριστούν ιδιότητες μεταφοράς των ουσιών, όπως οι συντελεστές διάχυσης και οι ταχύτητες μετακίνησης. Αυτές οι ιδιότητες καθορίζουν τον τρόπο μετακίνησης και κατανομής των ουσιών εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Ενσωματώνοντας την επιλογή "Transport of diluted species" στο μοντέλο, είναι δυνατόν να προσομοιωθούν φαινόμενα όπως η μετακίνηση ιόντων, οι κλίσεις συγκέντρωσης και οι διεργασίες που εξαρτώνται από τη διάχυση.

Η θεώρηση που έγινε για το χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων ήταν ότι επικρατούν μόνο φαινόμενα συναγωγής. Οι εξισώσεις που επιλέχθηκαν ήταν :

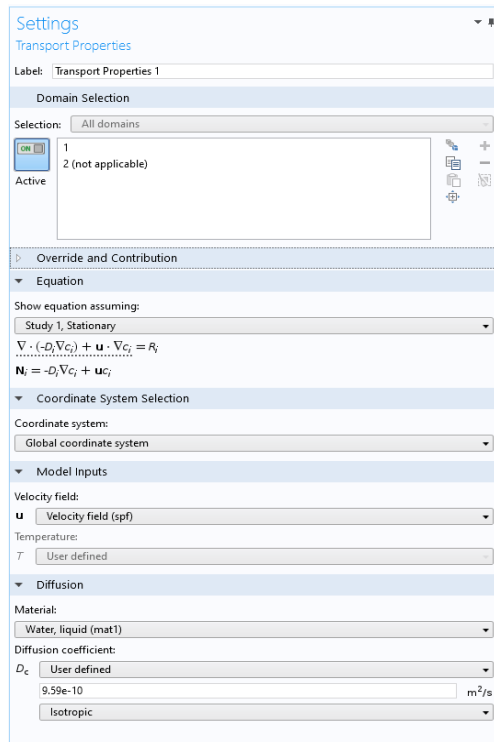
$$\nabla(-D_i \nabla c_i) + u \nabla(c_i) = R_i \quad \text{Εξ.21}$$

$$N_i = -D_i \nabla(c_i) + u c_i \quad \text{Εξ.22}$$

Στην επιλογή model input επιλέγεται velocity field, ώστε η ανάλυση να γίνει με βάση το πεδίο ταχύτητας της ροής. Η παράμετρος ροής εισόδου είναι η συγκέντρωση η οποία για τις διάφορες προσομοιώσεις θα αποτελεί μεταβλητή του μοντέλου. Αρχικά λαμβάνεται  $c_{0,c} = 1 \text{ mol/m}^3$  (0.193 g COD/l) ενώ για την ροή εξόδου δεν λαμβάνεται κάποια συγκεκριμένη τιμή αναθέτοντας ουσιαστικά στο μοντέλο να κάνει τους ανάλογους υπολογισμούς. Η σταθερά διάχυσης εισάγεται στο αντίστοιχο πεδίο με τιμή  $9.59 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Η επιλογή reactions δίνει τη δυνατότητα να μεταφέρουμε την ηλεκτροχημική αντίδραση στο χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων αναπαριστώντας έτσι τη διεύρυνση του χώρου που διεξάγεται η αντίδραση ανόδου με τη χρήση σφαιροειδούς γραφίτη. Εισάγεται στο αντίστοιχο πεδίο η αντίδραση ανόδου και επιλέγεται να δρα παράλληλα με την επίλυση στην επιφάνεια της ανόδου και στο χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων.





Εικόνα 8: Εισαγωγή παραμέτρων μεταφοράς – εξισώσεις συναγωγής

### 3.2.5 Επιλογή ηλεκτροχημικών διεργασιών – Secondary current distribution

Η δευτερεύουσα κατανομή ρεύματος (Secondary current distribution) αναφέρεται στον τρόπο που κατανέμεται το ρεύμα σε μια ηλεκτροχημική διεργασία. Όταν αναπτύσσεται ρεύμα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, αναμένεται να κατανομηθεί ανομοιόμορφα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό συμβαίνει λόγω της γεωμετρίας του ηλεκτροδίου, της πυκνότητας των ενεργών σημείων, των ιδιοτήτων του υλικού του ηλεκτροδίου κ.α.

Η δευτερεύουσα κατανομή ρεύματος επηρεάζει σημαντικά την απόδοση και τη συμπεριφορά ηλεκτροχημικών συστημάτων. Η ανομοιόμορφη κατανομή του ρεύματος μπορεί να οδηγήσει σε μη ομοιόμορφη απόδοση των χημικών αντιδράσεων, ανισορροπία στις συγκεντρώσεις ιόντων, δημιουργία ανομοιοτήτων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και ακόμα και την εμφάνιση παράσιτων αντιδράσεων.

Η προσομοίωση και η ανάλυση της δευτερεύουσας κατανομής ρεύματος στο Comsol Multiphysics® v5.2 μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση αυτών των φαινομένων και στον σχεδιασμό βέλτιστων ηλεκτροχημικών συστημάτων. Χρησιμοποιώντας την επιλογή “Secondary Current Distribution” είναι δυνατόν να προσομοιωθεί η κατανομή του ρεύματος

σε πολύπλοκες γεωμετρίες ηλεκτροδίων και να εξεταστούν οι επιπτώσεις διαφόρων παραμέτρων.

Για την κατανομή του δυναμικού επιλέχθηκε ολόκληρος ο εσωτερικός χώρος της γεωμετρίας. Το Comsol Multiphysics® v5.2 ορίζει δύο δυναμικά και αντίστοιχα δύο ρεύματα, με τη συγκεκριμένη μελέτη. Το πρώτο συμβολίζεται με “*phil*” και αποτέλεσε το δυναμικό στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη ενώ το δεύτερο με “*phis*” και αποτέλεσε το ηλεκτροστατικό δυναμικό πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου υπολογίστηκε από τη διαφορά του ηλεκτροστατικού δυναμικού με το δυναμικό του ηλεκτρολύτη πολύ κοντά στο ηλεκτρόδιο. Οι αρχικές τιμές για τα *phil* και *phis* για κάθε προσομοίωση ήταν *phis*=0, *phil*=0.

Παρουσιάζονται οι εξισώσεις που επιλύονται εντός του όγκου ελέγχου για την κατανομή του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος.

$$\nabla \cdot i_l = Q_l, i_l = -\sigma_l \nabla \Phi_l \quad \text{Εξ.23}$$

$$\nabla \cdot i_s = Q_s, i_s = -\sigma_s \nabla \Phi_s \quad \text{Εξ.24}$$

$$\Phi_l = phil, \Phi_s = phis \quad \text{Εξ.25}$$

Από τις εξισώσεις προέκυψαν τα αντίστοιχα ρεύματα για κάθε ένα από τα δυναμικά. Με  $Q_l$  και  $Q_s$  συμβολίζονται οι όροι φορτίου για τον ηλεκτρολύτη και το ηλεκτρόδιο αντίστοιχα.

Η τιμή της αγωγιμότητας τους ηλεκτρολύτη αποτέλεσε μεταβλητή για το σύστημα μας, διερευνώντας έτσι την επίδραση διαφορετικών διαλυμάτων αστικού αποβλήτου ως τροφοδοσία στη κυψελίδα καυσίμου. Το εύρος τιμών αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη ήταν μεταξύ 0.2 – 2 S/m. Αρχικώς επιλέχθηκε η τιμή 1.2 S/m καθότι αποτελεί την αγωγιμότητα του συνθετικού αποβλήτου γλυκόζης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της MKK.

Οι παράπλευρες επιφάνειες της γεωμετρίας επιλέχθηκαν ως μονωμένες μέσα από την επιλογή *insulation*, εξασφαλίζοντας στο μοντέλο τη κίνηση των φορτίων μόνο μέσα από τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόδια χωρίς άλλες απώλειες.

Στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων εισήχθησαν οι αντιδράσεις όπως αυτές προβλέπονται από το μοντέλο Zeng et al. όπως περιεγράφηκε παραπάνω. Στο ηλεκτρόδιο καθόδου επιπλέον καθορίστηκε ως συνοριακή συνθήκη το ρεύμα που παράγεται από την άνοδο. Ειδικότερα στο μοντέλο εισάγεται η μεταβλητή *Ucell* που υπολογίζει τη μέση τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου. Για να διασφαλιστεί ότι κλείνει το κύκλωμα με μεταφορά των ηλεκτρονίων που παράγονται στην άνοδο προς τη κάθοδο θεωρούμε την ύπαρξη εξωτερικά μιας ωμικής αντίστασης. Στη παρούσα εργασία η τιμή της ωμικής αντίστασης αυτής

λαμβάνεται  $R=100 \Omega$ . Η σχέση που συνδυάζει το παραγόμενο ρεύμα με την ωμική αντίσταση και τη διαφορά δυναμικού είναι ο νόμος του Ohm:

$$I_{anode} = \frac{U_{cell}}{R} \quad \text{Εξ.26}$$

ο οποίος και αποτέλεσε την συνοριακή συνθήκη στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων καθόδου.

### 3.2.6 Εισαγωγή παραμέτρων στο μοντέλο

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των προσομοιώσεων στο μοντέλο διακρίνονται σε κινητικές και αφορούν τις ηλεκτροχημικές δράσεις και λειτουργικές που αφορούν τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος της κυψελίδας. Στους Πίνακες 2,3 παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι των ηλεκτροχημικών δράσεων ανόδου και καθόδου όπως εισήχθησαν στο λογισμικό.

Ειδικότερα για την κάθοδο λαμβάνεται σταθερή συγκέντρωση  $O_2$  στην επιφάνεια καθώς το μοντέλο θεωρείται ότι έρχεται σε επαφή διαρκώς με ατμοσφαιρικό αέρα και λειτουργεί υπό συνθήκες περίσσειας. Έτσι η συγκέντρωση οξυγόνου στην επιφάνεια λαμβάνεται  $C_{oxygen} = 0.3125 \text{ mol/m}^3$ . Η σταθερά κορεσμού Monod για την αντίδραση της καθόδου είναι  $K_{s\_cathode}=K_{oxygen}=0.004 \text{ mol/m}^3$  ενώ η κινητική σταθερά  $K_2^0=9.19 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{h}$ .

Στην άνοδο οι κινητικές παράμετροι ελήφθησαν υπό τη συνθήκη της σταθερής συγκέντρωσης μικροοργανισμών στο διάλυμα με  $X=1 \text{ mol/m}^3$ . Έτσι η κινητική σταθερά είναι  $k_1^0=0.006 \text{ mol/m}^2\text{h}$  και η αντίστοιχη σταθερά κορεσμού  $K_{s\_anode}=K_{glyc}=0.003 \text{ mol/m}^3$ .

Το ηλεκτρολυτικό περιβάλλον θεωρείται ρυθμισμένο με τιμή  $pH=7$  και υπό αυτές τις συνθήκες τα δυναμικά ισορροπίας της ανόδου και της καθόδου είναι  $E_{eq,anode} = -0.43 \text{ V}$  και  $E_{eq,cathode} = 0.803 \text{ V}$ . Το δυναμικό της ισορροπίας της καθόδου παραμένει σταθερό σε κάθε προσομοίωση καθώς η συγκέντρωση του οξυγόνου διατηρείται σταθερή. Η άνοδος όμως λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσης της γλυκόζης μεταβάλλει τη τιμή του δυναμικού σύμφωνα με την εξίσωση Nerst :

$$E = E_0 + \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \ln \left( \frac{C_{H^+}^{24}}{C_{glyc}} \right) \quad \text{Εξ.27}$$

Πίνακας 2: Τιμές παραμέτρων αντίδρασης καθόδου

Κινητικές Παράμετροι	Τιμές
$K_2^0$	$9.19 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \text{ h}$
$a_c$	0.3
$K_{\text{oxygen}}$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$
$C_{\text{oxygen}}$	$3.12 \cdot 10^{-1} \text{ mol/m}^3$
$E_{\text{eq, cathode}}$	$8.03 \cdot 10^{-1} \text{ V}$

Πίνακας 3: Τιμές παραμέτρων αντίδρασης ανόδου

Κινητικές Παράμετροι	Τιμές
$K_1^0 = k_1^0 X$	$6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \text{ h}$
$a_A$	$4.49 \cdot 10^{-2}$
$K_{\text{gluc}}$	$3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$
$E_{\text{eq, anode}}$	-0.43 V

Η συγκέντρωση της γλυκόζης υπολογίστηκε με βάση το δείκτη του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, C.O.D.). Για την γλυκόζη αντιστοιχεί  $1.067 \text{ g COD} / 1 \text{ g Glucose}$ . Το συγκεκριμένο μέγεθος C.O.D. αποτελεί ένα τρόπο ποσοτικοποίησης των ρυπαντών που δύναται να οξειδωθούν. Από τη συσχέτιση γλυκόζης με C.O.D. προέκυψε πως για την επεξεργασία αποβλήτου  $0.468 \text{ g Glucose/l}$  απαιτούνται  $0.5 \text{ g COD / l}$ . Έτσι με βάση το μοριακό βάρος της γλυκόζης που είναι  $180.156 \text{ g mol}$  προκύπτει ότι το  $1 \text{ mol/m}^3$  γλυκόζης που αρχικά χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς αντιστοιχεί σε  $0.193 \text{ g COD/l}$ . Στη πορεία των υπολογισμών διερευνήθηκε η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης γλυκόζης στα πλαίσια των τιμών όμως που αντιστοιχούν σε ένα προς επεξεργασία απόβλητο.

Πίνακας 4: Βασικές λειτουργικές παράμετροι προσομοιώσεων κυψελίδας

Παράμετροι	Τιμές
Εξωτερική ωμική αντίσταση R	100 Ω
Αρχική συγκέντρωση γλυκόζης στη κυψελίδα $C_{in,0}$	$0 \text{ mol/m}^3$
Συνθήκες πίεσης εισόδου P	1 atm
Συντελεστής διάχυσης ηλεκτρολυτικού διαλύματος D	$9.59 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
Ταχύτητα εισόδου τροφοδοσίας $u_0$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$
Αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη	1.2 S/m

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΙΜΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

### 4.1 Μελέτη του μοντέλου σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης

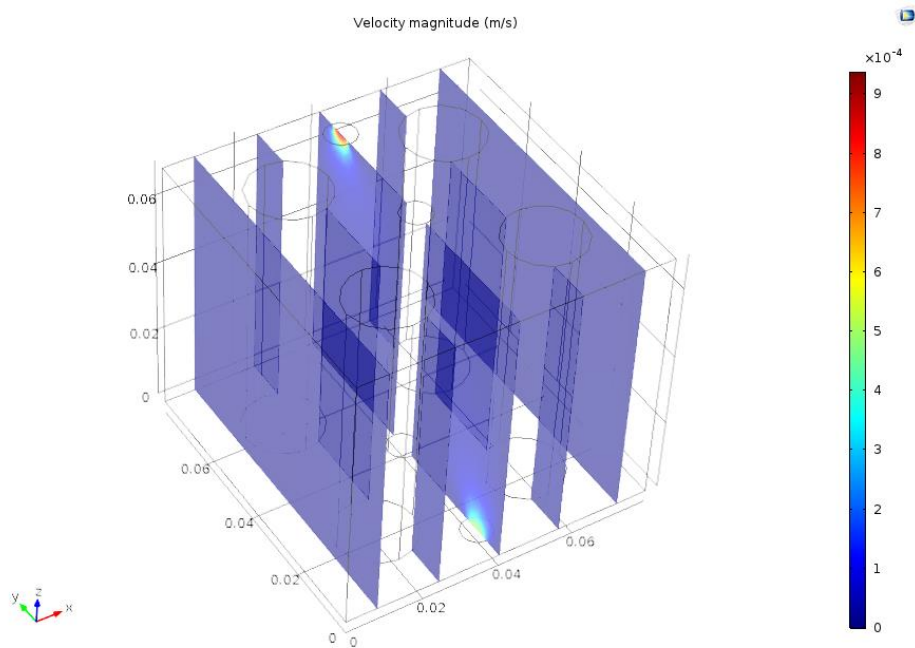
Αρχικά το μοντέλο λειτούργησε με σκοπό την εξαγωγή υπολογισμών στη μόνιμη κατάσταση. Επιλέχθηκαν οι χαρακτηρισμένες ως αρχικές συνθήκες του μοντέλου, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5

Πίνακας 5: Αρχικές τιμές των παραμέτρων λειτουργίας του μοντέλου

Παράμετρος	Τιμή
Ταχύτητα τροφοδοσίας στην είσοδο	$U_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$
Χρόνος παραμονής	HRT = 4 h
Αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη	1.2 s/m
Αγωγιμότητα ηλεκτροδίου	2 s/m

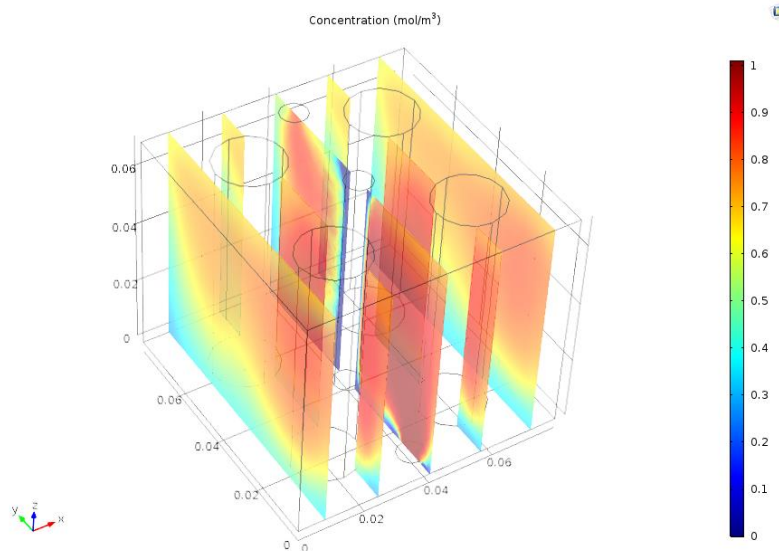
Η επίλυση του μοντέλου οδήγησε στα αποτελέσματα που το λογισμικό τα παρουσιάζει σε 3D απεικόνιση και αφορούν τη κατανομή του δυναμικού του ηλεκτρολύτη, τη κατανομή της συγκέντρωσης του υποστρώματος (γλυκόζη) τη κατανομή της ταχύτητας εντός του πεδίου ροής.

Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 9 το προφίλ της ταχύτητας κατανέμεται ομοιόμορφα μέσα στο χώρο της κυψελίδας και μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η τιμή της είναι ελαφρώς μειωμένη όπως είναι αναμενόμενο σε σχέση με τη τιμή που έχει στην είσοδο της κυψελίδας με μικρές διαφοροποιήσεις στις επιφάνειες μετά την είσοδο και στην επιφάνεια εξόδου.



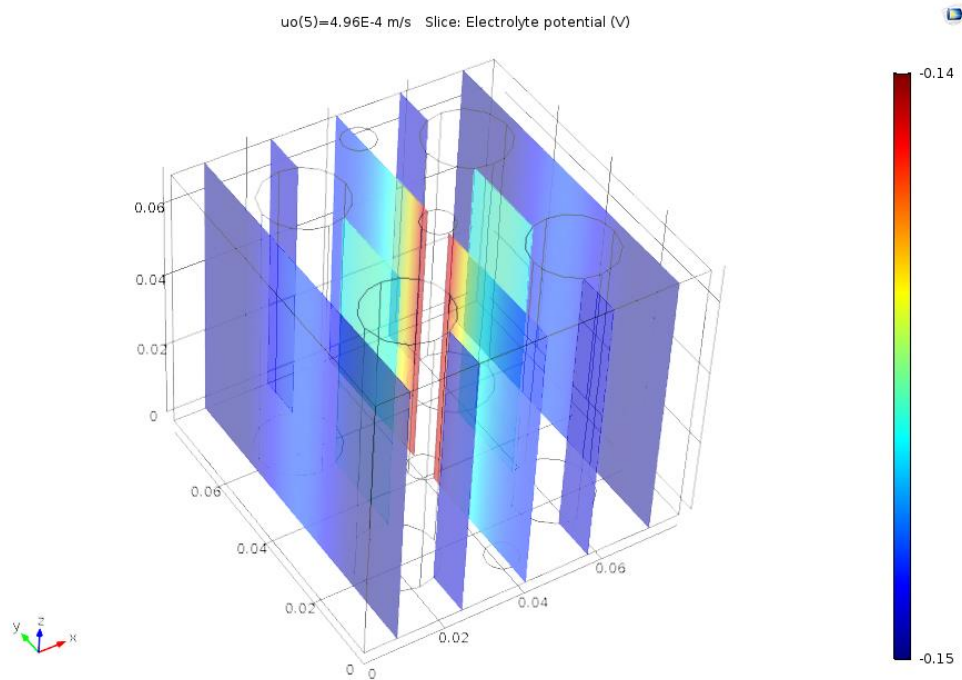
Εικόνα 9: Κατανομή ταχύτητας εντός της κυψελίδας σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης και  $HRT=4\ h$

Η κατανομή της συγκέντρωσης γλυκόζης παρουσιάζεται στην Εικόνα 10. Η τιμή της συγκέντρωσης είναι ανάλογη των ηλεκτροχημικών δράσεων που συμβαίνουν στο χώρο της κυψελίδας. Παρατηρείται έντονη διαφοροποίηση σε σχέση με την τιμή της εισόδου ( $1\ \text{mol/m}^3$ ). Ειδικότερα φαίνεται ότι υπάρχουν επίπεδα όπου η αντίδραση εξελίσσεται εντονότερα και άλλα που εξελίσσεται λιγότερο έντονα. Γύρω από το ηλεκτρόδιο της ανόδου η συγκέντρωση φαίνεται να διατηρεί τιμές κοντά στο  $0.3\ \text{mol/m}^3$ . Στην συγκεκριμένη προσομοίωση η συγκέντρωση της γλυκόζης αναμενόταν να μειωθεί καθότι εκεί γίνεται η αντίδραση οξείδωσης. Εξαιτίας της γεωμετρίας του κελιού και συγκεκριμένα των κυλίνδρων, δημιουργούνται ροϊκές γραμμές που έχουν ως αποτέλεσμα την μη κατανάλωση γλυκόζης.



Εικόνα 10: Κατανομή συγκέντρωσης γλυκόζης εντός της κυψελίδας σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης με συγκέντρωση εισόδου  $1 \text{ mol/m}^3$

Η κατανομή του δυναμικού του ηλεκτρολύτη παρουσιάζεται στην Εικόνα 11. Διακρίνεται μία σταθεροποιημένη κατανομή η οποία κυμαίνεται γύρω στο  $-0.15 \text{ V}$ , με ελαφρά διαφοροποίηση κοντά στην περιοχή της ανόδου όπου η τιμή είναι  $-0.14 \text{ V}$ . Η ομοιόμορφη κατανομή της ταχύτητας όπως φαίνεται επηρεάζει την σχεδόν σταθεροποιημένη τιμή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού. Επιπλέον η αρνητική τιμή είναι αντίστοιχη της ανοδικής αντίδρασης που συμβαίνει στον όγκο του ηλεκτρολύτη, δηλαδή της οξείδωσης του υποστρώματος. Ποσοτικά η τιμή είναι στα πλαίσια των αναμενόμενων βιβλιογραφικών τιμών και κρίνεται ικανοποιητική για τη λειτουργία του μοντέλου (Τρεμούλη, 2013).



Εικόνα 11: Κατανομή ηλεκτρολυτικού δυναμικού σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης με αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη 1.2 S/m

Επιπλέον τα διαγράμματα κατανομής πίεσης παρουσιάζουν σταθεροποιημένη και ομοιόμορφα κατανεμημένη πίεση κάτι που ήταν απολύτως αναμενόμενο καθώς η πίεση δεν αποτελεί παράγοντα ελέγχου της λειτουργίας της κυψελίδας και η τιμή θα παραμένει σταθερή 1 atm.

#### 4.2 Μελέτη επίδρασης χρόνου παραμονής στο αναπτυσσόμενο δυναμικό και στη συγκέντρωση

Κατά τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας στις μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου, συμβαίνουν υδροδυναμικές αλλαγές που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση και τη συμπεριφορά των βακτηρίων στο βιοφίλμ του αντιδραστήρα. Ως εκ τούτου, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που πρέπει να εξεταστεί πριν από την εφαρμογή της τεχνολογίας των ΜΚΚ σε μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων .

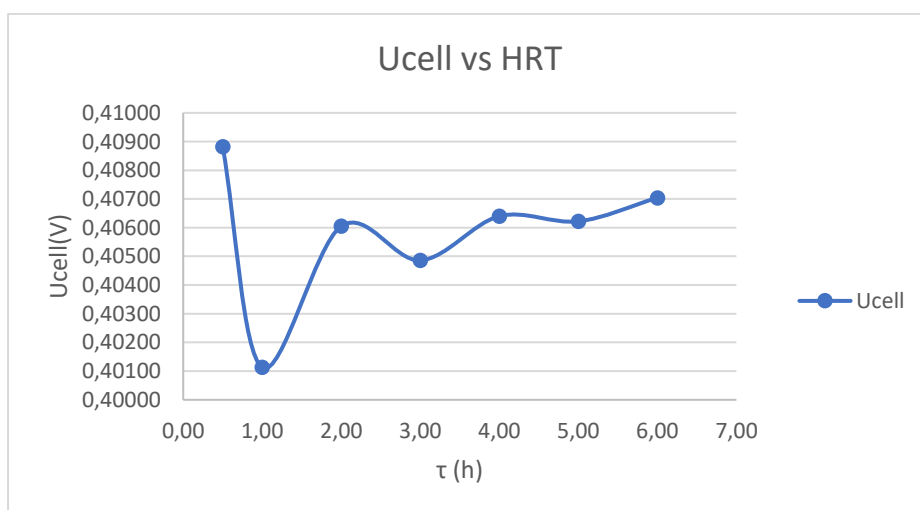
Η απόδοση της κυψελίδας αξιολογήθηκε σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής (HRT). Το εισερχόμενο ρεύμα τροφοδοσίας ήταν διαρκώς διάλυμα γλυκόζης που λειτουργεί



ως υπόστρωμα σε συγκέντρωση  $1 \text{ mol/m}^3$ . Πραγματοποιήθηκαν στο μοντέλο υπολογισμοί με διαφορετικές ταχύτητες εισόδου και καταγράφηκαν για τους διαφορετικούς χρόνους παραμονής που προκύπτουν οι τιμές του δυναμικού του κελιού ( $U_{\text{cell}}$ ) και η συγκέντρωση της γλυκόζης στην έξοδο ( $C_{\text{out}}$ ). Τα αποτελέσματα που προήλθαν κατά τη λειτουργία των κυψελίδων σε διάφορους HRT παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα και διαγράμματα.

Πίνακας 6: Πίνακας αποτελεσμάτων επίδρασης χρόνου παραμονής στο δυναμικό της κυψελίδας και στη συγκέντρωση εξόδου

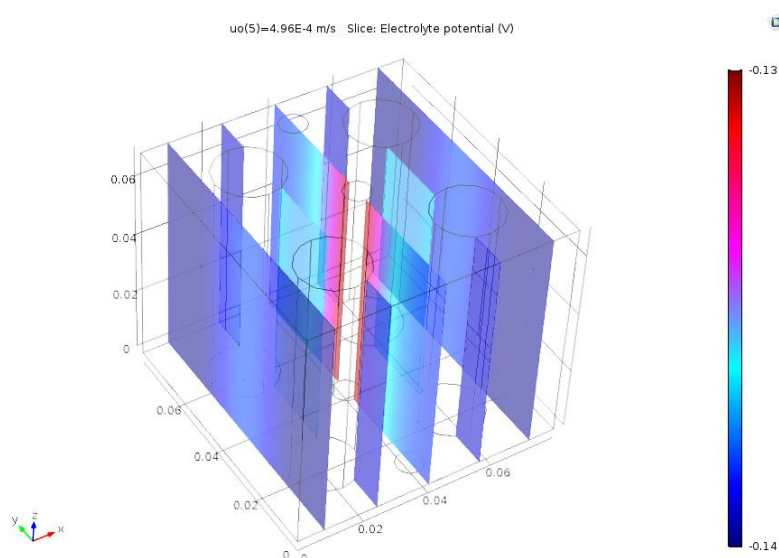
$\tau$ (h)	$U$ (m/s)	$U_{\text{cell, avg}}$ (V)	$C_{\text{out}}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$C_{\text{out}}$ (gCOD/l)	$E0\%$
0,5	$3,97 \cdot 10^{-3}$	0,408	0,874	0,168	12,54
1,0	$1,98 \cdot 10^{-3}$	0,401	0,842	0,162	15,74
2,0	$0,99 \cdot 10^{-3}$	0,406	0,804	0,155	19,52
3,0	$0,66 \cdot 10^{-3}$	0,404	0,782	0,151	21,73
4,0	$0,50 \cdot 10^{-3}$	0,406	0,754	0,145	24,52
5,0	$0,40 \cdot 10^{-3}$	0,406	0,709	0,136	29,07
6,0	$0,33 \cdot 10^{-3}$	0,407	0,667	0,128	33,22



Διάγραμμα 1: Συσχέτιση δυναμικού κυψελίδας  $U_{\text{cell}}$  (σε απόλυτες τιμές) ως συνάρτηση του χρόνου παραμονής  $\tau$ (h)

Από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρατηρείται ότι πρακτικά το δυναμικό του κελιού παραμένει εντός ενός στενού εύρους τιμών ως συνάρτηση των χρόνων παραμονής που μελετήθηκαν γύρω από τιμές -0.4 V.

Η τιμή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού σε κάθε περίπτωση παρέμεινε σταθερή και ανεξάρτητη του χρόνου παραμονής με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ -0.13 έως -0.14 V. Στην Εικόνα 12 παρουσιάζεται η κατανομή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού ενδεικτικά για χρόνο παραμονής 4h. Παρατηρείται ότι η ελαφρώς αυξημένη τιμή -0.13 V καταγράφεται κοντά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου ενώ στη κάθοδο η τιμή είναι σταθερά -0.14 V.



Εικόνα 12: Κατανομή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού εντός της κυψελίδας σε συνθήκες  $u_0=0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 4 h

Η συγκέντρωση εξόδου έχει εντονότερη μεταβολή ως προς το χρόνο παραμονής. Ειδικότερα για μικρούς χρόνους παραμονής φαίνεται να έχει υψηλότερες τιμές ενώ όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής μειώνεται. Η συμπεριφορά αυτή είναι ανάλογη της ηλεκτροχημικής δράσης με δεδομένο ότι οι υψηλοί χρόνοι παραμονής ευνοούν την εξέλιξη της αντίδρασης. Η  $C_{out}$  λαμβάνει τιμές από 0.169 g COD/l για 0.5 h χρόνο παραμονής μέχρι 0.129 g COD/l για χρόνο παραμονής 7h. Η απόδοση κατανάλωσης υποστρώματος γλυκόζης σε μία μικροβιακή δράση ορίζεται από τη σχέση :

$$E_0 = \frac{C_0 - C_{out}}{C_0} \quad \text{Εξ.28}$$

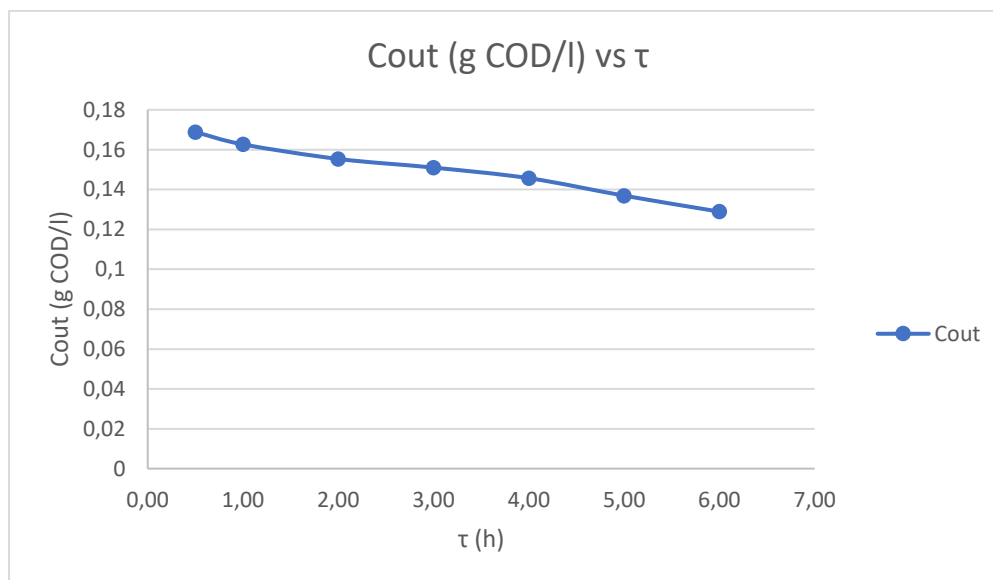
Όπου:

$C_0$ : Η συγκέντρωση γλυκόζης στην είσοδο της διάταξης σε g COD/l

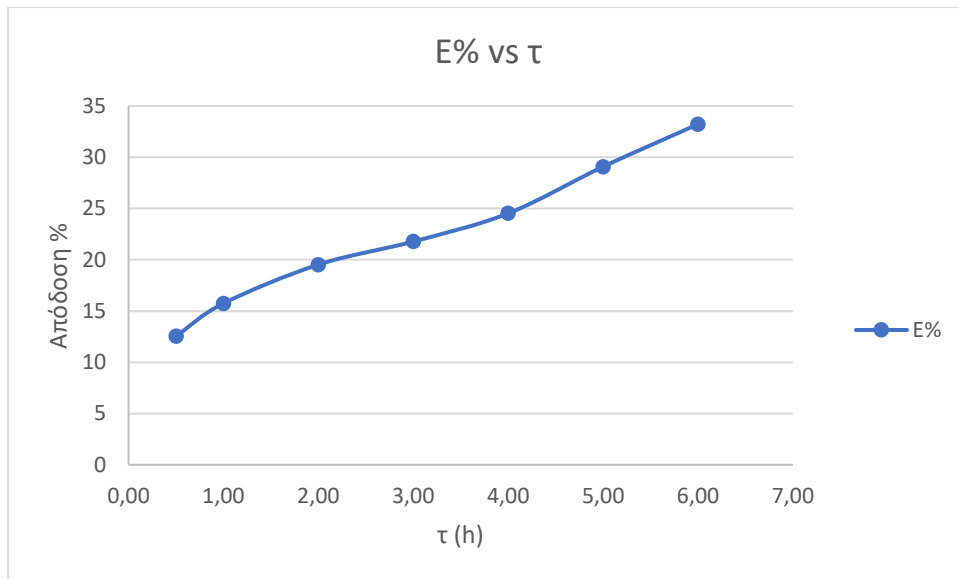
$C_{out}$ : Η συγκέντρωση της γλυκόζης στην έξοδο της διάταξης σε g COD/l

Οι υπολογισμοί στο μοντέλο έδειξαν ότι επιτυγχάνεται απόδοση κοντά στο 20% για χρόνο παραμονής 2 ωρών

Με βάση του υπολογισμούς της απόδοσης κατανάλωσης υποστρώματος ανά χρόνο παραμονής παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3 αύξηση της απόδοσης σε υψηλούς χρόνους παραμονής. Για 0.5 h η απόδοση ήταν 12.54% και φτάνει κοντά στο 33.22% για χρόνο παραμονής 7 h.

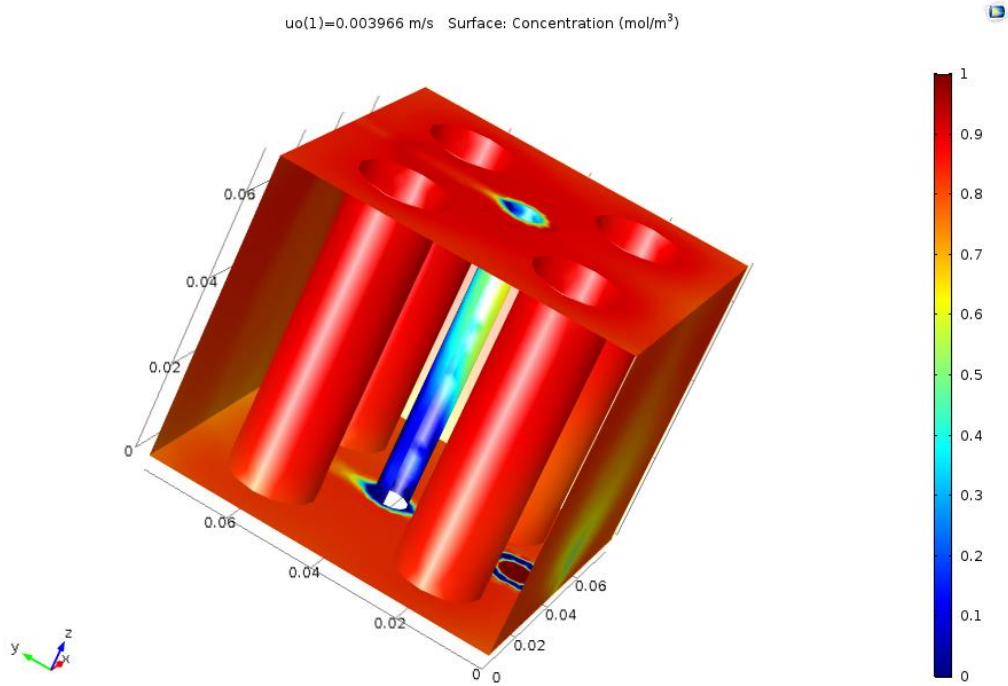


Διάγραμμα 2: Συγκέντρωση εξόδου  $C_{out}$  (g COD/l) από την κυψελίδα ως συνάρτηση του χρόνου παραμονής  $\tau$  (h)

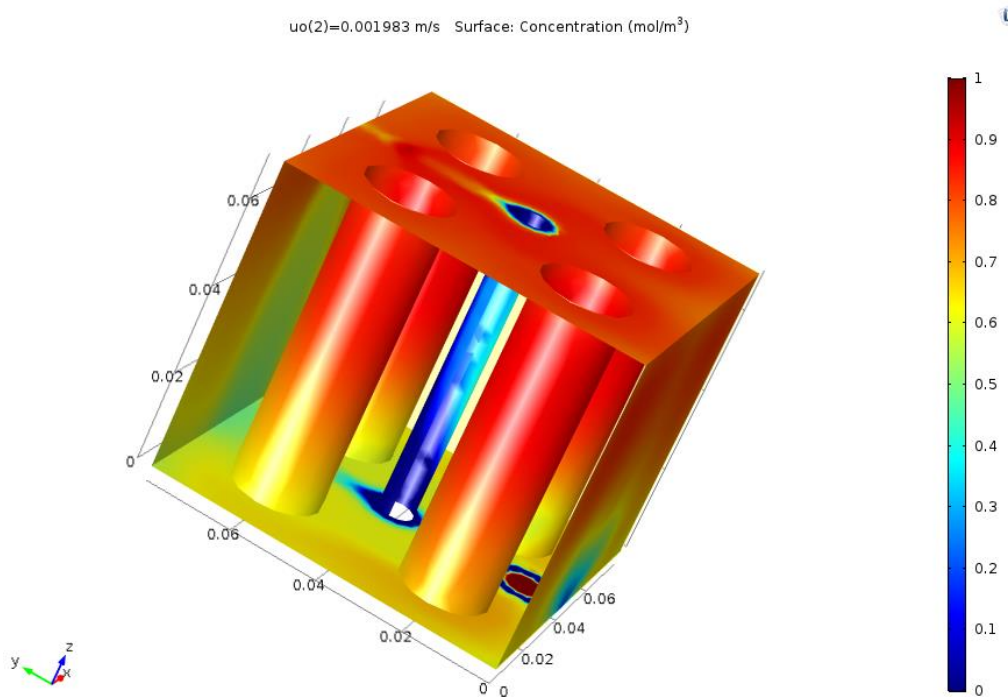


Διάγραμμα 3: Μεταβολή της απόδοσης κατανάλωσης υποστρώματος ως προς το χρόνο παραμονής

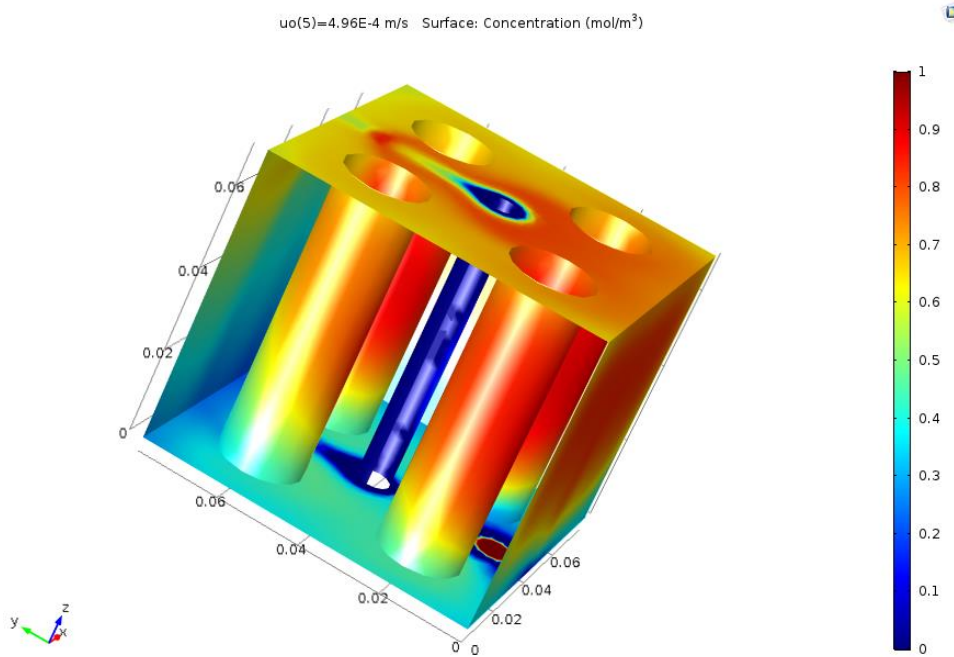
Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζεται η επιφανειακή κατανομή της συγκέντρωσης εντός της κυψέλης για ενδεικτικούς χρόνους παραμονής. Παρατηρείται η διαφοροποίηση μεταξύ των τιμών καθώς μεταβάλλονται οι χρόνοι παραμονής και η διαφοροποίηση μεταξύ της επιφανειακής συγκέντρωσης στην άνοδο και της καθόδου, με εντονότερη κατανάλωση στις επιφάνειες της ανόδου (οξειδωση γλυκόζης) έναντι της επιφάνειας καθόδου.



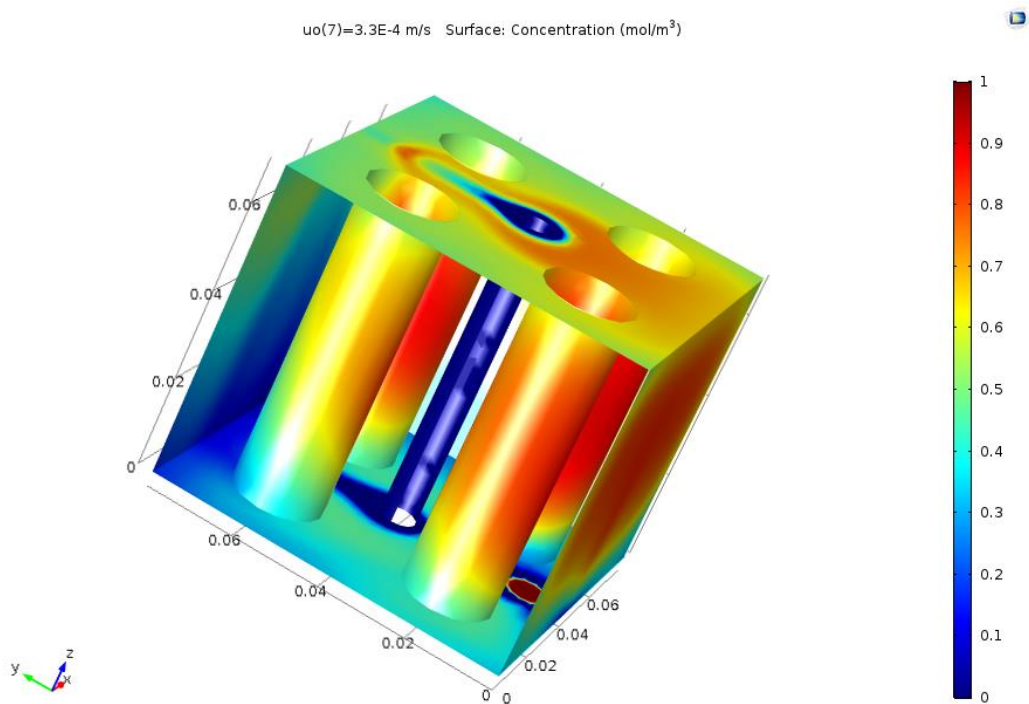
Εικόνα 13: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για ταχύτητα ροής εισόδου  $u_0=3.9 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 0.5 h



Εικόνα 14: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για ταχύτητα ροής εισόδου  $u_0=1.9 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 1 h



Εικόνα 15: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για ταχύτητα ροής εισόδου  $u_0=0.5 \cdot 10^{-3}$  m/s και χρόνο παραμονής 4 h



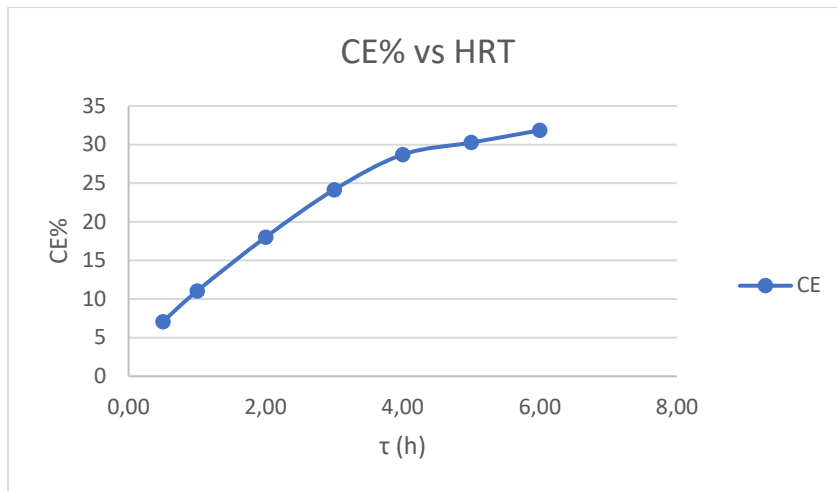
Εικόνα 16: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για ταχύτητα ροής εισόδου  $u_0=0.3 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 6 h

Τα αποτελέσματα μεταβολής της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου για την περίπτωση ελέγχου των χαρακτηριστικών λειτουργίας της κυψελίδας σε διάφορους χρόνους παραμονής παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 7: Μεταβολή της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ως προς το χρόνο παραμονής για συνθήκες συγκέντρωσης εισόδου  $C_0=1 \text{ mol/m}^3$

$\tau$ (h)	I (A)	q(m <sup>3</sup> /s)	$\Delta\text{COD}$ (gr/l)	CE %
0,5	$4,088 \cdot 10^{-3}$	1,982E-07	$2,421 \cdot 10^{-2}$	7,05
1,0	$4,011 \cdot 10^{-3}$	9,913E-08	$3,039 \cdot 10^{-2}$	11,03
2,0	$4,061 \cdot 10^{-3}$	4,956E-08	$3,770 \cdot 10^{-2}$	18,01
3,0	$4,049 \cdot 10^{-3}$	3,304E-08	$4,204 \cdot 10^{-2}$	24,15
4,0	$4,064 \cdot 10^{-3}$	2,478E-08	$4,734 \cdot 10^{-2}$	28,71
5,0	$4,062 \cdot 10^{-3}$	1,982E-08	$5,613 \cdot 10^{-2}$	30,26
6,0	$4,070 \cdot 10^{-3}$	1,652E-08	$6,413 \cdot 10^{-2}$	31,84

Παρατηρείται αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου με την αύξηση του χρόνου παραμονής, αυτό ερμηνεύεται εξαιτίας του ότι ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής δίνει τη δυνατότητα στην άνοδο να διαχειρίζεται υψηλότερο ποσοστιαία υπόστρωμα. Οι τιμές αυξάνονται αρχικώς γραμμικά μέχρι τις 4 ώρες χρόνο παραμονής. Στη συνέχεια υπάρχει ένας επιβραδυνόμενος ρυθμός αύξησης της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου η οποία λαμβάνει τιμή περίπου 32% για 6 ώρες χρόνο παραμονής



Διάγραμμα 4: Μεταβολή του CE% ως προς το χρόνο παραμονής

#### 4.3 Μελέτη επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης στο αναπτυσσόμενο δυναμικό και στη συγκέντρωση

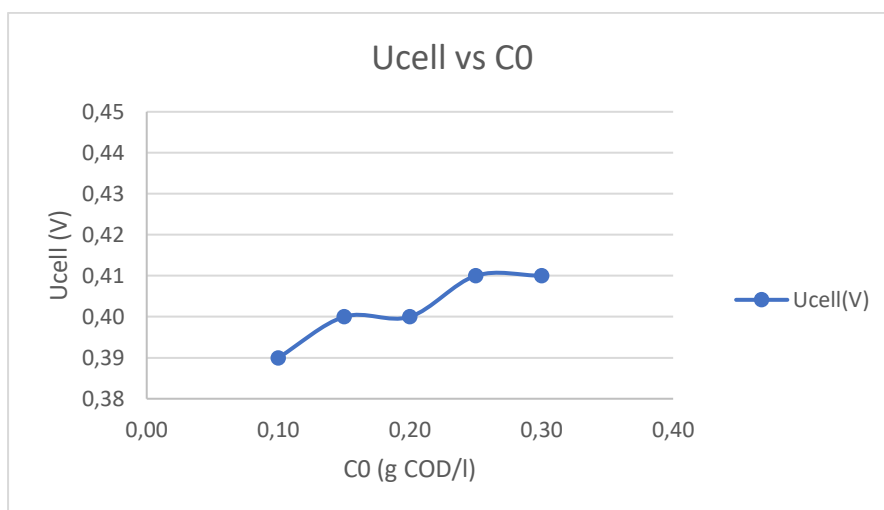
Η συγκέντρωση της γλυκόζης στο διάλυμα τροφοδοσίας αποτελεί σημαντική παράμετρο για την λειτουργία της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου. Η συγκέντρωση αυτή αντιστοιχεί στο μοντέλο μας στην συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος και κατ' επέκταση στην ποιότητα του αστικού λύματος που τίθεται σε επεξεργασία. Διατηρώντας όλες τις άλλες παραμέτρους σταθερές ( $u_0=0.005$  m/s (HRT=4h), ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα : 1.2 S/m) έγιναν υπολογισμοί σε διάφορες συγκεντρώσεις εισόδου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 .

Πίνακας 8: Αποτελέσματα μεταβολής της συγκέντρωσης τροφοδοσίας σε συνθήκες  $\tau = 4$  h

C0 (g COD/l)	C(mol/m <sup>3</sup> )	Ucell (V)	Cout (mol/m <sup>3</sup> )	Cout (g COD/l)	E%
0,30	1,55	0,41	1,21	0,23	21,87
0,25	1,30	0,41	1,00	0,19	22,49
0,20	1,04	0,40	0,78	0,15	24,85
0,15	0,78	0,40	0,57	0,11	27,05
0,10	0,52	0,39	0,31	0,06	39,46

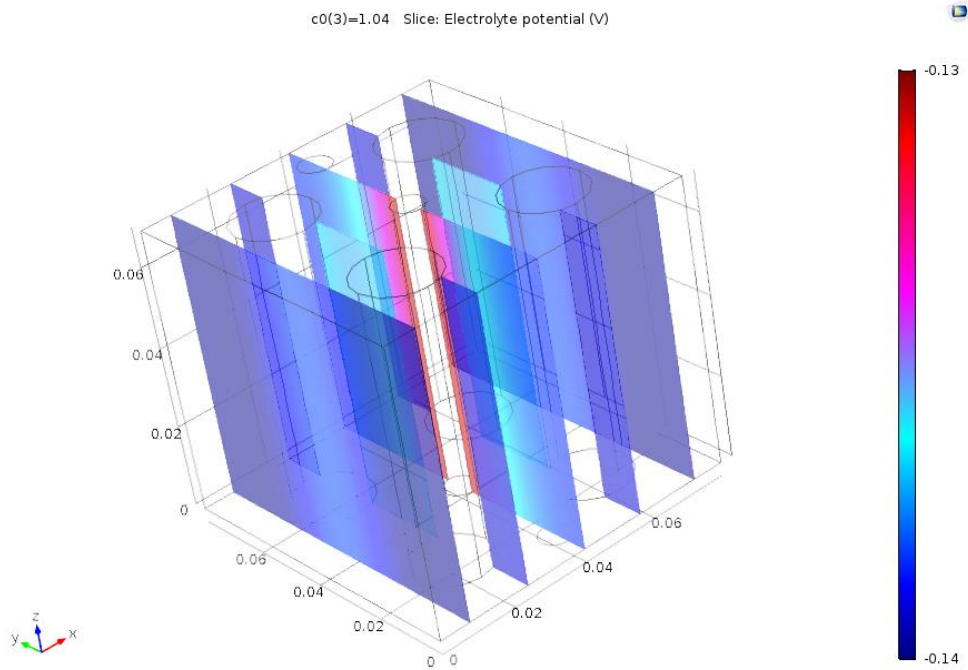


Είναι χαρακτηριστική η σταθερότητα που παρουσιάζει η μόνιμη κατάσταση ως προς το παραγόμενο δυναμικό της κυψελίδας για διάφορες τιμές συγκέντρωσης τροφοδοσίας. Η απόδοση κατανάλωσης υποστρώματος φαίνεται να μεταβάλλεται και να αυξάνεται σταδιακά καθώς τροφοδοτείται η κυψελίδα με μικρότερη συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος. Η συμπεριφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στο ότι πέραν μίας οριακής συγκέντρωσης τροφοδοσίας υποστρώματος η αντίδραση κατανάλωσης υποστρώματος δεν μπορεί να ανταποκριθεί το ίδιο ικανοποιητικά στη αυξημένη συγκέντρωση. Επίσης μια συνθετότερη προσέγγιση η οποία θα λάμβανε υπόψη τις διαφορές της ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας ταυτόχρονα με την μεταβολή της συγκέντρωσης τροφοδοσίας να είχε μικρές διαφοροποιήσεις στη βάση ότι η μικρότερη συγκέντρωση τροφοδοσίας θα οδηγεί σε μικρότερο δυναμικό κυψελίδας.



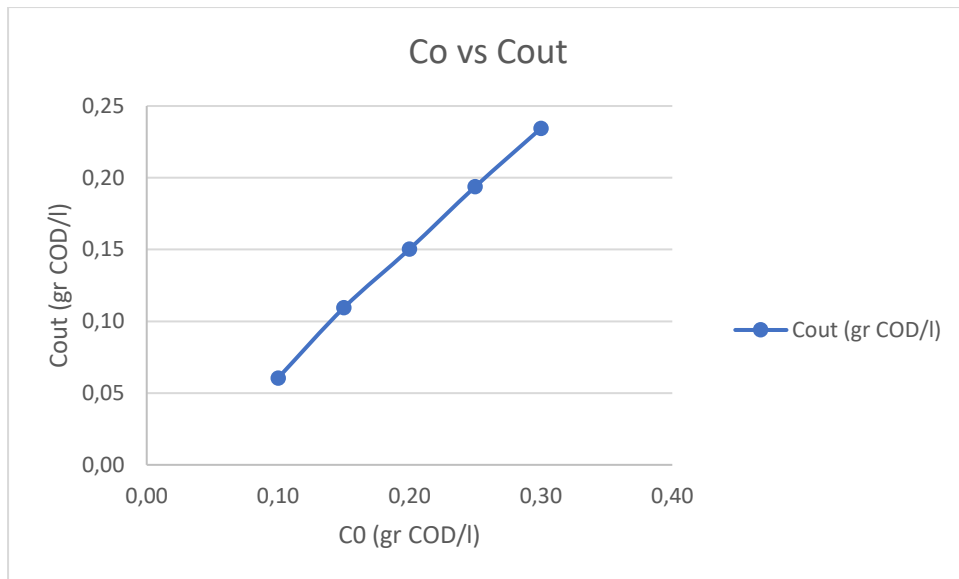
Διάγραμμα 5: Μεταβολή του δυναμικού κυψελίδας ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης σε συνθήκες  $t=4$  h

Η τιμή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού σε κάθε περίπτωση παρέμεινε σταθερή και ανεξάρτητη του χρόνου παραμονής με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ  $-0.13$  έως  $-0.14$  V. Στην Εικόνα 17 παρουσιάζεται η κατανομή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού ενδεικτικά για συγκέντρωση εισόδου  $1 \text{ mol/m}^3$ . Παρατηρείται ότι η ελαφρώς αυξημένη τιμή  $-0.13$  V καταγράφεται κοντά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου ενώ στη κάθοδο η τιμή είναι σταθερά  $-0.14$  V.



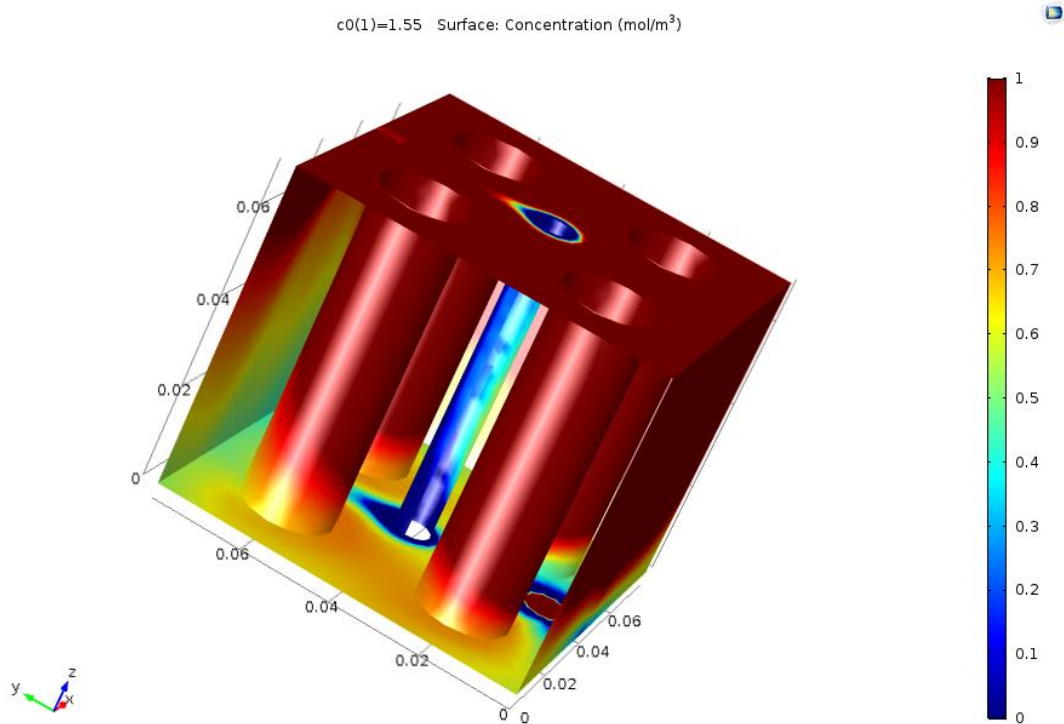
Εικόνα 17: Κατανομή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού εντός της κυψελίδας σε συνθήκες  $c_0 = 1.0 \text{ mol/m}^3$ ,  $u_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 4 h

Η συγκέντρωση εξόδου παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση με την αύξηση της συγκέντρωσης εισόδου. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται ότι για τον ίδιο χρόνο παραμονής αύξηση της συγκέντρωσης εισόδου θα οδηγεί σε αυξημένες συγκεντρώσεις εξόδου, μέρος της αύξησης αυτής τη καλύπτει η ηλεκτροχημική αντίδραση η οποία ανταποκρίνεται στη κατανάλωση πρόσθετου υποστρώματος και για αυτό το εύρος τιμών συγκέντρωσης εισόδου η συγκέντρωση εξόδου παρουσιάζει γραμμική και όχι εκθετική αύξηση.

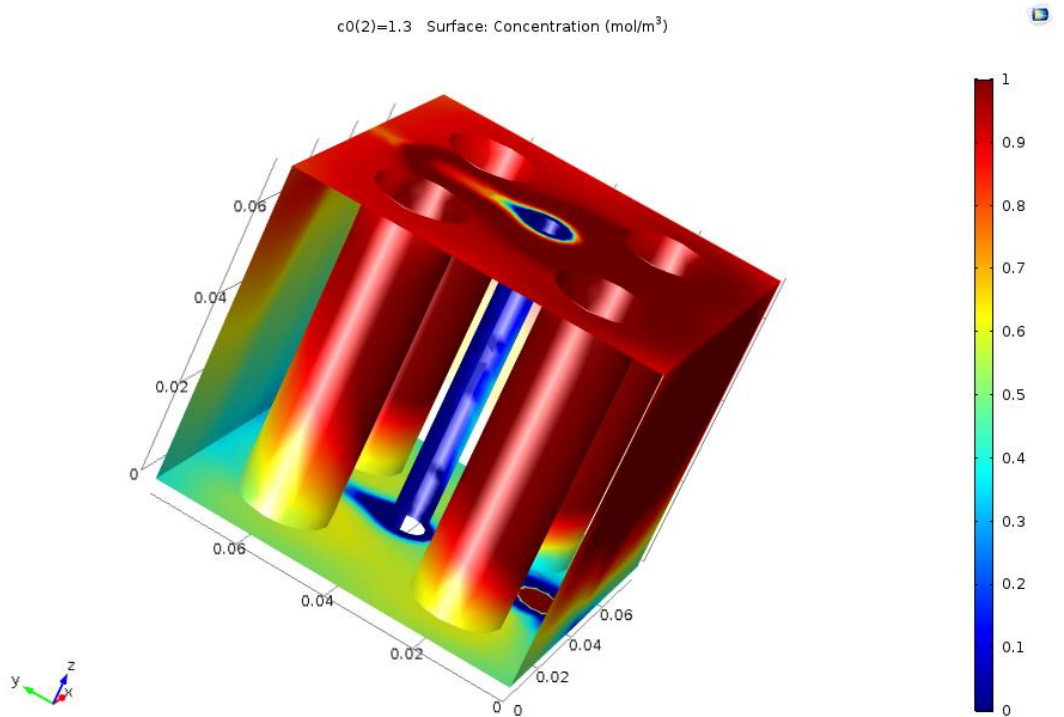


Διάγραμμα 6: Μεταβολή της συγκέντρωσης εξόδου υποστρώματος ως συνάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης εισόδου σε συνθήκες  $t=4\text{ h}$

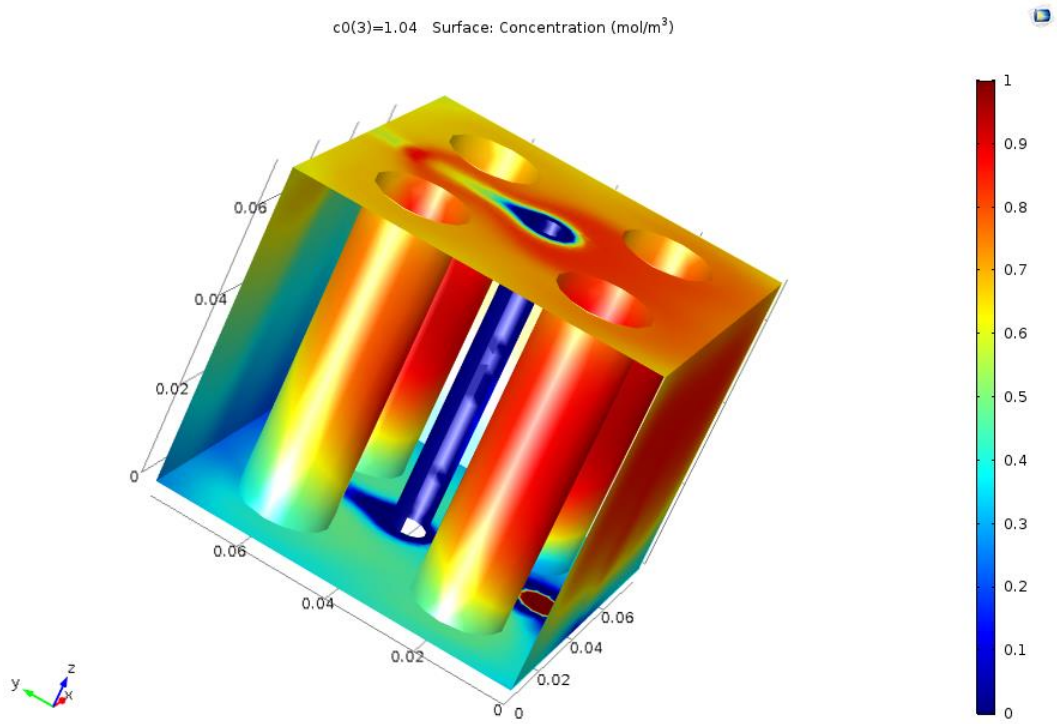
Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζεται η επιφανειακή κατανομή της συγκέντρωσης εντός της κυψέλης για ενδεικτικές τιμές συγκέντρωσης εισόδου της γλυκόζης. Παρατηρείται η διαφοροποίηση μεταξύ των τιμών καθώς μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις εισόδου και η διαφοροποίηση μεταξύ της επιφανειακής συγκέντρωσης στην άνοδο και της καθόδου, με εντονότερη κατανάλωση στις επιφάνειες της ανόδου (οξείδωση γλυκόζης) έναντι της επιφάνειας καθόδου.



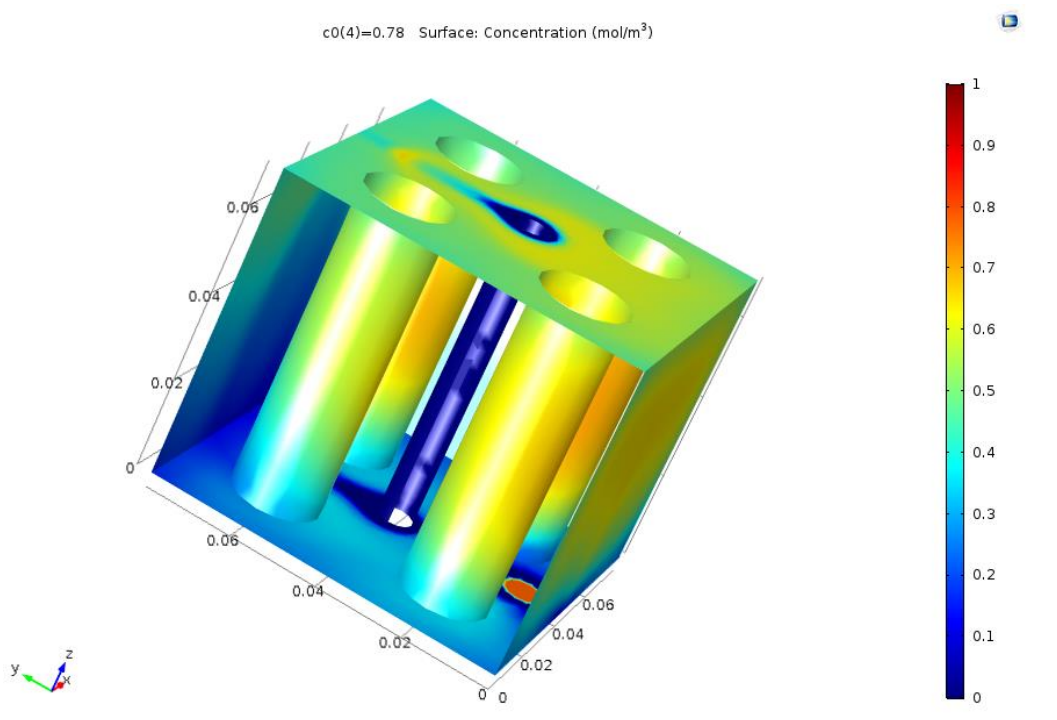
Εικόνα 18: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για συγκέντρωση εισόδου  $c_0=1.55 \text{ mol/m}^3$  με ταχύτητα ροής εισόδου  $u_0=5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 4 h



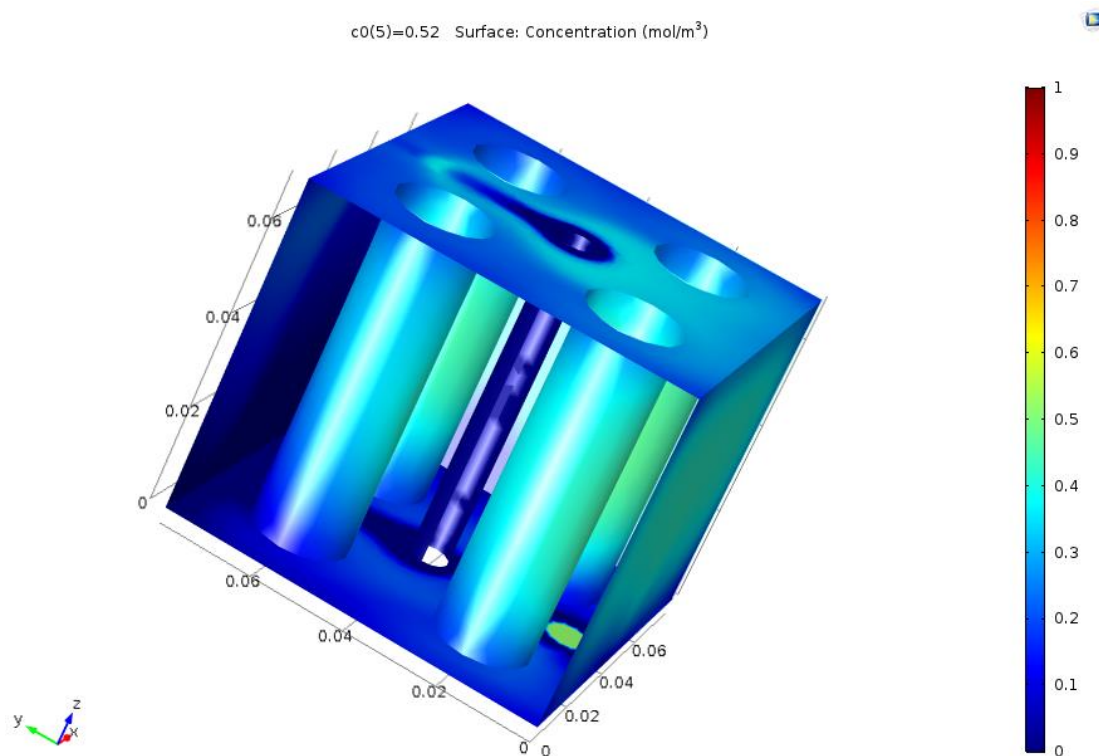
Εικόνα 19: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για συγκέντρωση εισόδου  $c_0=1.3 \text{ mol/m}^3$  με ταχύτητα ροής εισόδου  $u_0=5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 4 h



Εικόνα 20: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για συγκέντρωση εισόδου  $c_0=1.04 \text{ mol/m}^3$  με ταχύτητα ροής εισόδου  $u_0=5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 4 h



Εικόνα 21: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για συγκέντρωση εισόδου  $c_0=0.78 \text{ mol/m}^3$  με ταχύτητα ροής εισόδου  $u_0=5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 4 h



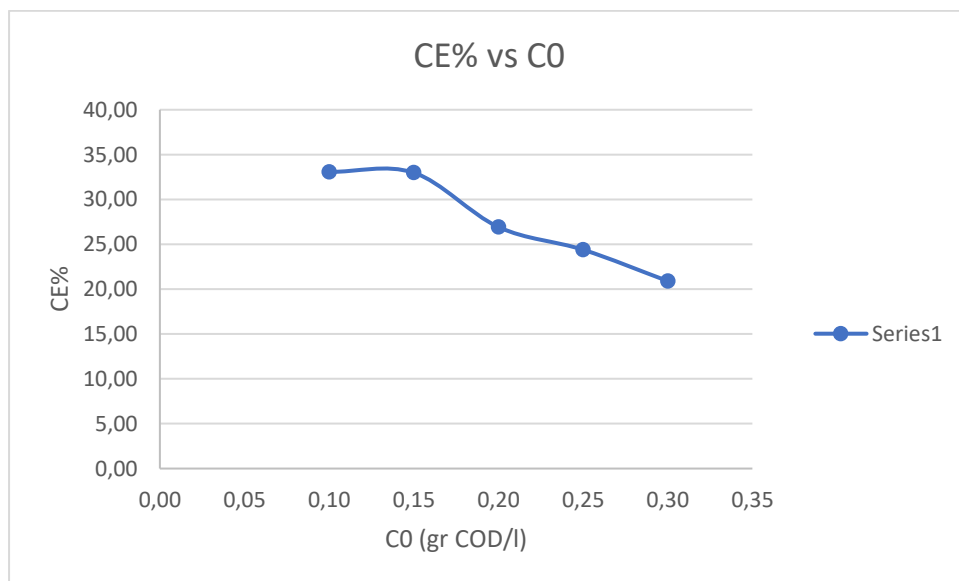
Εικόνα 22: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για συγκέντρωση εισόδου  $c_0=0.52 \text{ mol/m}^3$  με ταχύτητα ροής εισόδου  $u_0=5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  και χρόνο παραμονής 4 h

Τα αποτελέσματα μεταβολής της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου για την περίπτωση ελέγχου των χαρακτηριστικών λειτουργίας της κυψελίδας σε διάφορες συγκεντρώσεις εισόδου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9: Μεταβολή της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ως προς τη συγκέντρωση εισόδου για συνθήκες χρόνου παραμονής 4h

I (A)	C0 (g COD/l)	Cout (g COD/l)	ΔCOD (gr/mol)	CE%
$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,23	0,07	20,90
$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,19	0,06	24,39
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,20	0,15	0,05	26,92
$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,11	0,04	32,98
$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,06	0,04	33,07

Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 7 η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου επηρεάζεται ισχυρά από την συγκέντρωση γλυκόζης στο διάλυμα τροφοδοσίας. Ειδικότερα παρατηρείται ότι σε μικρές τιμές συγκέντρωσης υποστρώματος η κυψελίδα φαίνεται να αποδίδει καλύτερα σε σχέση με τις υψηλότερες τιμές. Για συγκέντρωση εισόδου 0.10 gr COD/l η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου φτάνει το 33% έναντι του 21% περίπου για συγκέντρωση εισόδου 0.3 gr COD/l. Από τη μορφή του γραφήματος παρατηρείται ότι υπάρχει ένα εύρος τιμών συγκέντρωσης εισόδου που εντοπίζεται για τιμές μικρότερες του 0.15 gr COD/l όπου η ηλεκτρική απόδοση φορτίου συντηρεί την υψηλή τιμή της κοντά στο 33%, ενώ καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση πάνω από τα 0.15 gr COD/l η απόδοση φορτίου μειώνεται σχεδόν γραμμικά. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στο ότι τα γεωμετρικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας είναι δυνατόν να αποδίδουν το φορτίο ικανοποιητικότερα για συγκέντρωση υποστρώματος εισόδου μέχρι 0.15 gr COD/l , για υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης το φορτίο που αναπτύσσεται από τη μικροβιακή διάσπαση της γλυκόζης δεν αποδίδεται στην άνοδο στο ίδιο ποσοστό.



Διάγραμμα 7: Μεταβολή της ηλεκτρικής απόδοσης φορτίου ως προς τη συγκέντρωση εισόδου για συνθήκες χρόνου παραμονής HRT=4 h

#### 4.4 Μελέτη επίδρασης της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη στο αναπτυσσόμενο δυναμικό και στη συγκέντρωση

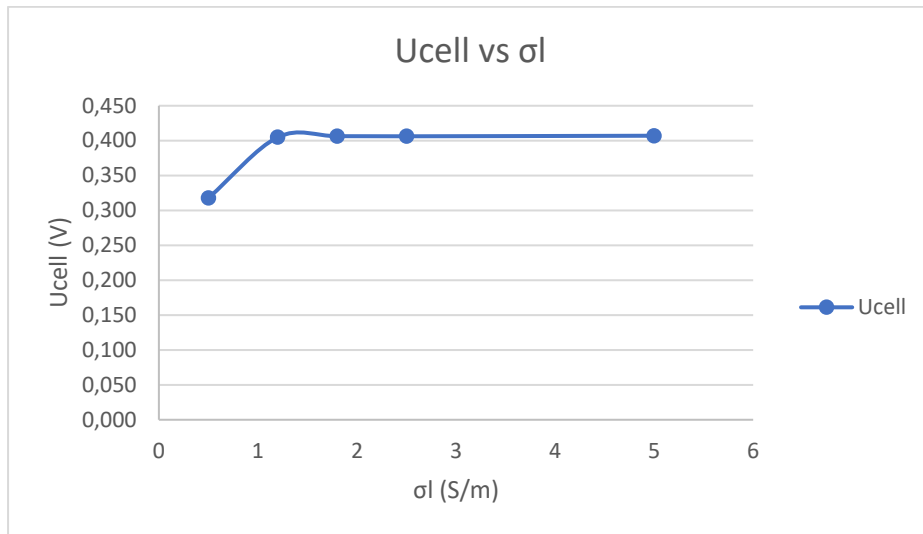
Στη πειραματική διάταξη μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου, εφαρμόζεται η προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος για τη ρύθμιση του pH σε τιμή 7 και την εξασφάλιση κατάλληλων συνθηκών για τους μικροοργανισμούς (Τρεμούλη, 2013). Σε αυτό προστίθεται και ποσότητα χλωριούχου καλίου για την αύξηση της αγωγιμότητας, προκειμένου να μειωθεί η αντίσταση που παρουσιάζει ο ηλεκτρολύτης. Στη προσομοίωση της κυψελίδας οι συνθήκες αυτές προσεγγίζονται μέσω της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Το εύρος των τιμών που έχουν επιλεγεί κυμαίνεται από το 0.5 S/m έως 5 S/m.

Στον Πίνακα 10 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του μοντέλου για μεταβλητές τιμές αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη. Οι τιμές της συγκέντρωσης τροφοδοσίας ( $1 \text{ mol/m}^3$ ) και η ταχύτητα εισόδου ( $0.0005 \text{ m/s}$ ,  $\text{HRT}=4\text{h}$ ) παρέμειναν σταθερές για κάθε μεταβολή της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται μία σχεδόν σταθεροποιημένη τιμή του δυναμικού της κυψελίδας για αύξηση της αγωγιμότητας πάνω από 1.2 S/m, ενώ για τη τιμή 0.5 S/m μειώνεται σε 0.32 V. Επιλέγοντας μια κατάλληλη τιμή από τη βιβλιογραφία, όπως παραδείγματος χάριν 1.2 S/m θα επιφέρει τα ίδια αποτελέσματα με κάποια υψηλότερη. Αυτή η πρόταση ισχύει για τη συγκεκριμένη διάταξη που μοντελοποιήθηκε και βρίσκεται σε συμφωνία με αντίστοιχες παρατηρήσεις που έχουν γίνει στη βιβλιογραφία (Τρεμούλη, 2013). Από τα αποτελέσματα επίσης η τιμή της αγωγιμότητας μετά την οποία διατηρείται σταθερό το μέγιστο επιτυγχάνόμενο δυναμικό είναι μεγαλύτερη 1.2 S/m. Τιμή 1.2 S/m και μικρότερη από αυτή τη τιμή επηρεάζεται το δυναμικό και άρα η απόδοση του κελιού.

Πίνακας 10: Αποτελέσματα της μεταβολής της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη σε συνθήκες  $C_0=1 \text{ mol/m}^3$  και  $\text{HRT}=4\text{h}$

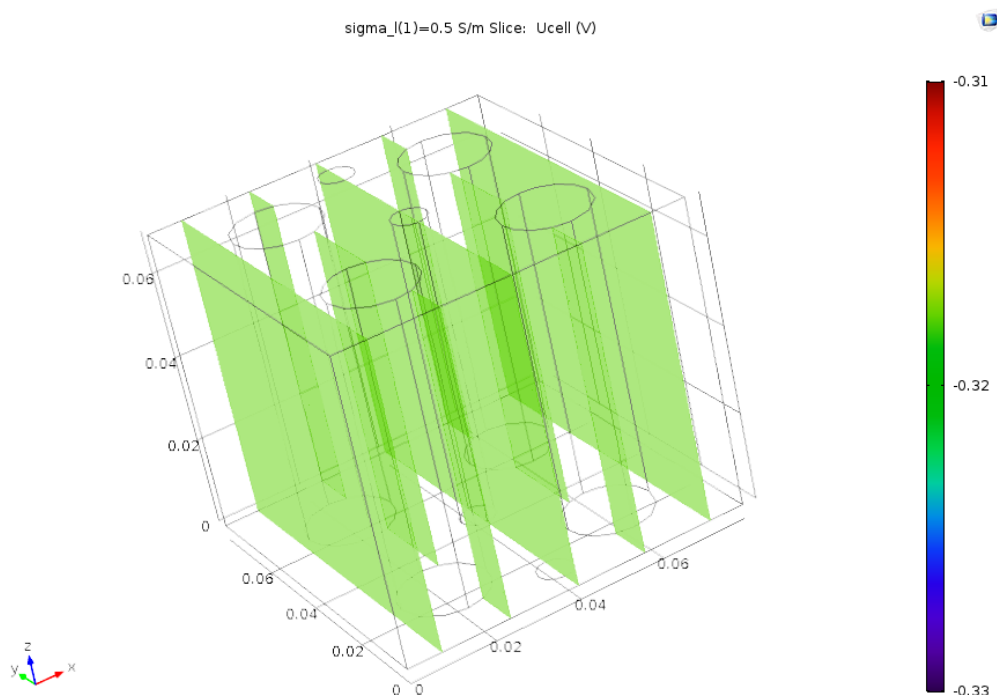
$\sigma(\text{S/m})$	$U_{\text{cell,Average}}(\text{V})$	$C_{\text{out}}(\text{mol/m}^3)$	$C_{\text{out}}(\text{mol/l})$	$C_{\text{out}}(\text{gCOD/l})$	$E\%$
0,5	0,318	0,822	0,001	0,159	17,80
1,2	0,405	0,755	0,001	0,146	24,53
1,8	0,406	0,765	0,001	0,148	23,53
2,5	0,406	0,769	0,001	0,148	23,10
5	0,407	0,764	0,001	0,148	23,56





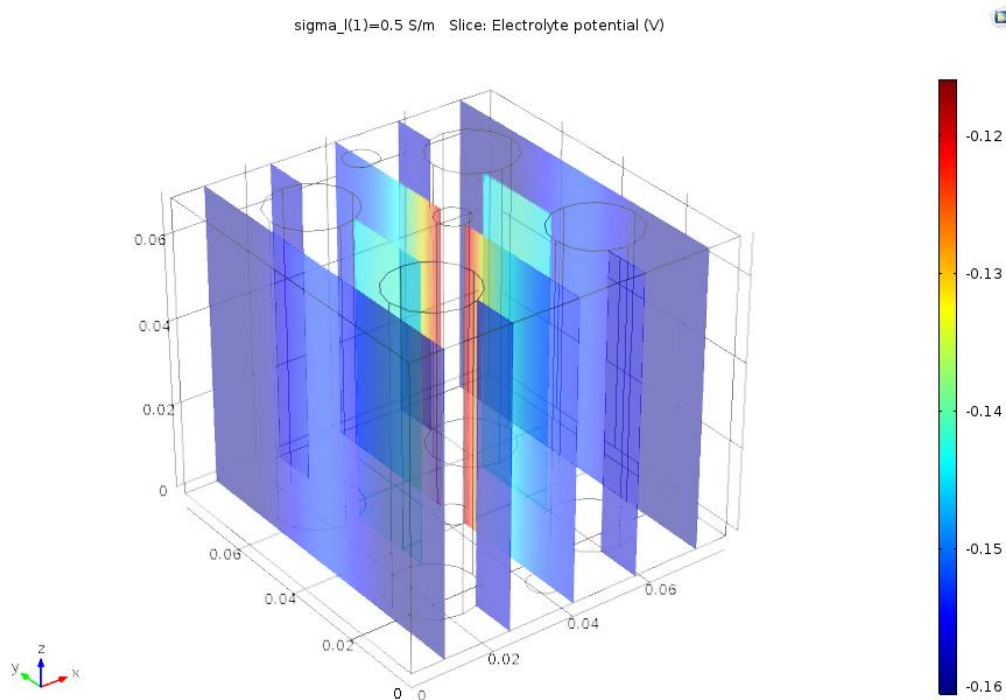
Διάγραμμα 8: Μεταβολή του δυναμικού κυψελίδας ως συνάρτηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη σε συνθήκες  $t=4$  h,  $c_0=1$  mol/m<sup>3</sup>

Στην Εικόνα 23 παρουσιάζεται η περίπτωση της κατανομή του δυναμικού του κελιού σε συνθήκες αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη 0.5 S/m. Παρατηρείται η μείωση του δυναμικού σε 0.32 V όμως παράλληλα διατηρείται η ομοιόμορφη κατανομή του δυναμικού εντός της κυψελίδας, κάτι το οποίο έχει διαπιστωθεί σε κάθε προσομοίωση και είναι ανάλογο της ομοιόμορφης κατανομής της ταχύτητας της ροής.

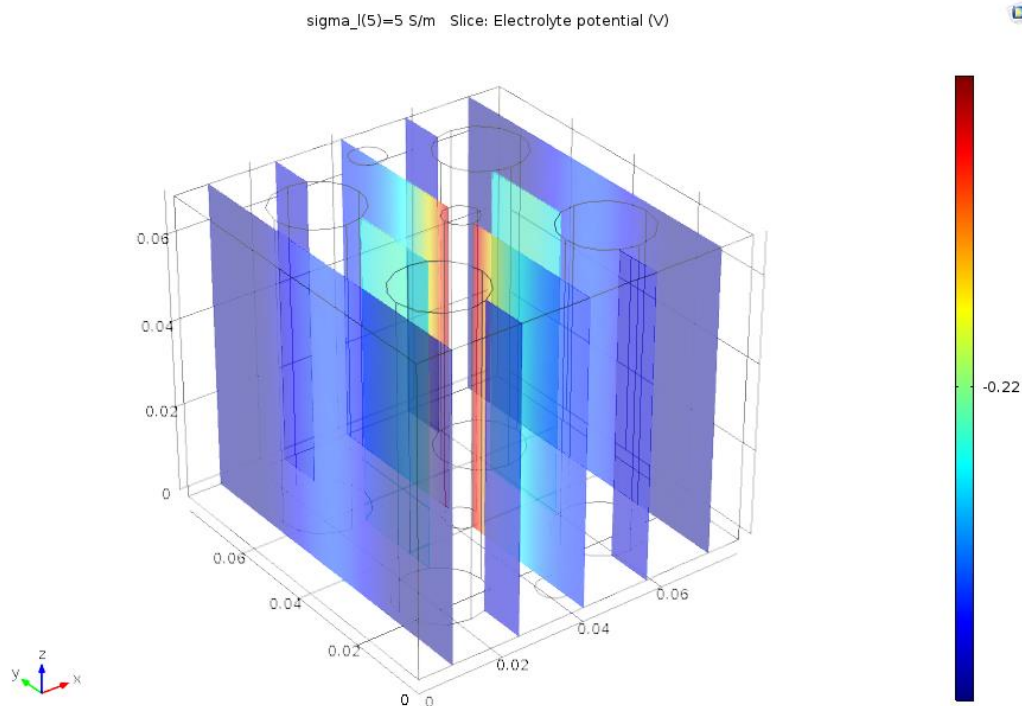


Εικόνα 23: Κατανομή δυναμικού κυψελίδας για τιμή αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη 0.5 S/m σε συνθήκες  $C_0=1 \text{ mol/m}^3$  και  $HRT=4 \text{ h}$

Οι τιμές δυναμικού του ηλεκτρολύτη φαίνεται να επηρεάζονται καθώς μεταβάλλεται η αγωγιμότητα του. Ειδικότερα παρατηρείται αύξηση του δυναμικού του ηλεκτρολύτη καθώς αυξάνεται η αγωγιμότητα του. Ενδεικτικά όταν η τιμή της αγωγιμότητα φτάνει τα 5 S/m το δυναμικό φτάνει στα 0.22 V έναντι τιμών γύρω στο 0.13 για τιμές 1.2 S/m και μικρότερες. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή σε επίπεδα των τιμών δυναμικού του ηλεκτρολύτη για δύο εκ' των τιμών αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη που προσομοιώθηκαν, για 0.5 S/m και για 5 S/m. Η μεταβολή αυτή είναι συμβατή με τα αναμενόμενα συμπεριφορά της κυψελίδας σε μόνιμη κατάσταση υπό την έννοια ότι αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη σημαίνει μεγαλύτερη ευκολία μεταφοράς των ιόντων και κατά συνέπεια υψηλότερο δυναμικό ηλεκτρολύτη.

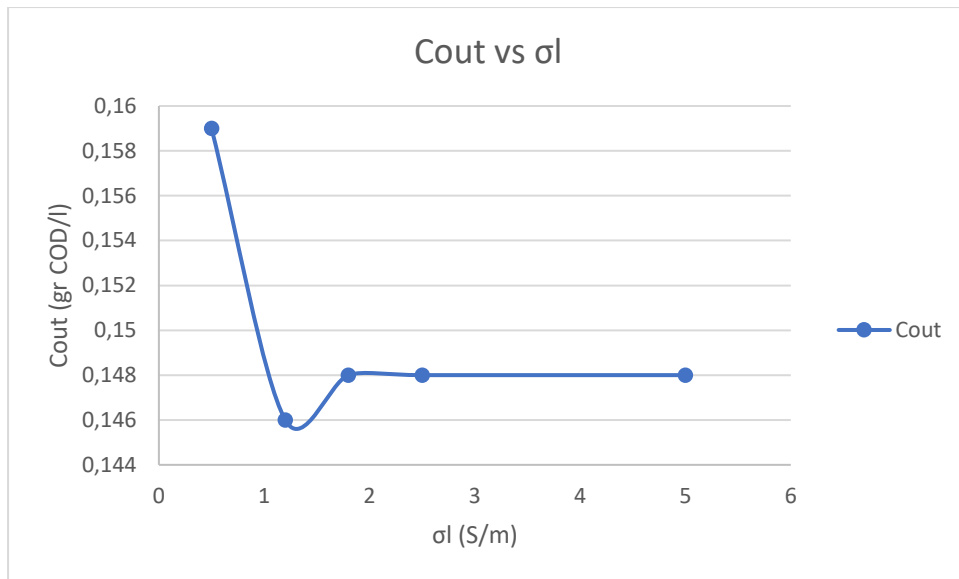


Εικόνα 24: Κατανομή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού εντός της κυψελίδας για αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη  $\sigma_1=0.5 \text{ S/m}$  σε συνθήκες  $HRT=4 \text{ h}$  και  $C_0=1 \text{ mol/m}^3$



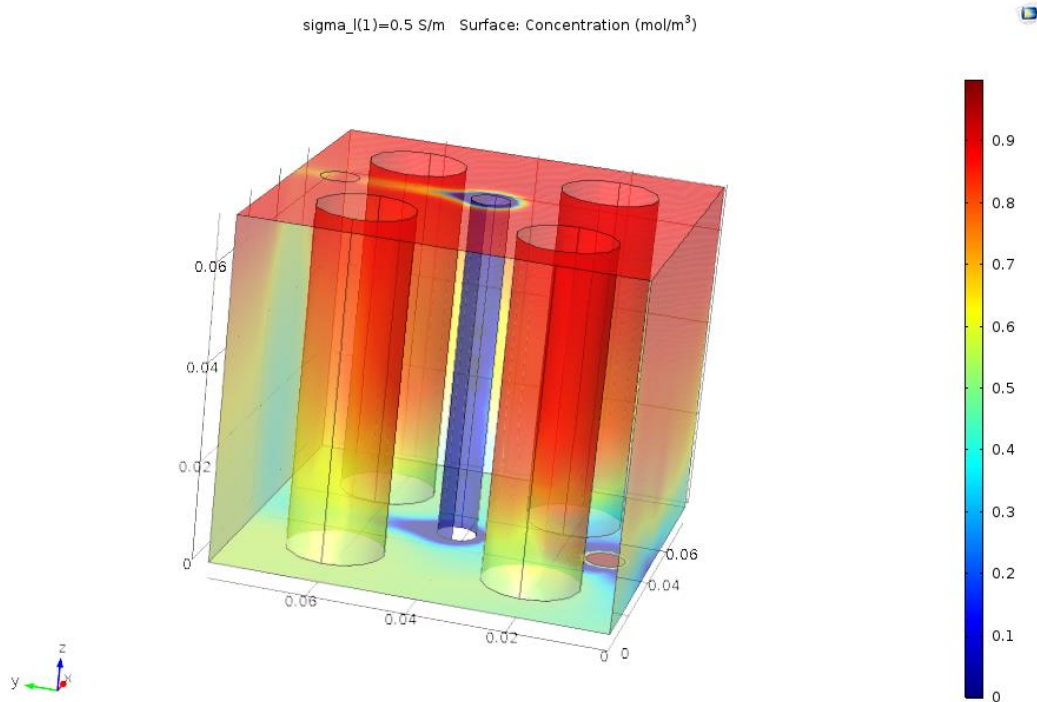
Εικόνα 25: Κατανομή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού εντός της κυψελίδας για αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη  $\sigma_i=5 \text{ S/m}$  σε συνθήκες  $\text{HRT}=4 \text{ h}$  και  $C_0=1 \text{ mol/m}^3$

Η κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος για τιμές αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη άνω του  $1.2 \text{ S/m}$  παρέμειναν σχεδόν σταθεροποιημένες σε τιμές που είχαν καταγραφεί σε προσομοίωση ανάλογων συνθηκών ( $C_0=1 \text{ mol/m}^3$ ,  $\text{HRT}=4\text{h}$ ) για τιμή αγωγιμότητας ίση με  $1.2 \text{ S/m}$ . Αυτό το αποτέλεσμα είναι συμβατό και με το σταθεροποιημένο δυναμικό της κυψελίδας για τις ίδιες τιμές αγωγιμότητας όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Για τιμή αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη  $0.5 \text{ S/m}$  παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης εξόδου και συνακόλουθη μείωση της απόδοσης κατανάλωσης υποστρώματος. Φαίνεται πως η μείωση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη κάτω από ένα όριο μπορεί να προκαλέσει μείωση των ηλεκτροχημικών δράσεων εντός του κελιού που προκαλούν και ανάλογη μείωση της απόδοσης κατανάλωσης υποστρώματος.

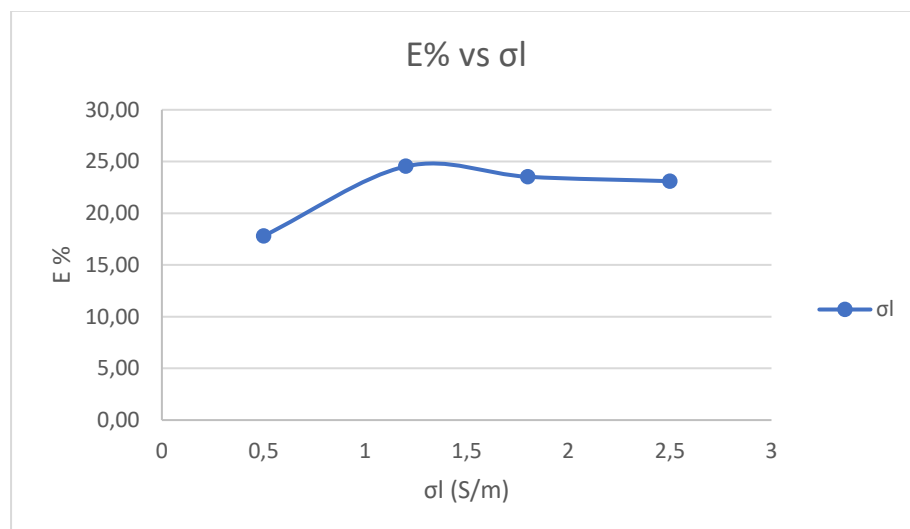


Διάγραμμα 9: Μεταβολή της συγκέντρωσης εξόδου ως συνάρτηση της μεταβολής της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη σε συνθήκες  $C_0=1 \text{ mol/m}^3$  και  $HRT = 4 \text{ h}$

Η Εικόνα 26 παρουσιάζει την επιφανειακή συγκέντρωση εντός της κυψελίδας για την περίπτωση όπου η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη ήταν  $0.5 \text{ S/m}$ . Φαίνεται ότι η συγκέντρωση έχει περιοχές όπου είναι αυξημένη και περιοχές όπου παρατηρείται έντονη κατανάλωση και επομένως μικρές τιμές. Όπως είναι αναμενόμενο η άνοδος εμφανίζει έντονη κατανάλωση υποστρώματος με τιμές συγκέντρωσης κοντά στο  $0.2 \text{ mol/m}^3$  σε αντίθεση με τις επιφάνειες της καθόδου όπου η συγκέντρωση παραμένει σε υψηλές τιμές κοντά στο  $0.8 \text{ mol/m}^3$ .



Εικόνα 26: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης στη κυψελίδα για αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη 0.5 S/m σε συνθήκες  $C_0=1 \text{ mol/m}^3$  και  $HRT=4h$



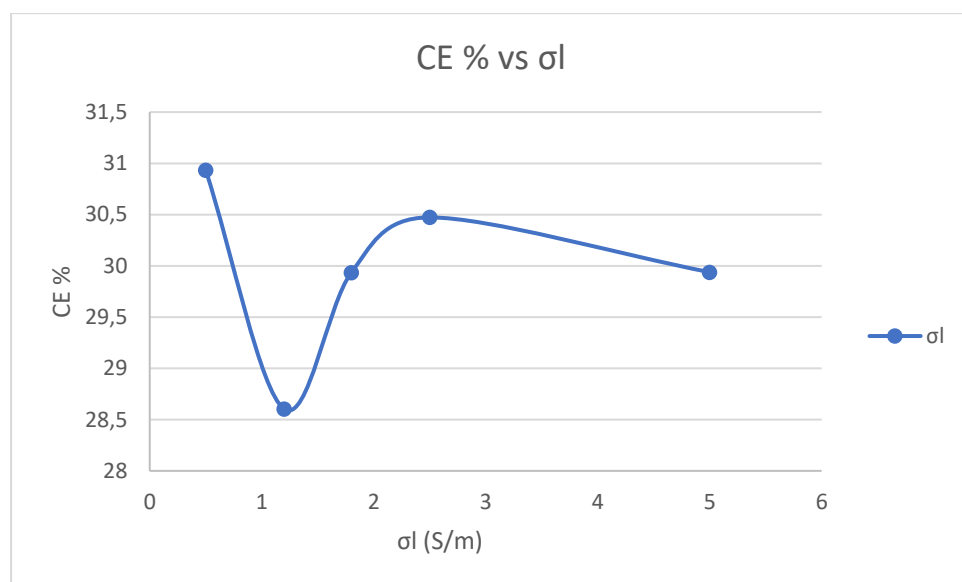
Διάγραμμα 10: Μεταβολή της απόδοσης κατανάλωσης υποστρώματος σε συνάρτηση με τη μεταβολή της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη σε συνθήκες  $C_0=1 \text{ mol/m}^3$  και  $HRT=5 h$

Τα αποτελέσματα μεταβολής της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου για την περίπτωση ελέγχου των χαρακτηριστικών λειτουργίας της κυψελίδας σε διάφορες τιμές αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 11: : Μεταβολή της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ως προς την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη για συνθήκες χρόνου παραμονής 4h

σl(S/m)	I (A)	Cout (g COD/l)	ΔCOD (gr/l)	CE%
0,5	$3,17 \cdot 10^{-3}$	0,158	0,034	30,93
1,2	$4,04 \cdot 10^{-3}$	0,145	0,047	28,60
1,8	$4,06 \cdot 10^{-3}$	0,147	0,045	29,93
2,5	$4,06 \cdot 10^{-3}$	0,148	0,044	30,47
5	$4,07 \cdot 10^{-3}$	0,147	0,045	29,93

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται σχεδόν σταθεροποιημένη τιμή απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου γύρω στο 30%. Η απόδοση φαίνεται ότι δεν επηρεάζεται αισθητά από την μεταβολή της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη για το εύρος τιμών που προσομοιώθηκαν. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι αναπτύσσεται μια σταθερή αναλογία μεταξύ της κατανάλωσης COD και της αύξησης της έντασης του ρεύματος στις συνθήκες ροής, χρόνου παραμονής και αρχικής συγκέντρωσης που δοκιμάστηκαν ( $u_0 = 0.005 \text{ m/s}$ ,  $C_0 = 1 \text{ mol/m}^3$ ,  $\text{HRT}=4\text{h}$ ). Αποτελεί πεδίο διερεύνησης για τη συγκεκριμένη διάταξη να εντοπιστούν εκείνες οι συνθήκες εισόδου που θα ήταν κατάλληλες ώστε η αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη να οδηγεί στην αναμενόμενη αύξηση της απόδοσης του ηλεκτρικού φορτίου.



Διάγραμμα 11: Μεταβολή της ηλεκτρικής απόδοσης φορτίου ως προς την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη σε συνθήκες  $\text{HRT}=4 \text{ h}$  και  $u_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$

#### 4.5 Μελέτη επίδρασης του πορώδους στο αναπτυσσόμενο δυναμικό και στη συγκέντρωση

Οι συνθήκες που λειτουργεί το μοντέλο της κυψελίδας σε κάθε προσομοίωση περιλαμβάνει και την ύπαρξη μεταξύ στο χώρο μεταξύ των ηλεκτροδίων, σφαιριδίων γραφίτη τα οποία διευκολύνουν όπως έχει αναφερθεί στην ανάπτυξη των φαινομένων τόσο της διάχυσης όσο και στην αγωγιμότητα. Σε κάθε μία από τις παραπάνω προσομοιώσεις τα χαρακτηριστικά

μεγέθη της κλίνης ήταν σταθερά, ειδικότερα το πορώδες έχει τιμή  $\epsilon=0.53$  και η διαπερατότητα  $k=10^{-16} \text{ m}^2$  (τυπικές τιμές βιβλιογραφία για την διαπερατότητα του γραφίτη 0.071 mD – 9.953 mD)<sup>1</sup>.

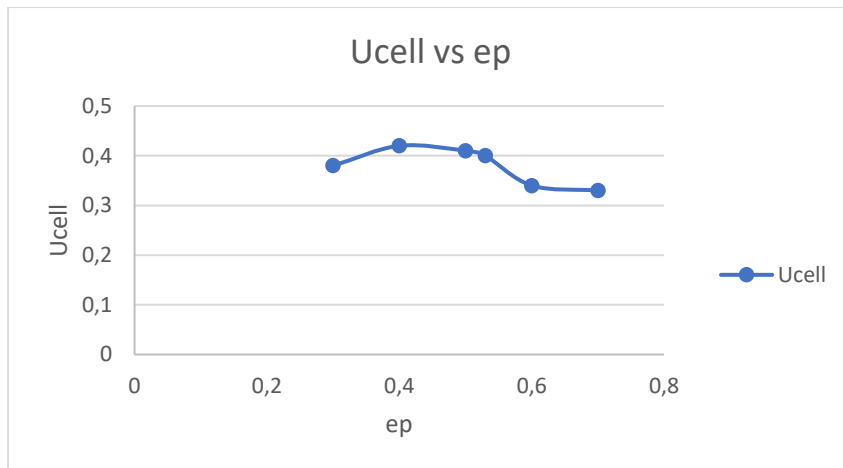
Στα αποτελέσματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τιμές του δυναμικού του κελιού και της συγκέντρωσης εξόδου καθώς επηρεάστηκε η τιμή του πορώδους της κλίνης. Το εύρος τιμών ήταν αντίστοιχο με αυτό που η πρακτική θα μπορούσε να καθορίσει, έτσι δοκιμάστηκαν τιμές πορώδους μεταξύ 0.3 έως 0.7.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα μεταβολής του δυναμικού της κυψελίδας και της συγκέντρωσης εξόδου ως συνάρτηση της μεταβολής του πορώδους της κλίνης

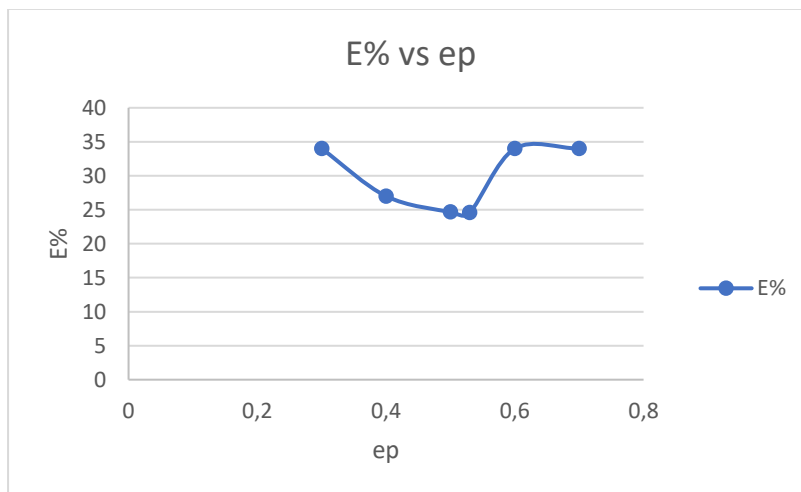
Πορώδες - $\epsilon$	Βενεργος ( $\text{m}^3$ )	Ucell,Average(V)	Cout (gCOD/l)	E0%
0,3	$0,107 \cdot 10^{-3}$	0,38	0,127	34
0,4	$0,142 \cdot 10^{-3}$	0,42	0,140	27
0,5	$0,178 \cdot 10^{-3}$	0,41	0,145	24
0,53	$0,189 \cdot 10^{-3}$	0,40	0,145	24
0,6	$0,214 \cdot 10^{-3}$	0,34	0,127	34
0,7	$0,249 \cdot 10^{-3}$	0,33	0,127	34

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται πως η αύξηση του πορώδους φαίνεται να ευνοεί την αντίδραση κατανάλωσης υποστρώματος όχι όμως και την ανάπτυξη δυναμικού. Ειδικότερα το ποσοστό κατανάλωσης υποστρώματος προσδευτικά αυξάνεται από 24% περίπου για πορώδες 0.5 και φτάνει σε ποσοστό 34% για πορώδες 0.7. Αντίθετα η κυψελίδα αποδίδει δυναμικό για τις αντίστοιχες τιμές πορώδους 0.4 V και 0.33V. Η αύξηση του πορώδους, δηλαδή της υγρής φάσης στη κλίνη οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης όμως η μείωση στερεής επιφάνειας μειώνει τη μεταφορά του φορτίου και την ανάπτυξη δυναμικού. Σε αυτό το συνδυασμό θα πρέπει να προσθέσουμε ότι ο διαθέσιμος ενεργός όγκος για τη ροή περιορίζεται με την αύξηση της αναλογίας στερεών υγρής φάσης, οπότε η ταχύτητα της ροής μεταβάλλεται για να συντηρείται ο χρόνος παραμονής στις 4 h στην προσομοίωση μας.

<sup>1</sup> 1 mD =  $9.869233 \times 10^{-16} \text{ m}^2$



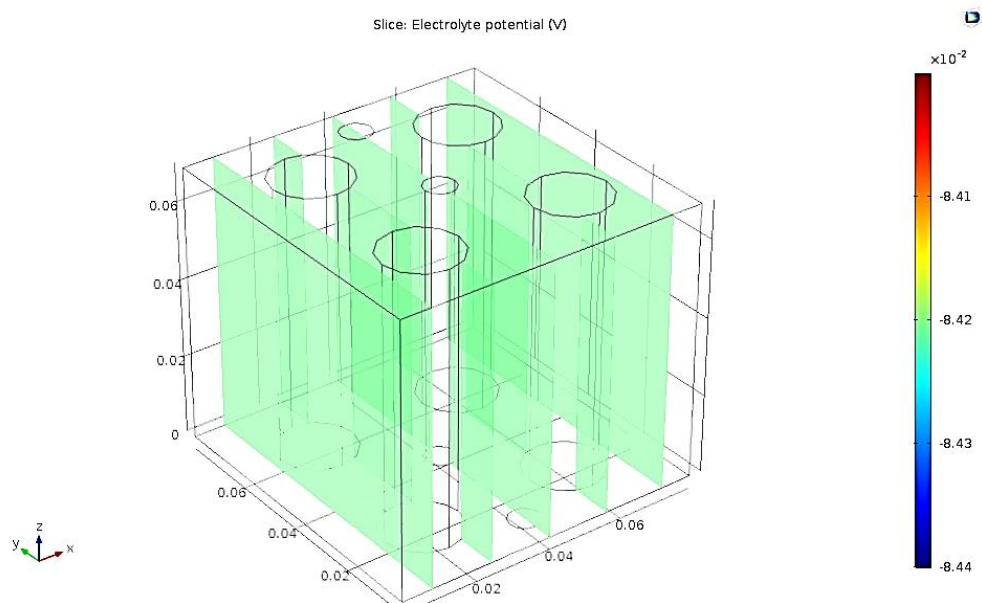
Διάγραμμα 12: Μεταβολή του δυναμικού του κελιού ως συνάρτηση του πορώδους



Διάγραμμα 13: Μεταβολή της απόδοσης κατανάλωσης υποστρώματος ως συνάρτηση της μεταβολής του πορώδους

Το δυναμικό του ηλεκτρολύτη παρουσιάζει τις τιμές των προηγούμενων προσομοιώσεων δηλ. τιμές κοντά στο  $-0.14\text{ V}$  για τις περιπτώσεις όπου το πορώδες της κλίνης είναι 0.5 και μικρότερο. Καθώς αυξάνεται το πορώδες της κλίνης η τιμή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού μειώνεται και φτάνει σε τιμές  $-0.08\text{ V}$  για την περίπτωση πορώδους 0.7. Η μεταβολή αυτή μοιάζει αναμενόμενη καθώς η στερεή επιφάνεια που ενισχύει την αγωγιμότητα μειώνεται κάτω από ένα όριο. Ενδεικτικά παρουσιάζεται η περίπτωση αυτή στην Εικόνα 27. Η κατανομή της τιμής της αγωγιμότητας στις συνθήκες αυτές είναι ομοιόμορφη.





Εικόνα 27: Κατανομή της αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη για τη περίπτωση πορώδους κλίνης 0.7 σε συνθήκες χρόνου παραμονή HRT=4h

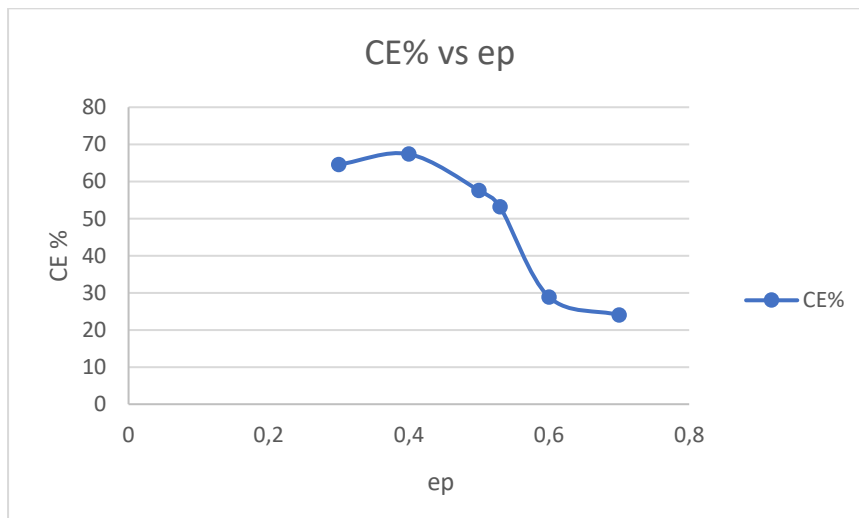
Ο Πίνακας 13 παρουσιάζει τον υπολογισμό της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου στη κυψελίδα καθώς μεταβάλλεται το πορώδες. Παρατηρείται μία αύξηση της απόδοσης του ηλεκτρικού φορτίου με μείωση του πορώδους δηλ. με αύξηση της στερεής επιφάνειας γραφίτη. Ειδικότερα για τιμή πορώδους 0.53 και μικρότερη μέχρι 0.4 φαίνεται ότι η επιφάνεια προσδίδει στη μεταφορά φορτίου με ρυθμό που επικρατεί της κατανάλωσης υποστρώματος. Σε μικρότερες ακόμα τιμές πορώδους υπάρχει ένδειξη ότι αυτή η τάση αναστρέφεται και οδηγείται σε μείωση η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου. Σε τιμές πορώδους άνω του 0.53 υπάρχει σαφής μείωση της απόδοσης του ηλεκτρικού φορτίου κάτι που είναι αναμενόμενο με βάση ότι η μείωση της στερεής επιφάνειας εντός του ηλεκτρολύτη μειώνει τη μεταφορά φορτίου προς την άνοδο.

Πίνακας 13: Υπολογισμός της ηλεκτρικής απόδοσης φορτίου ως συνάρτηση του πορώδους

Πορώδες ep	Ucell,Average(V)	I (A)	ΔCOD (gr/mol)	CE%
0,30	0,38	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,065	64,55
0,40	0,42	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,052	67,39
0,50	0,41	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,047	57,57
0,53	0,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,047	53,16

0,60	0,34	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,065	28,88
0,70	0,33	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,065	24,02

Στο Διάγραμμα 14 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη της ηλεκτρικής απόδοσης φορτίου ως συνάρτηση του πορώδους. Το πορώδες φαίνεται πως παίζει κρίσιμο ρόλο ως προς την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου και είναι ένα πεδίο λεπτομερέστερης εργαστηριακής έρευνας.



Διάγραμμα 14: Μεταβολή της ηλεκτρικής απόδοσης φορτίου ως συνάρτηση του πορώδους

## 5. ΜΕΛΕΤΗ ΜΗ ΜΟΝΙΜΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

### 5.1 Μελέτη του μοντέλου σε συνθήκες μη μόνιμης κατάστασης

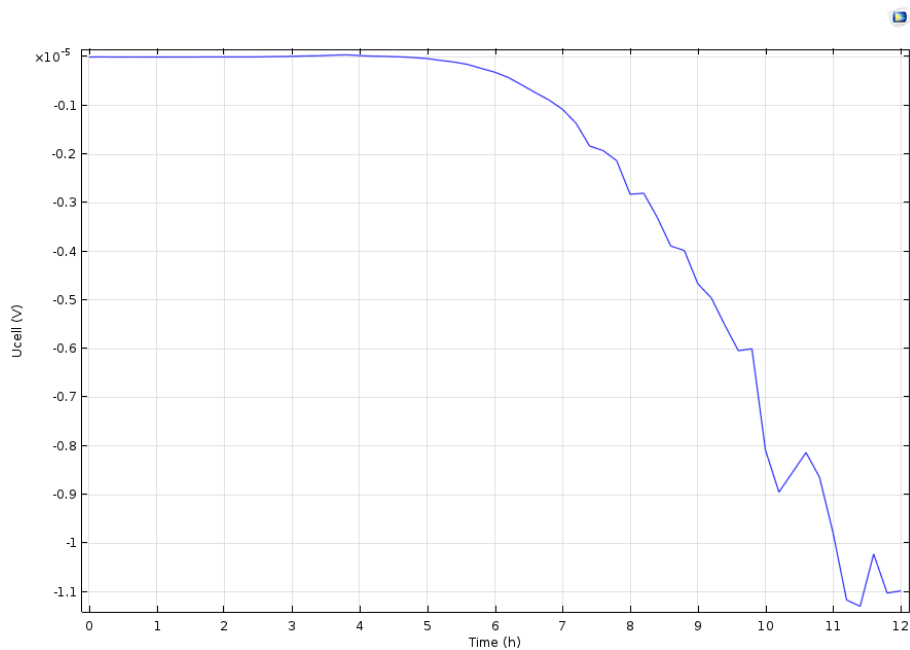
Η μελέτη του μοντέλου της μη μόνιμης κατάστασης αποσκοπεί στην παρακολούθηση των παραμέτρων λειτουργία της μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου ως προς το χρόνο. Η συγκέντρωση της τροφοδοσίας επιλέχθηκε να είναι  $1 \text{ mol/m}^3$  και η ταχύτητα εισόδου  $u_0 = 0.0005 \text{ m/s}$ . Ο χώρος μεταξύ των ηλεκτροδίων θεωρείται πληρωμένος με σφαιρίδια γραφίτη με πορώδες κλίνης 0.53. Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη υπό αυτές τις συνθήκες ορίσθηκε σε  $1.2 \text{ S/m}$  και του ηλεκτροδίου  $2 \text{ S/m}$ . Εκτελέσθηκαν μία σειρά προσομοιώσεων για διάφορα εύρη χρόνου. Ο χρόνος ολοκλήρωσης κάθε προσομοίωσης λόγω της πολυπλοκότητας ήταν εξαιρετικά μεγάλος καθιστώντας το υπολογιστικό κόστος επίσης μεγάλο. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων αυτών και των αντίστοιχων μεταβολών των παραμέτρων όπως εντοπίστηκαν.

Πίνακας 14: Παράμετροι λειτουργίας για την μελέτη σε μη μόνιμη κατάσταση

Παράμετρος	Τιμή
Ταχύτητα τροφοδοσίας στην είσοδο	$U_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$
Συγκέντρωση τροφοδοσίας	$C_0 = 1 \text{ mol/m}^3$
Αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη	$1.2 \text{ s/m}$
Αγωγιμότητα ηλεκτροδίου	$2 \text{ s/m}$

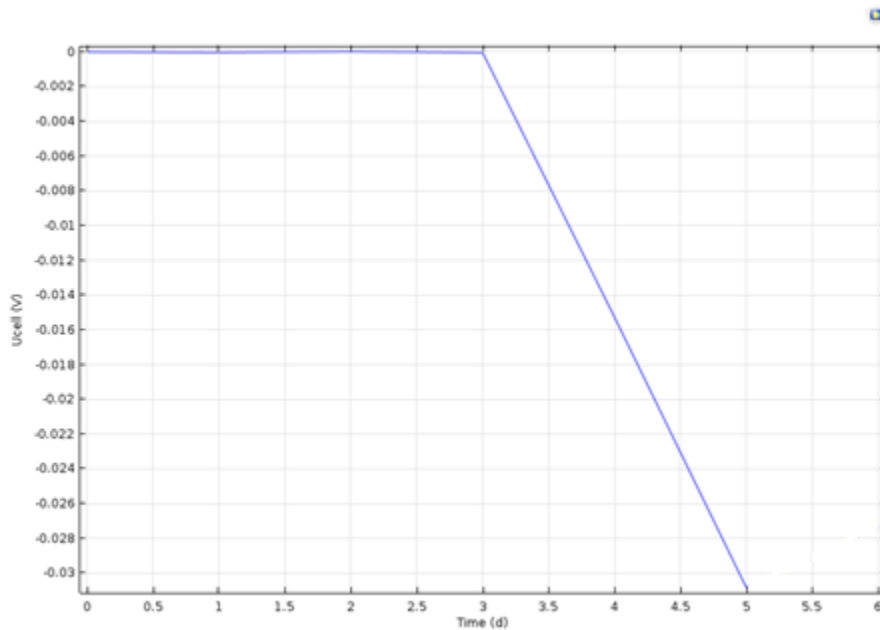
### 5.2 Μεταβολή δυναμικού κυψελίδας και συγκέντρωσης εξόδου

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 15 η κυψελίδα ξεκινά να μεταβάλλει το δυναμικό της μετά από περίπου 5 ώρες. Στο διάστημα αυτό τόσο η αντίδραση που συμβαίνει εντός της κυψελίδας όσο και η μεταφορά του φορτίου είναι πρακτικά αμελητέες. Μετά τη 5<sup>η</sup> ώρα λειτουργία το δυναμικό αυξάνεται μονότονα σχεδόν με ένα βραδύ ρυθμό φτάνοντας σχεδόν τη τιμή  $0.00011 \text{ V}$  τη 12<sup>η</sup> ώρα λειτουργίας.



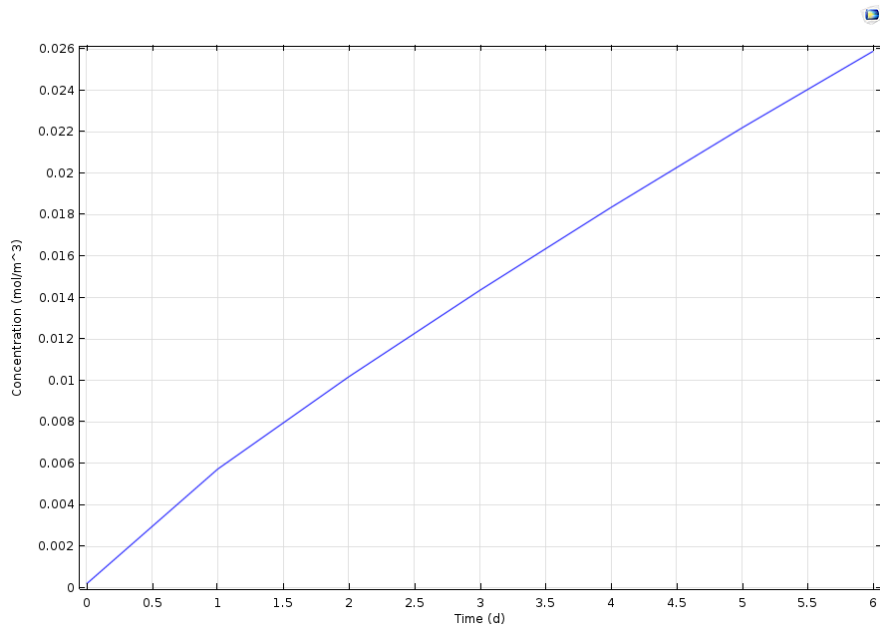
Διάγραμμα 15: Μεταβολή δυναμικού κυψελίδας για τις πρώτες 12 ώρες λειτουργίας

Η εξέλιξη του δυναμικού του κελιού ως προς το χρόνο παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 16. Εδώ παρατηρούμε την εξέλιξη σε τάξη μεγέθους ημερών. Ουσιαστική μεταβολή παρατηρείται από την 3<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας και μετά όπου το δυναμικό αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς και σχεδόν γραμμικά για να φτάσει τη τιμή 0.03 V σε 5 μέρες λειτουργίας. Υπενθυμίζεται από τη μελέτη της μόνιμης κατάστασης στις ίδιες συνθήκες το δυναμικό στη κατάσταση ισορροπίας ήταν 0.41V. Η εξέλιξη μέχρι την μόνιμη κατάσταση απαιτεί μεγαλύτερο εύρος χρόνου κατά τη προσομοίωση κάτι όμως που ήταν υπολογιστικά δύσκολο με την ισχύ του διαθέσιμου υπολογιστή. Σε αντίστοιχη εργασία σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες η μόνιμη κατάσταση χρειάστηκε περίπου 1460 h για να επιτευχθεί και να αποδώσει τα αποτελέσματά της.



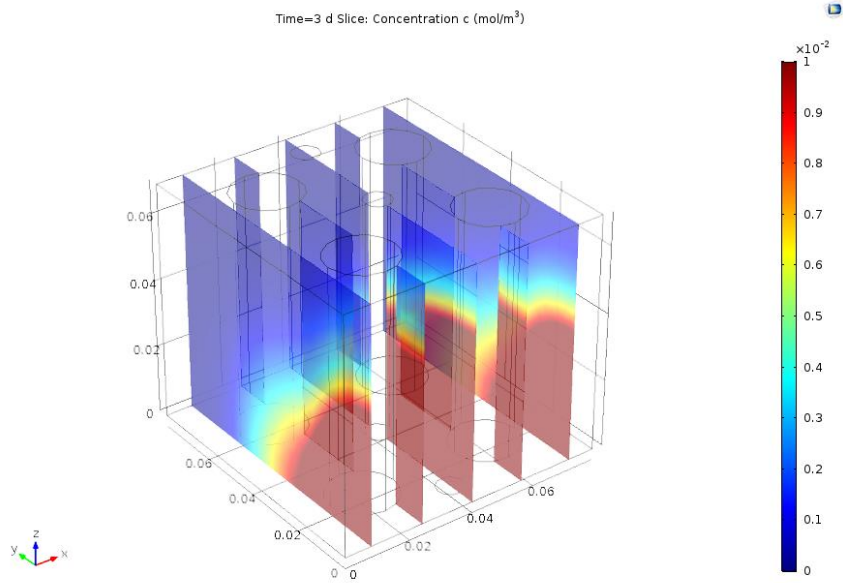
Διάγραμμα 16: Μεταβολή δυναμικού κυψελίδας ως προς το χρόνο σε συνθήκες μη μόνιμης κατάστασης

Ανάλογη εικόνα παρουσιάζει και το Διάγραμμα 17 της μεταβολής της συγκέντρωσης εξόδου ως προς το χρόνο. Παρατηρείται ότι αυξάνεται μονότονα από τη πρώτη μέρα, σχεδόν με σταθερό ρυθμό. Παρόλα αυτά η τιμή της συγκέντρωσης εξόδου την έκτη μέρα είναι μακριά από αυτή της αντίστοιχης για τη μόνιμη κατάσταση. Η τιμή της φτάνει  $0.026 \text{ mol/m}^3$  την 6 ημέρα λειτουργίας όταν η μόνιμη κατάσταση στις αντίστοιχες συνθήκες ήταν  $0.75 \text{ mol/l}$ . Υπενθυμίζεται όμως πως η προσομοίωση γίνεται υπό τη συνθήκη ότι η συγκέντρωση αρχικά στο εσωτερικό είναι μηδέν. Κατά συνέπεια συνεργούν παράλληλα η ροή του ρευστού και η κατανάλωση του υποστρώματος το χρονικό διάστημα μέχρι την μόνιμη κατάσταση. Η τιμή δηλαδή της συγκέντρωσης εξόδου δεν αντικατοπτρίζει την τιμή που επικρατεί εντός της κυψελίδας όπου θα υπάρχουν περιοχές με εντονότερη συγκέντρωση και άλλες με μικρότερη.

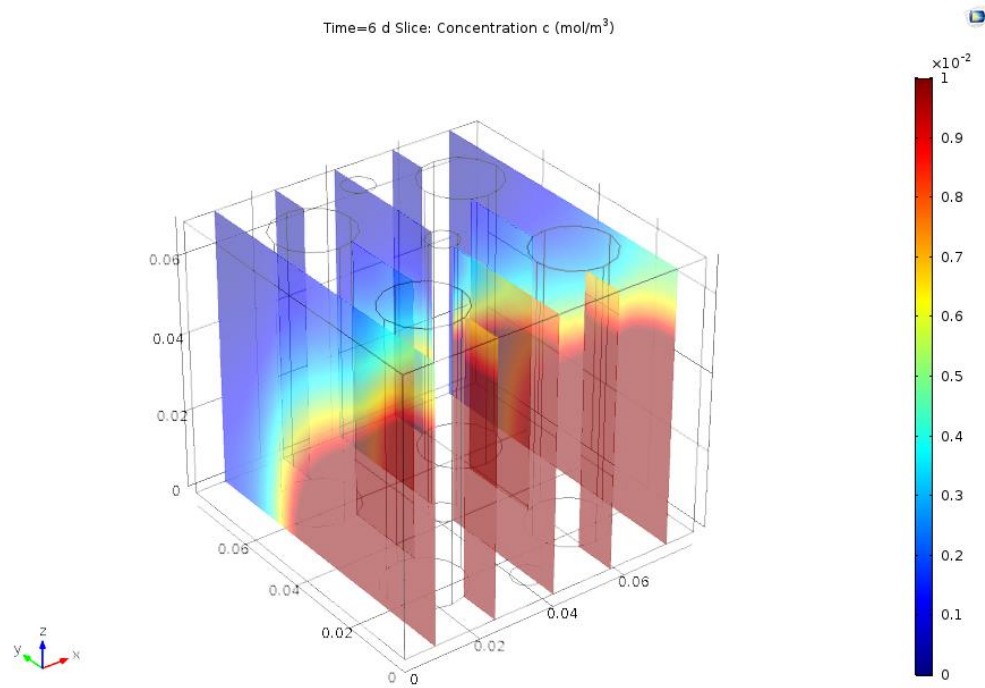


Διάγραμμα 17: Μεταβολή συγκέντρωσης εξόδου ως προς το χρόνο σε συνθήκες μη μόνιμης κατάστασης

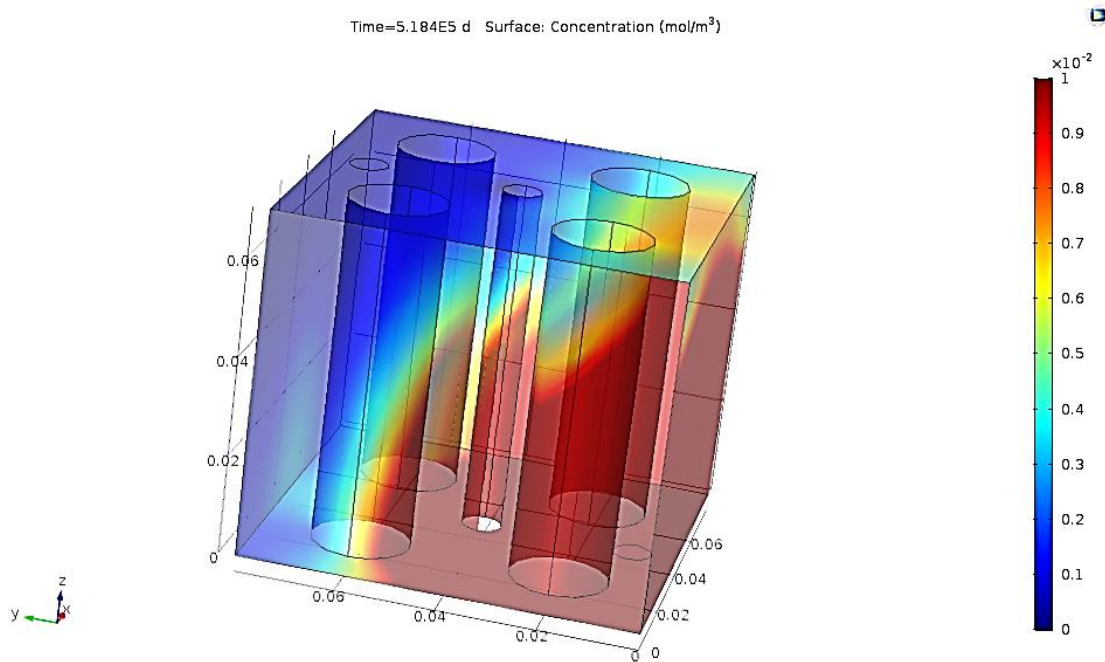
Αυτή η κατανομή της συγκέντρωσης φαίνεται καλύτερα στις εικόνες που ακολουθούν. Πράγματι σε χρονικό διάστημα 3 ημερών η συγκέντρωση πλησίον την οπής εισόδου είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη οπή εξόδου. Στις 6 ημέρες μεγαλύτερο μέρος της κυψέλης έχει επηρεαστεί από την είσοδο παρόλα αυτά η οπή εξόδου παραμένει σε συνθήκες ανάλογες των 3 ημερών. Σημειώνεται εδώ πως συμβαίνει ταυτόχρονα στη κυψελίδα αντίδραση και ροή γεγονός που στο αντίστοιχο διάγραμμα του δυναμικού παρατηρείται δραστηριότητα μετά τις 3 ημέρες λειτουργίας.



Εικόνα 28: Κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για την 3<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας



Εικόνα 29: Κατανομή συγκέντρωσης εντός της κυψελίδας για την 6<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας



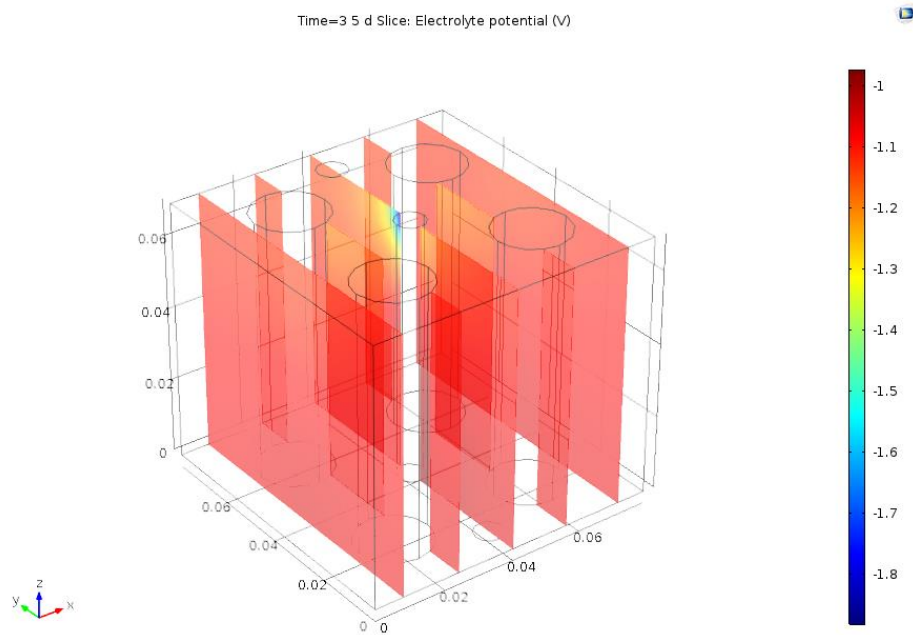
Εικόνα 30: Επιφανειακή κατανομή συγκέντρωσης για την 6<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας σε κλίμακα 0 έως 0.01 mol/m<sup>3</sup>

### 5.3 Μεταβολή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού

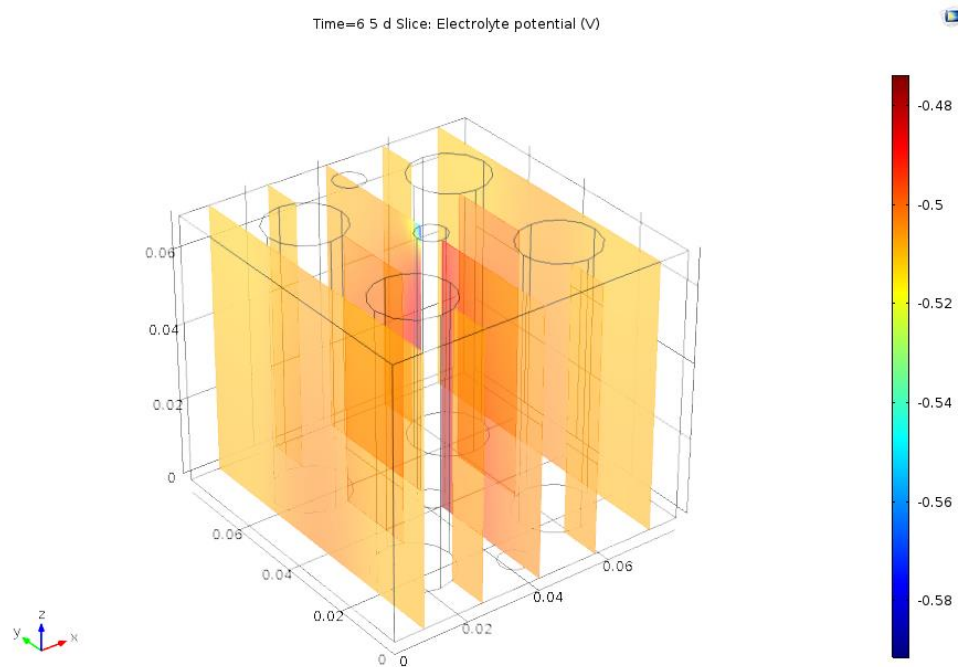
Το ηλεκτρολυτικό δυναμικό αρχικώς παρουσιάζει υψηλές τιμές, γεγονός που αντιστοιχεί στην έναρξη της αντίδρασης αλλά όχι στη μεταφορά φορτίου καθώς η τιμή του δυναμικού κυψελίδας παραμένει χαμηλή. Οι εικόνες κατανομής για το χρονικό διάστημα που μελετήθηκε παρουσιάζονται παρακάτω.

Ειδικότερα την 3<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας το ηλεκτρολυτικό δυναμικό φαίνεται να έχει ομοιόμορφη κατανομή μέσα στη κυψελίδα, κάτι που υποδεικνύει παράλληλα και τις ομοιόμορφες συνθήκες ροής που επικρατούν, με τιμή κοντά στο -1.1 V. Την 6<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας η τιμή του ηλεκτρολυτικού δυναμικού γίνεται περίπου -0.52 V ενώ η κατανομή χαρακτηρίζεται ξανά ομοιόμορφη. Υπενθυμίζεται πως το ηλεκτρολυτικό δυναμικό έχει τιμή ισορροπίας υπό τις συνθήκες της προσομοίωσης -0.14V. Φαίνεται και σε αυτή τη περίπτωση πως η μόνιμη κατάσταση θα επιτευχθεί σε χρόνο μεταγενέστερος της 6<sup>η</sup> μέρας λειτουργίας.





Εικόνα 31: Κατανομή ηλεκτρολυτικού δυναμικού εντός της κυψελίδας τη 3<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας



Εικόνα 32: Κατανομή ηλεκτρολυτικού δυναμικού εντός της κυψελίδας τη 6<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας

## 6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί μεγάλη πρόοδος προς την κατανόηση των παραμέτρων που επιδρούν στην παραγωγή ισχύος στις μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου. Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε έγινε προσπάθεια να αποσαφηνιστούν ορισμένες από αυτές τις παραμέτρους καθώς και η επίδραση τους στο σύστημα. Να επισημανθεί πως το μοντέλο περιλαμβάνει πληθώρα παραμέτρων, με τη μοντελοποίηση του να απαιτεί την εφαρμογή αρκετών απλοποιήσεων προκειμένου να ενσωματωθεί αποτελεσματικά στο λογισμικό Comsol Multiphysics® Version 5.2. Παράλληλα, έχει επιδιωχθεί η προσέγγιση των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται, καθώς και των ηλεκτροχημικών φαινομένων που εκδηλώνονται στην ΜΚΚ, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια προκειμένου να αντανακλούν πιστά την πραγματική κατάσταση του κελιού.

Τα αποτελέσματα από τα διάφορα τρεξίματα που πραγματοποιήθηκαν συνοψίζονται παρακάτω:

Το μοντέλο προσέγγισε ικανοποιητικά τις συνθήκες Μόνιμης Κατάστασης καταφέροντας να προσομοιάσει λειτουργικές παραμέτρους του κελιού πολύ κοντά με αυτές της βιβλιογραφίας. Συγκεκριμένα το προφίλ ταχύτητας κατανέμεται ομοιόμορφα μέσα στο χώρο της κυψελίδας διατηρώντας την τιμή του ( $U_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ ) εξαιρουμένων των σημείων εισόδου και εξόδου του κελιού όπως και ήταν αναμενόμενο. Το δυναμικό του κελιού συνέκλινε στην τιμή ( $U_{\text{cell}} = -0,41 \text{ V}$ ) όταν η αντίστοιχη μέγιστη θερμοδυναμικά τιμή του είναι  $-0,82 \text{ V}$ . Το προφίλ συγκέντρωσης έλαβε τιμές στο φάσμα των ( $C = 0 - 1 \text{ mol/m}^3$ ). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η σύνθετη γεωμετρία του κελιού και οι ροϊκές γραμμές του ρευστού δημιουργούν περιοχές ανομοιόμορφης κατανάλωσης εσωτερικά της ΜΚΚ. Παράλληλα όμως διατηρήθηκαν οι τιμές κοντά στην είσοδο σε υψηλά επίπεδα ( $C = 0,8 \text{ mol/m}^3$ ) καθώς και πλησίον της ανόδου όπου πραγματοποιείται η αντίδραση οξειδωσης σε χαμηλά επίπεδα ( $C = 0,3 \text{ mol/m}^3$ ). Τέλος το δυναμικό του ηλεκτρολύτη σταθεροποιήθηκε στην τιμή ( $\Phi_l = 0,14 \text{ V}$ ) το οποίο συνάδει με την αντίστοιχη βιβλιογραφική τιμή.

Στην συνέχεια εφαρμόστηκε ανάλυση ευαισθησίας ως προς τι μεταβλητές του προβλήματος, μεταβάλλοντας τις τιμές του χρόνου παραμονής ( $\tau$ ), αρχικής συγκέντρωσης ( $C_0$ ), αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη ( $\sigma_l$ ) και πορώδους ( $\epsilon$ ) μελετώντας τις αντίστοιχες επιδράσεις στα μεγέθη του δυναμικού του κελιού ( $U_{\text{cell}}$ ), συγκέντρωσης εξόδου υποστρώματος ( $C_{\text{out}}$ ), απόδοσης κατανάλωσης υποστρώματος γλυκόζης ( $E_0$ ) και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (CE).

Ξεκινώντας από τον χρόνο παραμονής παρατηρήθηκε έλλειψη ευαισθησίας ως προς το δυναμικό του κελιού. Αντίθετα διαπιστώθηκε πως αύξηση του χρόνου παραμονής επιφέρει θετικά αποτελέσματα στην συγκέντρωση εξόδου της γλυκόζης μειώνοντας την αισθητά. Πιο συγκεκριμένα για αλλαγή του χρόνου παραμονής από 0,5 h σε 6 h επιφέρει αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσης εξόδου της τάξεως του 31%. Ανάλογα όπως ήταν αναμενόμενο η αύξηση του χρόνου παραμονής βελτιώνει την απόδοση κατανάλωσης υποστρώματος. Επομένως αυξημένοι χρόνοι παραμονής ευνοούν την εξέλιξη της αντίδρασης. Η αύξηση του χρόνου παραμονής δίνει την δυνατότητα στην άνοδο να διαχειρίζεται επίσης μεγαλύτερο ποσοστό υποστρώματος οπότε και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου αυξάνεται με αυτή την μεταβολή.

Η ανάλυση συνεχίστηκε με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης από  $C_0 = 0,52 \text{ mol/m}^3$  μέχρι  $C_0 = 1,55 \text{ mol/m}^3$  που αποτελεί και περίπου την συγκέντρωση ενός τυπικού αστικού λύματος. Το δυναμικό του κελιού παρέμεινε σταθερό κατά της διάρκεια της μεταβολής ενώ η συγκέντρωση εξόδου αυξήθηκε όπως ήταν λογικό με την αύξηση συγκέντρωσης της τροφοδοσίας. Πρακτικά μεγάλο μέρος του υποστρώματος δεν προλαβαίνει να αντιδράσει και διοχετεύεται απευθείας στην έξοδο. Αντίστοιχα η αντίδραση κατανάλωσης υποστρώματος δεν μπορεί να ανταποκριθεί το ίδιο ικανοποιητικά στην αυξημένη συγκέντρωση εισόδου οπότε και μειώνεται. Η ηλεκτρική απόδοση φορτίου φαίνεται να συντηρεί την υψηλή τιμή της κοντά στο 33% για συγκεντρώσεις μέχρι  $C_0 = 0,15 \text{ mol/m}^3$  ενώ μετά φαίνεται να μειώνεται σχεδόν γραμμικά.

Η μεταβλητή της αγωγιμότητας του ηλεκτρολυτικού διαλύματος έδειξε τις μικρότερες μεταβολές ως προς τα μεγέθη του συστήματος καθώς όλα παραμείναν σχεδόν σταθεροποιημένα. Αξίζει να αναφερθεί όμως πως για τιμές αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη κάτω από ένα όριο, περίπου στο διάστημα  $\sigma_l = 1 - 1,2 \text{ S/}$ , υπάρχει μείωση των ηλεκτροχημικών δράσεων και αρνητική επίδραση ως προς το δυναμικό του κελιού, τις συγκεντρώσεις εξόδου και την απόδοση κατανάλωσης υποστρώματος. Η αντίδραση κατανάλωσης υποστρώματος παραμένει και αυτή σταθερή στις μεταβολές παρότι αναμέναμε αύξηση της με αντίστοιχη αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι αναπτύσσεται σταθερή αναλογία μεταξύ κατανάλωσης γλυκόζης και της αύξησης της έντασης του ρεύματος.

Κρίσιμο ρόλο αποτέλεσε η μεταβολή του πορώδους. Το δυναμικό της MKK προέκυψε σχετικά σταθεροποιημένο παρά την μεταβολή με βέλτιστη τιμή κοντά στο διάστημα  $\varepsilon = 0,4 - 0,5$ . Αύξηση του πορώδους, δηλαδή αύξηση της υγρής φάσης, επιφέρει αντίστοιχα αύξηση στον ρυθμό κατανάλωσης. Παρ' όλα αυτά επειδή υπάρχει μείωση της ποσότητας γραφίτη

εξασθενεί και η δυνατότητα μεταφοράς φορτίου και ανάπτυξης δυναμικού. Κατά αναλογία η μείωση του πορώδους μειώνει τον ρυθμό κατανάλωσης γιατί τα φαινόμενα ροής δεν είναι τόσο ομοιόμορφα στην κυψελίδα. Ουσιαστικά η περίσσεια γραφίτη φρενάρει την ροή. Παρόμοια προκύπτει το ίδιο δίπολο και ως προς την αντίδραση κατανάλωσης υποστρώματος. Όταν έχουμε μικρό πορώδες η κατανάλωση υποστρώματος δεν προλαβαίνει να ανταποκριθεί στην μεταφορά φορτίου ενώ αντίθετα για μεγάλο πορώδες δηλαδή μείωση της στερεής επιφάνειας εντός του ηλεκτρολύτη μειώνει την μεταφορά φορτίου προς την άνοδο.

Τέλος από την μελέτη της διάταξης σε συνθήκες Μη Μόνιμης Κατάστασης παρατηρήθηκε πολύ αργή εξέλιξη των φαινομένων με μεγάλο υπολογιστικό κόστος. Η πρώτη ανίχνευση τάσης στο κελί έγινε περίπου στις 5 ώρες λειτουργίας παράγοντας δυναμικό ( $U_{cell} = 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ V}$ ). Η τάξη μεγέθους αυτού του δυναμικού όπως είναι λογικό δεν είναι ανιχνεύσιμη σε εργαστηριακό εξοπλισμό. Ουσιαστική μεταβολή παρατηρείται από την 3<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας και μετά όπου το δυναμικό αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς και σχεδόν γραμμικά για να φτάσει τη τιμή 0.03 V σε 5 μέρες λειτουργίας όταν στις ίδιες συνθήκες το δυναμικό στη κατάσταση ισορροπίας ήταν 0.41V. Αντίστοιχα αποτελέσματα λάβαμε και από την συγκέντρωση εξόδου η οποία στην 6<sup>η</sup> μέρα λειτουργίας φτάνει  $C_{out} = \text{mol/m}^3$  όταν η μόνιμη κατάσταση στις αντίστοιχες συνθήκες ήταν 0.75 mol/m<sup>3</sup>.

## 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Συμπερασματικά από όλα τα παραπάνω θα μπορούσαμε να καταλήξουμε πως οι επιθυμητές συνθήκες λειτουργίας είναι οι εξής:

- 1) Αυξημένοι χρόνοι παραμονής
- 2) Μειωμένες αρχικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας
- 3) Αγωγιμότητες Ηλεκτρολύτη από 1,2 S/m και πάνω
- 4) Ισοστάθμιση των φαινομένων που επηρεάζονται από το πορώδες καθότι αποτελούν ανταγωνιστικές δράσεις μεταξύ τους, ανάλογα του πεδίο εφαρμογής της διάταξης και του επιδιωκόμενου αποτελέσματος.

Για τη συνέχιση της διερεύνησης κρίνεται απαραίτητος ο συνυπολογισμός και άλλων φαινομένων που εξελίσσονται στη πραγματικότητα στο σύστημα, όπως της διάχυσης του υποστρώματος στο βιοφιλμ ή την λεπτομερέστερη εργαστηριακή έρευνα στην επίδραση του πορώδους της κλίνης. Η αξιοποίηση πιο πυκνού πλέγματος σε συνδυασμό με μεγαλύτερη υπολογιστική ισχύ προτείνεται για την αξιολόγηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων. Οι προτάσεις αυτές έγιναν με στόχο την περαιτέρω έρευνα της λειτουργίας και των παραγόντων που επηρεάζουν τις Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου. Έτσι, δύναται να χρησιμοποιηθούν σε μεγαλύτερη κλίμακα για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και επεξεργασίας αποβλήτων.

## 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., Keller, J., 2010. Bioelectrochemical systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application. 1st ed. London, IWA Publishing.
- [2] V. B. Oliveira, M. Simões, L. F. Melo, and A. M. F. R. Pinto, "A 1D mathematical model for a microbial fuel cell," *Energy*, vol. 61, pp. 463–471, 2013.
- [3] Y. Zeng, Y. F. Choo, B. H. Kim, and P. Wu, "Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell," *J Power Sources*, vol. 195, no. 1, pp. 79–89, 2010.
- [4] M. Sindhuja, N. S. Kumar, V. Sudha, and S. Harinipriya, "Equivalent circuit modeling of microbial fuel cells using impedance spectroscopy," *J Energy Storage*, vol. 7, pp. 136–146, 2016.
- [5] D. Recio-Garrido, M. Perrier, and B. Tartakovsky, "Modeling, optimization and control of bioelectrochemical systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 289, pp. 180–190, 2016.
- [6] M. T. Matsena and E. M. N. Chirwa, "Hexavalent chromium-reducing microbial fuel cell modeling using integrated Monod kinetics and Butler-Volmer equation," *Fuel*, vol. 312, no. December 2021.
- [7] D. A. Jadhav, A. A. Carmona-Martínez, A. D. Chendake, S. Pandit, and D. Pant, "Modeling and optimization strategies towards performance enhancement of microbial fuel cells," *Bioresour Technol*, vol. 320, no. PA, p. 124256, 2021.
- [8] J. R. Day, E. S. Heidrich, and T. S. Wood, "A scalable model of fluid flow, substrate removal and current production in microbial fuel cells," *Chemosphere*, no. October, p. 132686, 2021.
- [9] X. Zhang and A. Halme, "MODELLING OF A MICROBIAL FUEL CELL PROCESS Xia-Chang Zhang and Aarne Halme Automation Technology Laboratory, Helsinki University of Technology, 02150 ESPOO, FINLAND," vol. 17, no. 8, pp. 809–814, 1995.
- [10] P. Belleville, G. Merlin, J. Ramousse, and J. Deseure, "Two-dimensional modelling of syntrophic glucose conversion in bioanodes for coulombic efficiency optimization," *Bioresour Technol Rep*, vol. 6, no. February, pp. 15–25, 2019.

- [11] B. E. Logan, C. Murano, K. Scott, N. D. Gray, and I. M. Head, "Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell," *Water Res.*, vol. 39, no. 5, pp. 942–952, 2005.
- [12] M. A. R. S. Al-Baghdadi, "Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations," *Renew Energy*, vol. 30, no. 10, pp. 1587–1599, 2005.
- [13] APHA/AWWA/WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 2012.
- [14] B. E. Logan, *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [15] E. Martin, O. Savadogo, S. R. Guiot, and B. Tartakovsky, "Electrochemical characterization of anodic biofilm development in a microbial fuel cell," *J Appl Electrochem*, vol. 43, no. 5, pp. 533–540, May 2013.
- [16] I. Gajda, J. Greenman, and I. Ieropoulos, "Microbial Fuel Cell stack performance enhancement through carbon veil anode modification with activated carbon powder," *Appl Energy*, vol. 262, no. February, p. 114475, 2020.
- [17] A. Tremouli, J. Greenman, and I. Ieropoulos, "Effect of simple interventions on the performance of a miniature MFC fed with fresh urine," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 67, pp. 33594–33600, Sep. 2021.
- [18] A. Tremouli, P. K. Pandis, T. Kamperidis, V. N. Stathopoulos, C. Argirusis, and G. Lyberatos, "Performance assessment of a four-air cathode membraneless microbial fuel cell stack for wastewater treatment and energy extraction," in *E3S Web of Conferences*, EDP Sciences, Sep. 2019.
- [19] G. Antonopoulou, M. Alexandropoulou, I. Ntaikou, and G. Lyberatos, "From waste to fuel: Energy recovery from household food waste via its bioconversion to energy carriers based on microbiological processes," *Science of the Total Environment*, vol. 732, p. 139230, 2020.
- [20] E. Martin, O. Savadogo, S. R. Guiot, and B. Tartakovsky, "Electrochemical characterization of anodic biofilm development in a microbial fuel cell," *J Appl Electrochem*, vol. 43, no. 5, pp. 533–540, 2013.
- [21] T. Kim, J. An, J. K. Jang, and I. S. Chang, "Coupling of anaerobic digester and microbial fuel cell for COD removal and ammonia recovery," *Bioresour Technol*, vol. 195, pp. 217–222, Aug. 2015.

