

WP5 Συνεχής διεργασία μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου για την επεξεργασία της εκροής του χωνευτήρα με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρισμού

D5.1. Αναφορά για την απόδοση της τεχνολογίας των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου για την επεξεργασία της εκροής του χωνευτήρα

Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ)

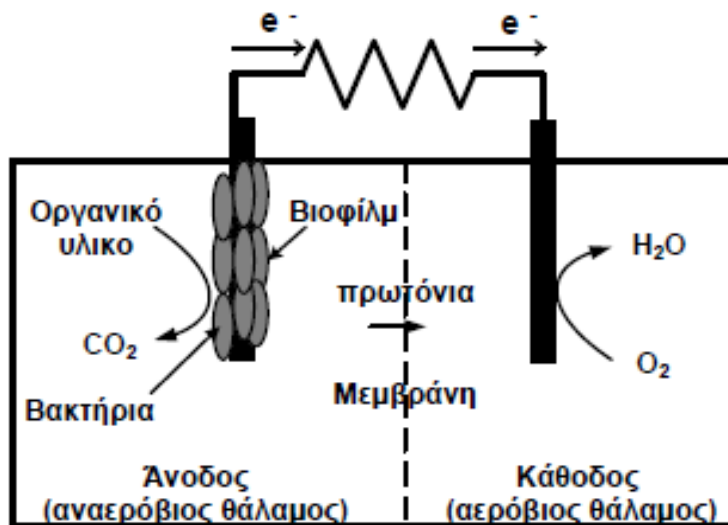
Εισαγωγή

Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (ΜΚΚ) αποτελούν κομμάτι βιοηλεκτροχημικών τεχνολογιών για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα, αξιοποιώντας τις μεταβολικές δράσεις των μικροοργανισμών σε αναερόβιες συνθήκες. Πρόκειται για βιοαντιδραστήρες οι οποίοι μετατρέπουν την ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς οργανικών ενώσεων απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Έχοντας ως στόχο τη χρήση αυτών των τεχνολογιών σε μεγαλύτερη κλίμακα, η εύρεση των κατάλληλων υλικών και μελέτη των διαφορετικών αποβλήτων που θα επεξεργαστούν, αποτελούν βασικά σημεία για την μεγιστοποίηση της απόδοσης και την βέλτιστη επεξεργασία αποβλήτων.

Θεωρητικό Μέρος

Αρχή λειτουργίας ΜΚΚ

Η αρχή λειτουργίας των Μ.Κ.Κ. συνοψίζεται ως εξής: Η οξείδωση ενός οργανικού υποστρώματος καταλύεται από το σύνολο των μικροοργανισμών και στη συνέχεια πραγματοποιείται η αναγωγή κάποιας δεκτικής σε αυτή χημικής ουσίας. Η σύνδεση επιτυγχάνεται από έναν εξωτερικό αντιστάτη που κλείνει το κύκλωμα του ζεύγους των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.



Σχήμα 70 Συνοπτική απεικόνιση της λειτουργίας μια ΜΚΚ δύο θαλάμων (Τρεμούλη 2013)

Γενικότερα, τα βακτήρια κερδίζουν ενέργεια μεταφέροντας ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων, όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ, σε ένα δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ενεργειακό κέρδος για τα βακτήρια. Σε μία ΜΚΚ, η παραπάνω διεργασία συμβαίνει από αναερόβιους μικροοργανισμούς οι οποίοι καθώς είναι προσκολλημένοι στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (σχηματισμός βιοφίλμ) οξειδώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα, παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια (Rabaey 2005).

Τα βακτήρια των κυψελίδων παρουσιάζουν την αξιοσημείωτη ιδιαιτερότητα να μη μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόνια στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια). Εν συνεχεία, τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του στερεού πλέγματος του ανοδικού ηλεκτροδίου και του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου και διεξάγεται η αναγωγή του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων. Έτσι, λοιπόν, η προσανατολισμένη ροή των ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα της απευθείας μετατροπής της ενέργειας των βακτηρίων σε ηλεκτρική. Επιπρόσθετα, παράλληλα με τη ροή των ηλεκτρονίων, τα πρωτόνια που παράγονται από την οξείδωση στην άνοδο, διαχέονται μέσω του διαλύματος της ανόδου και κατά μήκος της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (ή οποιουδήποτε άλλου διαχωριστή ο οποίος εξασφαλίζει την αποφυγή βραχυκυκλώματος) στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και με το οξυγόνο (ή κάποιον άλλο δέκτη ηλεκτρονίων), παράγοντας νερό (ή κάποιο άλλο ανηγμένο προϊόν).

Προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από τις ΜΚΚ πρέπει η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κυψελίδα να ευνοείται θερμοδυναμικά. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποτελεί ένα μέτρο για το μέγιστο έργο που μπορεί να ληφθεί από την αντίδραση και μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln (\Pi) \quad (1)$$

Όπου:

ΔG_r : η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (J), για τις εκάστοτε συνθήκες

ΔG_r^0 : η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (J), τις πρότυπες συνθήκες (298,15 K, 1 bar, 1 M συγκέντρωση για όλα τα είδη)

R η παγκόσμια σταθερά αερίων (8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹)

T η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας (K)

Π (αδιάστατο): εκφράζει το λόγο των ενεργοτήτων των προϊόντων ως προς τα αντιδρώντα, υψωμένα στους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές της αντίδρασης:

$$\Pi = \frac{[\text{προϊόντα}]^p}{[\text{αντιδρώντα}]^r} \quad (2)$$

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

$$W = E_{HE\Delta}Q = -\Delta G_R \quad (3)$$

Όπου:

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

$$Q = nF \quad (4)$$

Όπου:

- n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση
- F η σταθερά Faraday

Έτσι, συνδυάζοντας τις δύο προηγούμενες εξισώσεις προκύπτει η ακόλουθη:

$$E_{HE\Delta} = \frac{-\Delta G_r}{nF} \quad (5)$$

Για πρότυπες συνθήκες ($\Pi = 1$), προκύπτει το πρότυπο (ή κανονικό) ηλεκτροχημικό δυναμικό της αντίδρασης $E_{HE\Delta}^0$ (V). Δηλαδή:

$$E_{HE\Delta}^0 = \frac{-\Delta G_r^0}{nF} \quad (6)$$

Για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής του δυναμικού της ανόδου, εφαρμόζεται η εξίσωση Nernst, στις συνθήκες που διεξάγεται η αντίδραση και με τις ενεργότητες των ειδών ίσες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους. Το θεωρητικό δυναμικό της κυψελίδας ορίζεται ως η διαφορά του δυναμικού καθόδου μείον το δυναμικό ανόδου:

$$E_{HE\Delta} = E_{K\alpha\theta} - E_{Av}. \quad (7)$$

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

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

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

Ηλεκτροχημικές απώλειες MKK

Επιπρόσθετα, καθώς μια MKK διαρρέεται από ρεύμα, η συμμετοχή και άλλων ταυτόχρονων διεργασιών συμβάλλει στη διαφορά μεταξύ της $E_{HE\Delta}$ και της διαφοράς δυναμικού U_{cell} μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Ειδικότερα, η διαφορά μεταξύ U_{cell} και $E_{HE\Delta}$ οφείλεται στις εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας και αντιστοιχεί στη λεγόμενη υπέρταση της κυψελίδας, η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$\eta = E_{HE\Delta} - U_{cell} \quad (9)$$

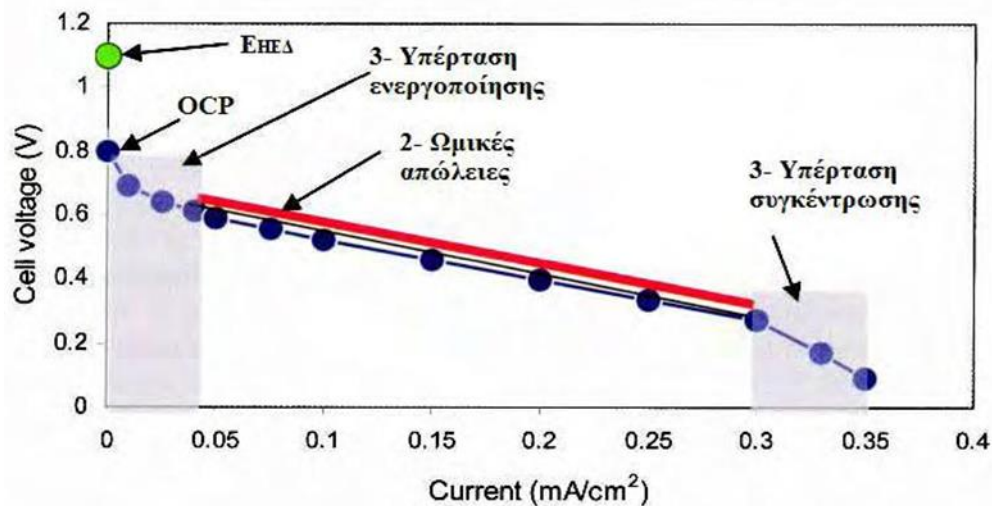
Η συνολική υπέρταση της κυψελίδας, ορίζεται ως η διαφορά της θεωρητικής ηλεκτρεγερτικής δύναμης της κυψελίδας με την πραγματική διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Είναι αποτέλεσμα της αναπτυσσόμενης υπέρτασης στην άνοδο, $\sum \eta_{Av}$ και στην κάθοδο, $\sum \eta_{K\alpha\theta}$ και της ωμικής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

$$\eta = \sum \eta_{Av} + \sum \eta_{K\alpha\theta} + \eta_{ohm} \quad (10)$$

Από την καμπύλη πόλωσης (polarization curve), η οποία αποτελεί τη γραφική παράσταση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει της έντασης ή της πυκνότητας του ρεύματος (ένταση ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου), μπορεί σε ένα βαθμό να προσδιοριστεί η συμμετοχή των τριών διαφορετικών υπερτάσεων στη συνολική λειτουργία μιας MKK. Από τη γραφική παράσταση αυτή, μπορεί να προσδιοριστεί επιπλέον η καμπύλη ισχύος, βάσει της εξίσωσης:

$$P = U_{cell} I \quad (11)$$

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται μια τυπική καμπύλη πόλωσης χωρισμένη σε τρεις περιοχές με κριτήριο το είδος της υπέρτασης που συμμετέχει στη μείωση του ρεύματος.



Σχήμα 71 Διάγραμμα δυναμικού ΜΚΚ σε σχέση με πυκνότητα ρεύματος (Logan 2008)

Από το παραπάνω Σχήμα 71 διακρίνονται διαφορετικές υπερτάσεις ανάλογα με την περιοχή του διαγράμματος της καμπύλης πόλωσης.

- 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.

Πειραματικό Μέρος

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι διατάξεις ΜΚΚ που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων, οι μέθοδοι ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων, τα πειράματα που διεξήχθησαν καθώς και η περιγραφή του μοντέλου που δημιουργήθηκε.

Για τα πειράματα με το συμπύκνωμα (condensate) των ατμών που προέκυψε από οικιακά τροφικά απορρίματα χρησιμοποιήθηκαν δυο μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου ενός θαλάμου.

Πειραματικές διατάξεις MKK

Για τα πειράματα κατασκευάστηκαν δυο MKK ενός θαλάμου από Plexiglas. Το διαμέρισμα από Plexiglas είχε ύψος 15 cm και το ίδιο πλάτος και στις τέσσερις πλευρές ίσο με 9,5 cm. Το πάχος του υλικού ήταν 0,8 cm. Ο συνολικός όγκος της MKK ενός θαλάμου από Plexiglas ήταν 0,6 L. Ο πάτος και το καπάκι της MKK είχαν τέσσερις οπές 2 cm για να περάσουν τα ηλεκτρόδια καθόδου μέσα από το διαμέρισμα. Επιπλέον, το καπάκι περιείχε τρεις οπές, η καθεμία 0,8 cm, δύο από αυτές χρησιμοποιήθηκαν για τους σωλήνες εισόδου και εξόδου και μία για τη ράβδο γραφίτη που τοποθετήθηκε για τη συλλογή ηλεκτρονίων. Τέλος, δύο οπές (διαμέτρου 4 mm) υπήρχαν στο καπάκι για τους σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν για την κυκλοφορία του αζώτου (N_2) στο εσωτερικό των MKK για τη διασφάλιση αναερόβιων συνθηκών.



Σχήμα 72 MKK από Plexiglas και τέσσερα καθοδικά ηλεκτρόδια, τα οποία τοποθετήθηκαν στις οπές του διαμερίσματος της MKK.

Ανοδικά ηλεκτρόδια

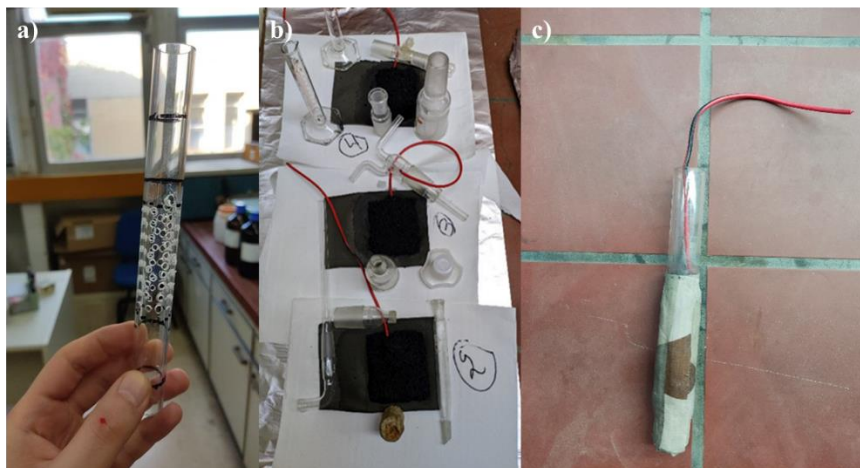
Ένα υλικό, για να χρησιμοποιηθεί ως ανοδικό ηλεκτρόδιο, πρέπει να πληροί ορισμένες προδιαγραφές. Συγκεκριμένα, πρέπει να είναι ανθεκτικό, να έχει υψηλό πορώδες, να είναι φθινό, να είναι εύκολο να προσαρμοστεί σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, να έχει υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλή αγωγιμότητα. Σε κάθε κελί χρησιμοποιήθηκε ίδια ποσότητα κόκκων γραφίτη (250 g) και από μια ράβδο γραφίτη για διευκόλυνση της συνδεσμολογίας.



Σχήμα 74 Κόκκοι γραφίτη και ράβδος γραφίτη, που χρησιμοποιήθηκαν ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε κάθε ΜΚΚ.

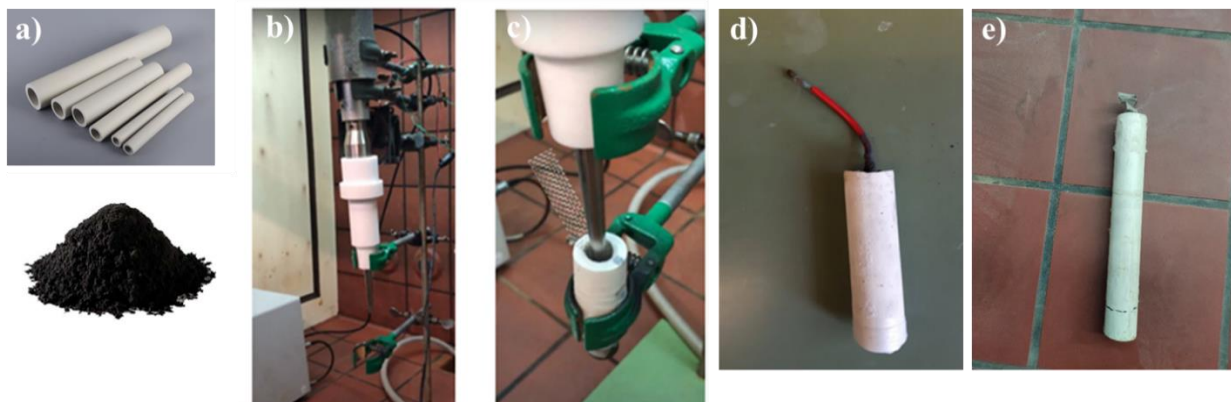
Καθοδικά ηλεκτρόδια

Για κάθε ΜΚΚ χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα καθοδικά ηλεκτρόδια. Για την πρώτη ΜΚΚ χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα καθοδικά ηλεκτρόδια με διάτρητο σωλήνα Plexiglas (2 mm) ως υποστηρικτικό μέσο, ύφασμα Gore-Tex ως διαχωριστή και καταλυτική πάστα MnO_2 (αναλυτικά περιείχε: Graphite paint HSF 12 g, MnO_2 3 g, Xylene 3 mL, Ethanol 3 mL).



Σχήμα 75 Κατασκευή καθοδικών ηλεκτροδίων από διάτρητο σωλήνα Plexiglas (a), ύφασμα Gore-Tex και καταλυτική πάστα MnO_2 (b & c).

Για την δεύτερη ΜΚΚ χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα καθοδικά ηλεκτρόδια από μούλιτη και την ίδια καταλυτική πάστα MnO_2 . Η πάστα επικαλύφθηκε στο εσωτερικό του σωλήνα από μούλιτη με brush coat technique.



Σχήμα 76 Κατασκευή καθοδικών ηλεκτροδίων από μούλιτη και καταλυτική πάστα MnO₂.

Πειραματικές μετρήσεις και ανάλυση

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

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

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

Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [4]. Η απομάκρυνση του COD ορίζεται ως εξής:

$$\text{Απομ. COD (\%)} = \frac{\text{COD}_{in} - \text{COD}_{out}}{\text{COD}_{in}} \times 100\% \quad (12)$$

Όπου:

- COD_{in}: Η συγκέντρωση COD στην αρχή ενός κύκλου
- COD_{out}: Η συγκέντρωση COD στο τέλος του κύκλου

Ως απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (Coulombic Efficiency, CE) ορίζεται ο λόγος του πραγματικού φορτίου που μεταφέρθηκε από το υπόστρωμα στην άνοδο, προς το μέγιστο δυνατό φορτίο που θα μεταφερόταν, αν όλο το υπόστρωμα που απομακρύνθηκε από το κελί χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή ρεύματος [3]. Το CE είναι αδιάστατο και ο υπολογισμός του σε όλες τις περιπτώσεις βασίζεται σε μετρήσεις διαλυτού COD.

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

$$CE = \frac{M \int_0^{t_b} I dt}{F b V \Delta COD} \quad (13)$$

Όπου:

- M το μοριακό βάρος του οξυγόνου (=32)
- I η ένταση του ρεύματος (C/h)
- F η σταθερά Faraday (=96485 C/mol)
- b ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά mole οξυγόνου (=4)
- V ο όγκος του ανοδικού διαλύματος (0,15 L)
- ΔCOD το αρχικό μείον το τελικό COD του ανοδικού διαλύματος (mg COD/L).

Προκειμένου να υπολογιστεί η συνολική ποσότητα ενέργειας ανά κύκλο λειτουργίας των MKK, η απόδοση ηλεκτρισμού (mJ/g COD/L) υπολογίστηκε από την Εξίσωση 14:

$$E_{yield} = \frac{\int_0^t P dt}{COD_{condensate}} \quad (14)$$

Όπου P είναι η ισχύς που παράγεται (σε W) κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου και COD είναι η αρχική συγκέντρωση COD κάθε κύκλου (σε mg COD/L).

Πειράματα γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης (LSV) και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ποτενσιοστάτη – γαλβανοστάτη (PGSTAT128N – AUTOLAB) με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl. Τα ηλεκτροχημικά πειράματα γίνονταν στην αρχή κάθε κύκλου λειτουργίας, μετά την τροφοδοσία των κυψελών. Πριν από τα ηλεκτροχημικά πειράματα, κάθε MKK πέτυχε τάση ανοικτού κυκλώματος (OCV), αφαιρώντας την εξωτερική αντίσταση. Το LSV διεξήχθη από OCV σε 0 V με αρνητικό βήμα (0,005 mV/s), προκειμένου να εκτιμηθεί η μέγιστη ισχύς κάθε MKK. Οι μετρήσεις EIS υπολόγισαν την εσωτερική αντίσταση κάθε κυψέλης με εύρος συχνοτήτων 2 MHz – 1 mHz. Η συνολική απόδοση κάθε MKK εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας την άνοδο ως ηλεκτρόδιο εργασίας, την κάθοδο ως counter ηλεκτρόδιο και η διάταξη τριών ηλεκτροδίων ολοκληρώθηκε με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl) σε σύνδεση με τον μετρητή.

Πειράματα σε MKK ενός θαλάμου

Λειτουργία MKK με απόβλητο condensate, αραιωμένο σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας

Το condensate παρήχθη με το FORBI κατά την ξήρανση και τον τεμαχισμό των απορριμμάτων HFW. Τα χαρακτηριστικά του condensate παρουσιάζονται στον Πίνακα 37. Οι συγκεντρώσεις VFA είναι οι μέσες τιμές τεσσάρων διαφορετικών δειγμάτων τροφοδοσίας. Αρχικά, δοκιμάστηκαν διαφορετικές

συγκεντρώσεις condensate στην τροφοδοσία MKK, προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων, στην απόδοση MKK.

Πίνακας 37 Χαρακτηριστικά condensate που προέκυψε από ξήρανση οικιακών τροφικών απορριμμάτων.

COD concentration	pH	Conductivity (μS/cm)	VFAs (mg/L)				
			Acetic acid	Butyric acid	Propionic acid	Iso-butyric acid	Iso-valeric acid
13	3.5 ± 0.4	262 ± 100	1008 ± 720	144 ± 68	75 ± 25	40 ± 28	13 ± 4

Ο μουλίτης συγκρίθηκε με το Gore-Tex ως διαχωριστικό και με το Plexiglas ως δομικό στήριγμα του ηλεκτροδίου της καθόδου.

Πριν την τροφοδοσία του condensate στον θάλαμο ανόδου, αναμίχθηκε με ρυθμιστικό διάλυμα (5,29 g/L NaH₂PO₄·2H₂O, 3,45 g/L Na₂HPO₄·2H₂O) και χλωριούχο κάλιο (0,16 g/L). Μετά την προσθήκη του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών και χλωριούχου καλίου, το pH του μέσου pH του ανολύτη ήταν 6,2 ± 0,7 και η μέση αγωγιμότητα 5 ± 0,6 mS/cm (Πίνακας 38). Οι ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις condensate εξετάστηκαν και στις δύο MKK, προκειμένου να συγκριθεί η απόδοση λειτουργίας της κυψέλης με διαφορετικούς διαχωριστές. Η αρχική συγκέντρωση του condensate στην τροφοδοσία (400 – 4000 mg COD/L) αυξήθηκε σε διαδοχικούς κύκλους λειτουργίας. Για κάθε αρχική συγκέντρωση condensate πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι λειτουργίας. Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας condensate παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακας 38

Πίνακας 38 Χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας condensate έπειτα από αραίωση με ρυθμιστικό διάλυμα.

Αρίθμηση κύκλου λειτουργίας	COD (g / L)	pH	Conductivity (mS / cm)
1 ^{ος}	0.4	6.7	5.9
2 ^{ος}	0.5	6.9	5.0
3 ^{ος}	0.6	6.6	5.0
4 ^{ος}	0.8	6.5	4.9
5 ^{ος}	1.2	6.6	4.9

6 ^{ος}	1.4	6.6	5.2
7 ^{ος}	3	5.1	5.4
8 ^{ος}	4	4.8	3.8

Λειτουργία MKK με "raw" απόβλητο condensate

Στη συνέχεια, το "ακατέργαστο" condensate χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία των MKK.

Μετά τη λειτουργία με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις συμπυκνώματος στην τροφοδοσία MKK, εξετάστηκε η επίδραση της «ακατέργαστης» τροφοδοσίας συμπυκνώματος στην απόδοση του MKK. Για την εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες MKK συνεχίζοντας τη μελέτη επίδρασης του condensate στη λειτουργία των κελιών.

Προκειμένου να βελτιωθεί η χαμηλή αγωγιμότητα και το pH, προστέθηκε φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα στο condensate. Μετά την ανάμιξη το βελτιωμένο pH και η αγωγιμότητα ήταν 4,9 και 6,6 mS/cm, αντίστοιχα. Η τροφοδοσία με condensate παρουσίαζε διακυμάνσεις στα χαρακτηριστικά επειδή προερχόταν από διαφορετικές παρτίδες οικιακών τροφικών απορριμάτων.

Λειτουργία MKK με απόβλητο περιοδικού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες

Για να εξευγενιστεί η εκροή ενός PABR που τροφοδοτήθηκε με condensate, χρησιμοποιήθηκε η MKK με τα ηλεκτρόδια από μουλίτη (Mullite Cell).

Το condensate χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία για αναερόβια χώνευση σε έναν περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR), με ενεργό όγκο 77 L. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα διατηρήθηκε σε μεσόφιλες (~35°C) συνθήκες, μέσω θερμοσίφωνα. Ο όγκος της αέριας φάσης του PABR ήταν ίσος με 20 L. Ο αντιδραστήρας ήταν κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και οι εξωτερικές σωληνώσεις αποτελούνταν από τμήματα PVC (3/4"), συνδεδεμένα με 12 αυτόματες ηλεκτρικές βάνες, συνδεδεμένες με PLC.

Η εκροή του PABR συλλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε χωρίς καμία προεπεξεργασία στην άνοδο MKK, με ωφέλιμο όγκο 150 mL. Μια εξωτερική αντίσταση (100 Ω) ήταν συνδεδεμένη στην MKK ανά πάσα στιγμή, εκτός από τις περιπτώσεις που πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικά πειράματα. Τα χαρακτηριστικά της εκροής PABR παρουσιάζονται στον Πίνακα 39.

Πίνακας 39 Χαρακτηριστικά εκροής PABR με τροφοδοσία condensate, που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία MKK.

COD (g/L)	pH	Conductivity (mS/cm)	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)
0.36 ± 0.1	7.9 ± 0.1	3 ± 0.7	0.4 ± 0.1	0.2 ± 0.1

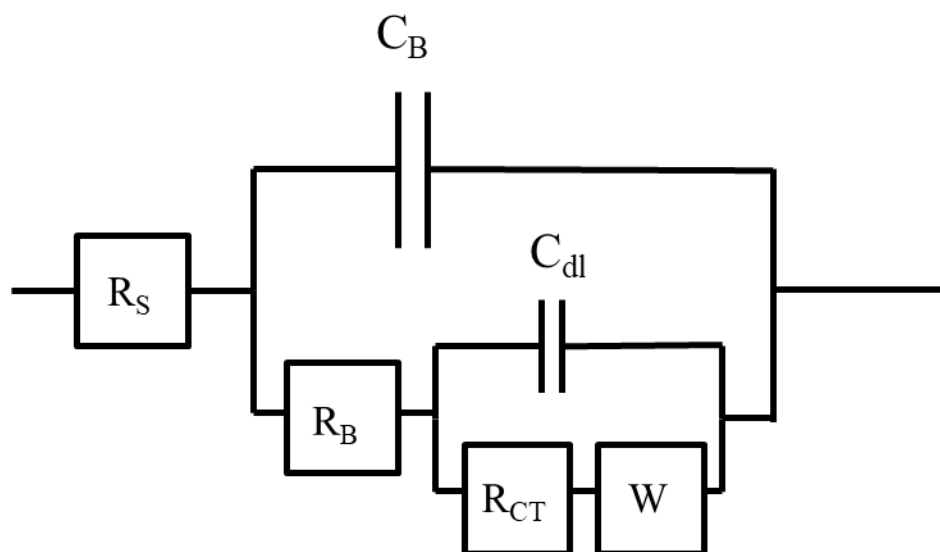
D5.2 Μοντέλο της διεργασίας των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμων

Μοντελοποίηση λειτουργίας MKK

Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης

Οι τιμές των εσωτερικών αντιστάσεων της MKK υπολογίστηκαν μέσω ενός ισοδύναμου κυκλώματος, έπειτα από χρήση του λογισμικού Nona λαμβάνοντας υπόψη ένα μοντέλο ισοδύναμου κυκλώματος. Η προσαρμογή πειραματικών δεδομένων εφαρμόστηκε λαμβάνοντας υπόψη την αντίσταση διαλύματος της κυψέλης (R_S) σε σειρά με δύο παράλληλες συνιστώσες R_B . Ως R_{CT} ορίστηκε η αντίσταση μεταφοράς φορτίου, R_{BF} η αντίσταση βιοφίλμ, Q_{CT} και Q_{BF} η χωρητικότητα μεταφοράς φορτίου και βιοφίλμ αντίστοιχα και το στοιχείο Warburg (W) ως η αντίσταση διάχυσης.

Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 77.



Σχήμα 77 Ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα για προσδιορισμό των εσωτερικών αντιστάσεων μέσω EIS πειραμάτων.

Όπου: το R_S είναι η αντίσταση του διαλύματος, το R_{BF} αντιστοιχεί στην αντίσταση του βιοφίλμ, το R_{CT} αναφέρεται ως αντίσταση μεταφοράς φορτίου που σχετίζεται με τη φύση των λυμάτων, το Q_{BF} απεικονίζει την χωρητικότητα του βιοφίλμ, το Q_{CT} αντιστοιχεί στην χωρητικότητα μεταφοράς μάζας και το W (Warburg στοιχείο) απεικονίζει την αντίσταση διάχυσης. Μαζί τα R_S , R_{BF} και R_{CT} σχηματίζουν την εσωτερική αντίσταση της MKK.

Προσομοίωση λειτουργίας MKK

Σκοπός του μοντέλου αποτελεί αφενός η επιτυχής περιγραφή των διάφορων λειτουργιών και φαινομένων της Μ.Κ.Κ. και αφετέρου η περεταίρω εις βάθος κατανόηση τους. Η κατασκευή του

μοντέλου της Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου πραγματοποιείται με το λογισμικό Comsol Multiphysics® v5.2.

Το συγκεκριμένο μοντέλο υπολογίζει τη μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων σε έναν ηλεκτρολύτη ομοιόμορφης κατανομής καθώς και την αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος στα ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη χρησιμοποιώντας τον νόμο του Ohm και της εξίσωσης διατήρησης φορτίου. Σε αυτή τη περίπτωση λαμβάνεται υπόψιν η υπέρταση ενεργοποίησης της οποίας η εξάρτηση από τη μεταφορά φορτίου μπορεί να περιγραφεί από εξισώσεις όπως η Butler – Volmer ή η εξίσωση Tafel.

Οι βασικές εξισώσεις που λύνονται για την κατανομή του φορτίου και του ρεύματος είναι οι ακόλουθες:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = Q_l \quad (15) \quad \mathbf{i}_l = \sigma_l \nabla \varphi_l \quad (16)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = Q_s \quad (17) \quad \mathbf{i}_s = \sigma_s \nabla \varphi_s \quad (18)$$

Όπου l : ο ηλεκτρολύτης, s : το ηλεκτρόδιο, \mathbf{i} : το τοπικό ηλεκτρικό ρεύμα, Q : όρος παραγωγής ή κατανάλωσης φορτίου, σ : η αγωγιμότητα και φ : το ηλεκτρικό δυναμικό

Για τον ορισμό των επιπλέον φαινομένων του κάθε ηλεκτροδίου υπολογίζεται το συνολικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο και στον ηλεκτρολύτη, μέσω των ακόλουθων εξισώσεων:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_l = i_{total} \quad (19)$$

$$i_{total} = \sum_m i_{loc,m} + i_{dl} \quad (20)$$

όπου \mathbf{n} : το κάθετο μοναδιαίο διάνυσμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

\mathbf{i}_l : το διάνυσμα ρεύματος του ηλεκτρολύτη

i_{total} : το ολικό ρεύμα του ηλεκτροδίου

$i_{loc,m}$: τα τοπικά ρεύματα στο ηλεκτρόδιο

i_{dl} : το ρεύμα της ηλεκτροδιακής διεπιφάνειας (εφόσον αυτή ορίζεται)

Για τον υπολογισμό της υπέρτασης λόγω της αντίδρασης που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση:

$$\eta = \varphi_s - \varphi_l - E_{eq} \quad (21)$$

όπου η : η υπέρταση του ηλεκτροδίου (V)

φ_s : το δυναμικό του ηλεκτροδίου στη διεπιφάνεια με τον ηλεκτρολύτη (V)

φ_l : το δυναμικό του ηλεκτρολύτη στη διεπιφάνεια με το ηλεκτρόδιο (V)

E_{eq} : το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου (V)

Με αυτό το μοντέλο καθίσταται εφικτός ο υπολογισμός του προφίλ συγκέντρωσης μιας αραιής ουσίας διαλυμένης σε ένα διαλύτη. Η μεταφορά των χημικών ειδών υπολογίζεται από τον νόμο διάχυσης του Fick προσαρμόζοντας και τους όρους της συναγωγής (εάν υπάρχει ροή του ρευστού) και της ηλεκτρομεταφοράς (ροή ιόντων λόγω ηλεκτρικού δυναμικού) εφόσον αυτά βρίσκονται εντός ηλεκτροστατικού πεδίου. Στη περίπτωση που μελετάται, γίνεται η παραδοχή ότι κανένας από τους δύο όρους της συναγωγής και της ηλεκτρομεταφοράς δεν λαμβάνει χώρα και έτσι η μαθηματική έκφραση της σχέσης αυτής ορίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) = R_i \quad (22)$$

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i \quad (23)$$

Όπου c_i : η συγκέντρωση του i συστατικού, D_i : ο συντελεστής διάχυσης του i , R_i : ο όρος παραγωγής ή κατανάλωσης του i και \mathbf{N}_i : η ροή του i σε ορισμένη επιφάνεια

Ο υπολογισμός του όρου R_i γίνεται μέσω του νόμου του Faraday:

$$R_i = \frac{v_i i_{loc}}{nF} \quad (24)$$

όπου v_i : ο στοιχειομετρικός συντελεστής της αντίδρασης ανόδου

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση

Για την έκφραση της κινητικής της αντίδρασης στην άνοδο και στην κάθοδο χρησιμοποιείται η εξίσωση Monod – Butler – Volmer στην οποία, για την περίπτωση της ανόδου, έχει προσαρμοστεί στον ειδικό ρυθμό αντίδρασης η συγκέντρωση της βιομάζας. Η έκφραση του ρυθμού και των δύο αντιδράσεων παίρνει τη μορφή:

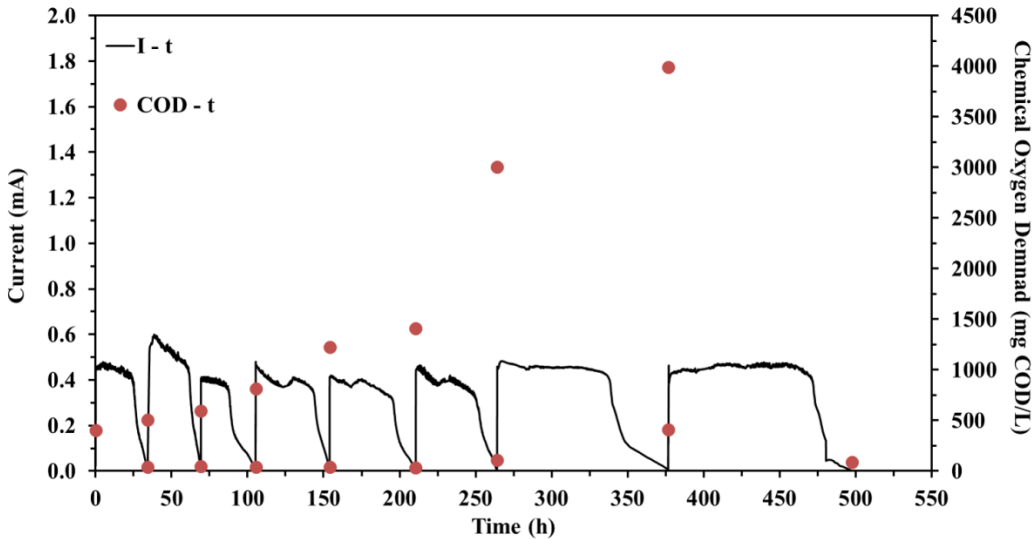
$$R_i = k_i \exp\left(\frac{aF}{RT} \eta_a\right) \frac{C_i}{K_{ci} + C_i} \quad (25)$$

Όπου: R_i είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του υποστρώματος / ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου, k_i είναι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός αντίδρασης, a συντελεστής μεταφοράς φορτίου, F η σταθερά Faraday, η η υπέρταση, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία, C_i η συγκέντρωση του υποστρώματος / δέκτη ηλεκτρονίων, K_{ci} η σταθερά κορεσμού.

Λειτουργία MKK με απόβλητο condensate, αραιωμένο σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας

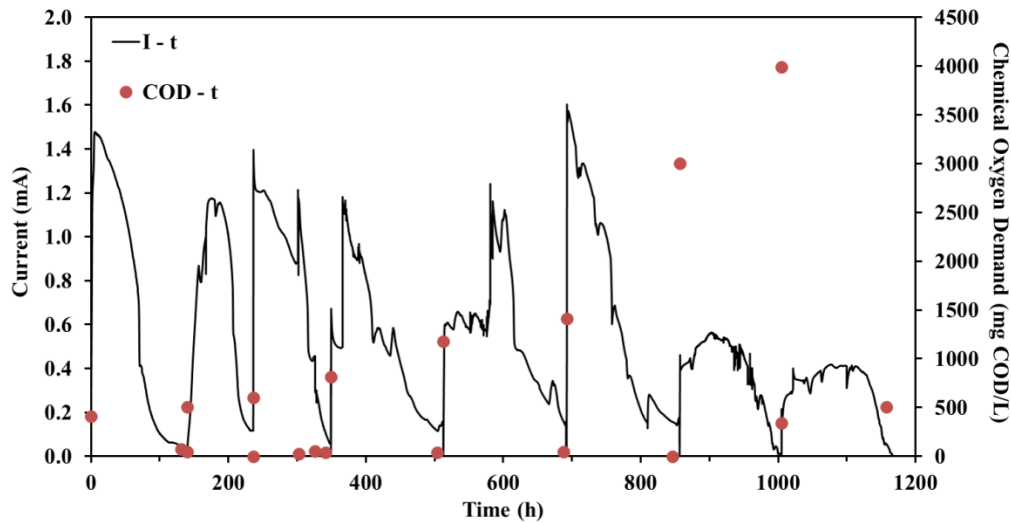
Αποτελέσματα λειτουργίας MKK

Εξετάστηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις condensate από 400 mg COD/L έως 4000 mg COD/L. Η τιμή του ρεύματος και η συγκέντρωση COD σε σχέση με το χρόνο για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις condensate για τις MKK Gore-Tex Cell και Mullite Cell, φαίνονται στο Σχήμα 78 και 79 αντίστοιχα.



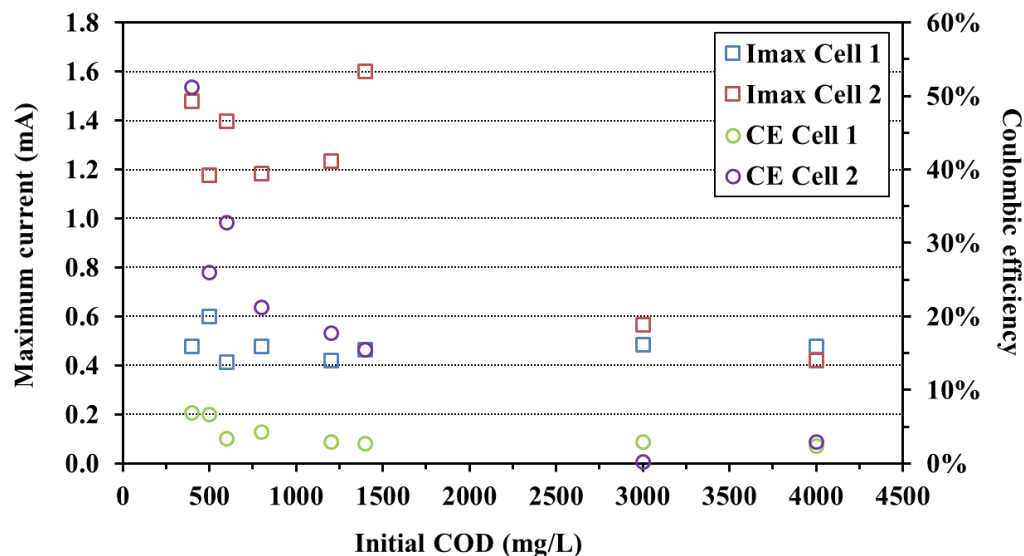
Σχήμα 78 Έξοδος ρεύματος (αριστερά) και συγκέντρωση COD (δεξιά) σε σχέση με το χρόνο λειτουργίας της MKK Gore-Tex.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 78 και 79, η απομάκρυνση COD ήταν υψηλή για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις (>86%). Στην περίπτωση της MKK Gore-Tex, η μέγιστη έξοδος ρεύματος (I_{max}) για όλους τους κύκλους ήταν περίπου 0,5 mA εκτός από την περίπτωση των 500 mg COD/L όπου η μέγιστη έξοδος ρεύματος ήταν υψηλότερη (0,6 mA) Σχήμα 78. Αν και η απομάκρυνση COD και η έξοδος ρεύματος παρέμειναν σχετικά σταθερά αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση συμπυκνώματος, η διάρκεια των κύκλων, η CE και η απόδοση επηρεάστηκαν από το αρχικό οργανικό φορτίο. Η διάρκεια των κύκλων αυξήθηκε καθώς αυξανόταν η αρχική συγκέντρωση συμπυκνώματος (Σχήμα 78 και 79). Μια παρόμοια παρατήρηση έγινε από (Stamatelatos et al., 2011), αυξάνοντας το αρχικό COD σε μια MKK δύο θαλάμων. Η E_{yield} για όλους τους κύκλους, όπως υπολογίζεται από την Εξ.14 παρουσιάζεται αναλυτικά Πίνακας 40 και οι CE όπως υπολογίζονται από την Εξ. 13 παρουσιάζονται στο Σχήμα 80. Συγκεκριμένα, η διάρκεια κάθε κύκλου αυξήθηκε από 34 ώρες σε 121 ώρες, καθώς η αρχική συγκέντρωση condensate αυξήθηκε από 400 mg COD/L σε 4000 mg COD/L. Αντίθετα, η CE και η τιμή του ρεύματος μειώθηκαν κατά 67% και 60% αντίστοιχα όταν η αρχική συγκέντρωση condensate αυξήθηκε σταδιακά από 400 mg COD/L σε 4000 mg COD/L, (σχήμα 80). Συγκεκριμένα, το μέγιστο CE (4,3%) λήφθηκε στα 400 mg COD/L, υποδεικνύοντας ότι το κελί Gore-Tex λειτουργούσε καλύτερα σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις condensate. Ομοίως, η μέγιστη E_{yield} επιτεύχθηκε στα 400 και 500 mg COD/L και ήταν ίση με 1,25 και 1,54 mJ/g COD/L, αντίστοιχα (Πίνακας και **Error! Reference source not found.**). Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στη μείωση του pH και της αγωγιμότητας του ανολύτη καθώς αυξήθηκαν οι αρχικές συγκεντρώσεις του condensate (400 mg COD/L: pH 6,7, 5,9 mS/cm σε 4000 mg COD/L: pH 4,8, 3,8 mS/cm Πίνακας). Είναι γνωστό ότι τα ηλεκτρογονικά βακτήρια αποδίδουν καλύτερα σε περιβάλλον κοντά σε ουδέτερο pH (Behera et al., 2010) ενώ οι χαμηλές τιμές αγωγιμότητας περιορίζουν επίσης την απόδοση των κυττάρων (Feng et al., 2008). Επιπρόσθετα, αν και επιτεύχθηκαν σχετικά χαμηλές τιμές CE, επιτεύχθηκε υψηλή αποτελεσματικότητα αφαίρεσης COD υποδεικνύοντας ότι οι ανταγωνιστικοί μικροοργανισμοί καταλάμβαναν μεγάλο μέρος του οργανικού υλικού (Logan 2008).



Σχήμα 79 Τιμή ρεύματος (αριστερά) και συγκέντρωση COD (δεξιά) σε σχέση με το χρόνο της MKK Mullite.

Στην περίπτωση του κελιού Mullite, οι μέγιστες τιμές ρεύματος που επιτεύχθηκαν ήταν 2 έως 3 φορές υψηλότερες σε σύγκριση με το κελί Gore-Tex. Συγκεκριμένα, το I_{max} κυμαινόταν μεταξύ 1,2 και 1,6 mA για τις αρχικές συγκεντρώσεις condensate 400 έως 1400 mg COD/L, ενώ το I_{max} ήταν 0,6 mA και 0,4 mA για τις αρχικές συγκεντρώσεις 3000 και 4000 mg COD/L, αντίστοιχα (Σχήμα 80). Επιπλέον, η διάρκεια κάθε κύκλου ήταν περίπου 3 έως 4 φορές μεγαλύτερη από τους αντίστοιχους κύκλους του κελιού Gore-Tex, εκτός από την περίπτωση των υψηλότερων αρχικών συγκεντρώσεων condensate (3000 και 4000 mg COD/L), όπου παρόμοιες διάρκειες κύκλου παρατηρήθηκαν και για τα δύο κελιά (Πίνακας). Η διάρκεια των κύκλων κυμαινόταν μεταξύ 96 ωρών και 179 ωρών και αντίθετα με το Gore-Tex cell, η διάρκεια κάθε κύκλου δεν αυξήθηκε με την αρχική αύξηση της συγκέντρωσης COD. Ομοίως με το κελί Gore-Tex, το CE και το E_{yield} (υπολογισμένα από την Εξ. 13 και την Εξ. 14) μειώθηκαν κατά 96% και 98% όταν η αρχική συγκέντρωση συμπυκνώματος αυξήθηκε σταδιακά από 400 mg COD/L σε 4000 mg COD/L αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, το μέγιστο CE (51%) ελήφθη στα 400 mg COD/L. Ομοίως, η E_{yield} επιτεύχθηκε στα 400 mg COD/L και ήταν 26,5 mJ/g COD/L. Αν και τα δύο κελιά πέτυχαν υψηλές τιμές αφαίρεσης COD, είναι σαφές και στις δύο περιπτώσεις ότι η μείωση του pH και της αγωγιμότητας του ανολύτη με την αρχική αύξηση της συγκέντρωσης condensate επιδεινώνει την απόδοση του κελιά. Επιπλέον, η απόδοση των κυψελών όσον αφορά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι πιο αποτελεσματική χρησιμοποιώντας τον διαχωριστή mullite αντί του υφάσματος Gore-Tex.



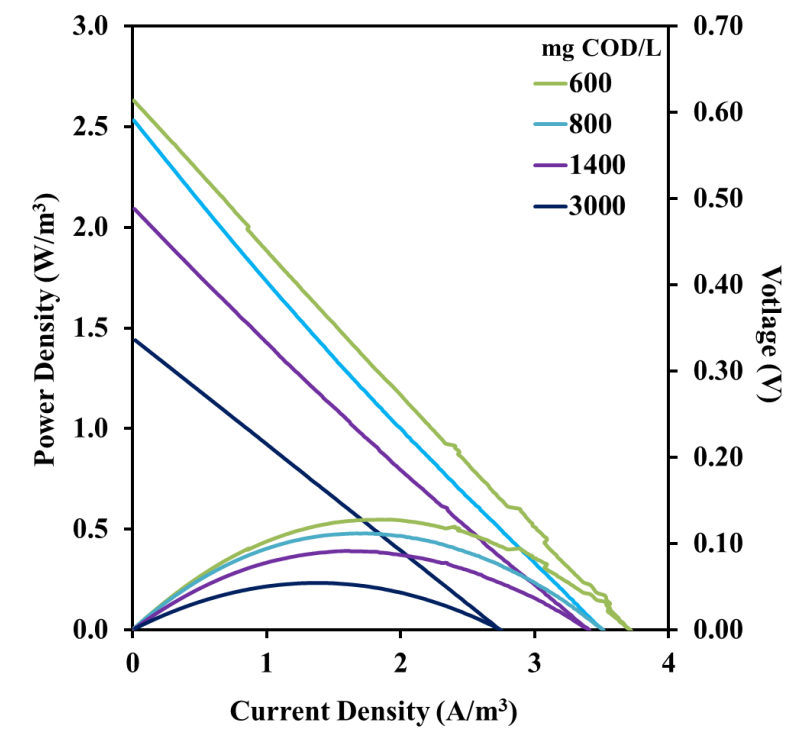
Σχήμα 80 Μέγιστο ρεύμα (αριστερά) και CE (δεξιά) έναντι των αρχικών συγκεντρώσεων COD του συμπυκνώματος που τροφοδοτείται στις δύο κυψέλες.

Πίνακας 40 Αποτελέσματα λειτουργίας MKK (μέγιστη έξοδος ρεύματος, διάρκεια κύκλου, απόδοση αφαίρεσης COD, CE και ηλεκτρική απόδοση) επιτεύχθηκαν για το Κελί Gore-Tex και το Κελί Mullite σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις condensate.

Αρχική συγκέντρωση condensate (mg COD/L)	Δt Κύκλου (h)		Απομάκρυνση COD		E_{yield} (mJ/g COD/L)	
	Gore-Tex	Mullite	Gore-Tex	Mullite	Gore-Tex	Mullite
400	34	140	90%	89%	1.31	25.9
500	35	96	91%	99%	1.51	12.2
600	36	113	93%	93%	0.53	15.3
800	49	164	95%	95%	0.77	6.8
1200	57	179	97%	96%	0.51	5.8
1400	54	164	92%	99%	0.46	7.9
3000	113	148	86%	89%	0.53	0.9
4000	121	152	98%	87%	0.50	0.5

Αποτελέσματα πειραμάτων LSV

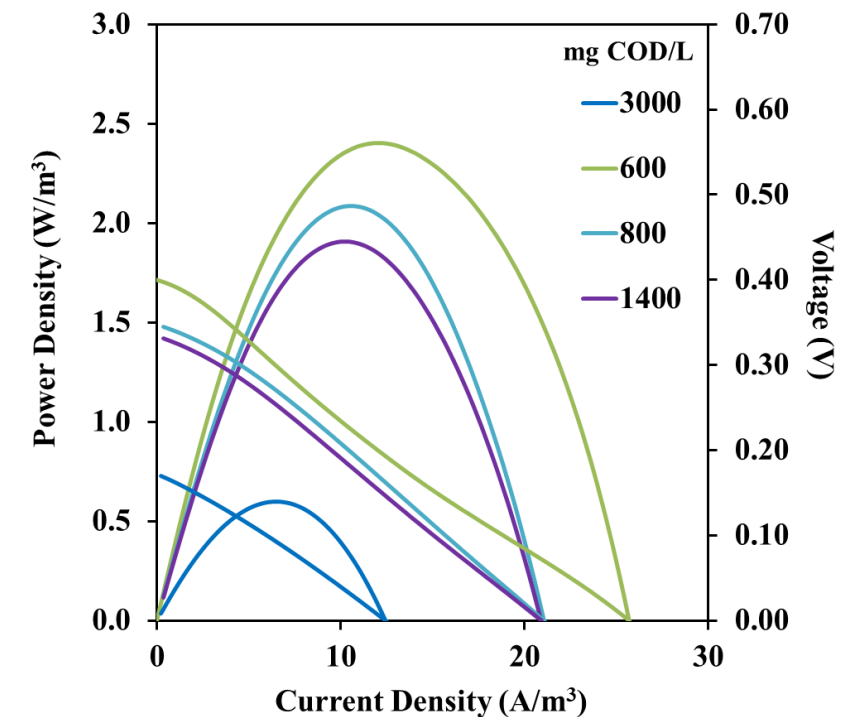
Διεξήχθησαν πειράματα γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης (LSV) προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της συγκέντρωσης condensate στην απόδοση ισχύος των MKK. Λήφθηκαν καμπύλες πόλωσης για αρχικές συγκεντρώσεις 600, 800, 1400 και 3000 mg COD/L. Στα παρακάτω Σχήματα 81 και 82 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων LSV, την τάση και την πυκνότητα ισχύος έναντι της πυκνότητας ρεύματος για την κυψέλη Gore-Tex και Mullite, αντίστοιχα.



Σχήμα 81 Ογκομετρική πυκνότητα ισχύος (αριστερά) έναντι ογκομετρικής πυκνότητας ρεύματος (κάτω) έναντι τάσης (δεξιά) όπως εξήχθη από το πείραμα LSV στο κελί Gore-Tex, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις condensate στην τροφοδοσία.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 81, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (P_{max} 0,55 W/m³) επιτεύχθηκε στα 600 mg COD/L. Επιπλέον, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης condensate οδήγησε σε σταδιακή μείωση των τιμών P_{max} (600 mg COD/L: 0,55 W/ m³, 800 mg COD/L: 0,48 W/ m³, 1400 mg COD/L: 0,4 W/ m³, 3000 mg COD/L: 0,23 W/ m³). Η χαμηλότερη μέγιστη ισχύς εξόδου (Σχήματος 81) επιτεύχθηκε στα 3000 mg COD/L. Με βάσει τις γραμμές πυκνότητας τάσης έναντι ρεύματος (**Error! Reference source not found.**), σε όλες τις περιπτώσεις, οι ωμικές απώλειες κυριαρχούσαν στο κελί Gore-Tex. Η κλίση των γραμμών τάσης ως προς την πυκνότητα ρεύματος υποδεικνύει τις εσωτερικές αντιστάσεις, οι οποίες είναι μεγαλύτερες όσο πιο απότομη είναι η κλίση. Οι εσωτερικές αντιστάσεις της κυψέλης Gore-Tex που

υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο κορυφής πυκνότητας ισχύος αυξήθηκαν επίσης με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης condensate (600 mg COD/L: 848 Ω, 800 mg COD/L: 956, 1400 mg COD/L: 1016 Ω, 3000 mg COD/L: 1365 Ω).

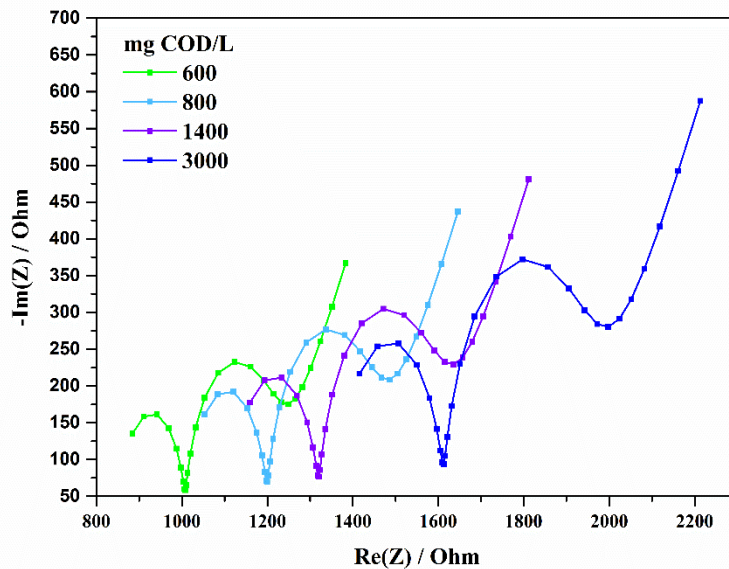


Σχήμα 82 Ογκομετρική πυκνότητα ισχύος (αριστερά) έναντι ογκομετρικής πυκνότητας ρεύματος (κάτω) έναντι τάσης (δεξιά) όπως εξήχθη από το πείραμα LSV στο κελί Mullite, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις condensate στην τροφοδοσία.

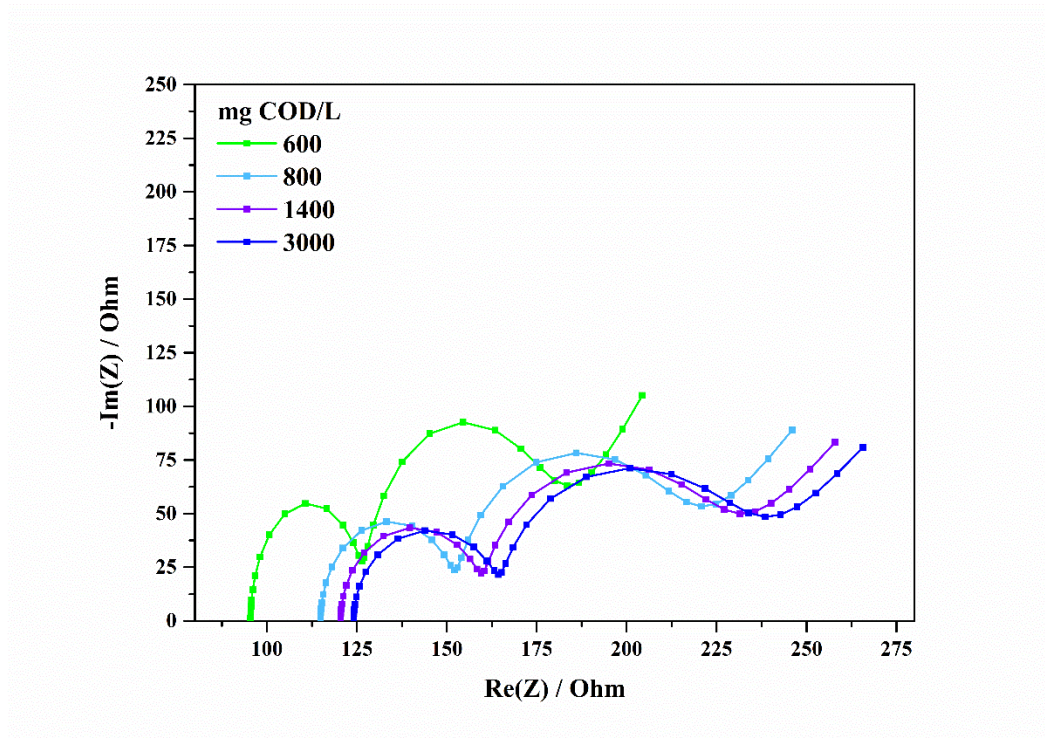
Η υψηλότερη μέγιστη ισχύς εξόδου ($2,4 \text{ W/ m}^3$) για την κυψελίδα Mullite, επιτεύχθηκε στα 600 mg COD/L. Επιπλέον, η χαμηλότερη πυκνότητα ισχύος ($0,6 \text{ W/ m}^3$) ελήφθη για την αρχική συγκέντρωση 3000 mg COD/L. Για 800 mg COD/L και 1400 mg COD/L, οι αντίστοιχες μέγιστες πυκνότητες ισχύος που μετρήθηκαν ήταν $2,1 \text{ W/ m}^3$ και $1,9 \text{ W/ m}^3$, αντίστοιχα. Ομοίως, με το κελί Gore-Tex, ωμικές απώλειες παρουσιάστηκαν σε όλες τις περιπτώσεις για το κελί Mullite. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο κορυφής πυκνότητας ισχύος, υπολογίστηκαν οι εσωτερικές αντιστάσεις για τις αντίστοιχες αρχικές συγκεντρώσεις condensate (600 mg COD/L: 91 Ω, 800 mg COD/L: 110 Ω, 1400 mg COD/L: 113 Ω, 3000 mg COD/L: 115 Ω). Οι εσωτερικές αντιστάσεις του κελιού Mullite παρουσίασαν παρόμοιο μοτίβο όπως για το κελί Gore-Tex. Συγκεκριμένα, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του condensate αυξήθηκαν οι εσωτερικές αντιστάσεις ενώ μειώθηκε η μέγιστη ισχύς. Συνολικά, όσον αφορά την απόδοση ισχύος, η MKK Mullite ξεπέρασε τις επιδόσεις της MKK Gore-Tex, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα του κεραμικού υλικού να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως διαχωριστής. Σε όλες τις περιπτώσεις, σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις condensate (600 mg COD/L) η μέγιστη ισχύς εξόδου ήταν υψηλή σε σύγκριση με τις τιμές μέγιστης ισχύος εξόδου που λήφθηκαν σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις condensate (800 – 3000 mg COD/L). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί προηγουμένως στο (Cheng et al., 2011) αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του condensate η μέγιστη ισχύς εξόδου δεν παρουσίασε αύξηση πέραν μιας ορισμένης τιμής.

Αποτελέσματα πειραμάτων EIS

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα LSV έδειξαν ότι αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση condensate η εσωτερική αντίσταση των κυψελίδων αυξήθηκε επίσης. Προκειμένου να καθοριστεί η συμβολή των διαφορετικών αντιστάσεων στη συνολική εσωτερική αντίσταση, πραγματοποιήθηκε ένας λεπτομερής ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός χρησιμοποιώντας μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS). Το Σχήμα 83 και 84 παρουσιάζουν τα διαγράμματα Nyquist του κελιού Gore-Tex και Mullite, αντίστοιχα. Και στα δύο σχήματα, παρουσιάζονται δύο διακριτά τόξα ακολουθούμενα από ένα στοιχείο Warburg. Το πρώτο τόξο συνδυάζεται με την αντίσταση του βιοφίλμ (R_{BF}), ενώ το δεύτερο τόξο αποδίδεται στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{CT}) όπως εξηγείται από το [9], για MKK ενός θαλάμου. Το R_s υπολογίζεται από την τομή της αριστερής πλευράς του πρώτου τόξου με τον άξονα x των διαγραμμάτων Nyquist.



Σχήμα 83 Διαγράμματα Nyquist της κυψελίδας Gore-Tex για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις condensate (600 – 3000 mg COD/L).



Σχήμα 84 Διαγράμματα Nyquist της κυψελίδας Mullite για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις condensate (600 – 3000 mg COD/L).

Εφαρμόζοντας το μοντέλο προσαρμογής που περιγράφηκε σε προηγούμενες δημοσιεύσεις (Tremouli et al., 2019, 2021), υπολογίζονται οι εσωτερικές αντιστάσεις από κάθε πείραμα EIS και παρουσιάζονται στον Πίνακα 40 και στον Πίνακα 41 για τα κελιά Gore-Tex και Mullite, αντίστοιχα.

Πίνακας 41 Εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας Gore-Tex υπολογισμένες από τα δεδομένα EIS πειραμάτων για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις condensate.

Fitted Parameters	mg COD/L			
	600	800	1400	3000
R_s (Ω)	330	488	551	741
R_{BF} (Ω)	349	347	354	349
R_{CT} (Ω)	119	150	173	293
R_{int} (Ω)	798	985	1078	1383

Πίνακας 42 Εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας Mullite υπολογισμένες από τα δεδομένα EIS πειραμάτων για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις condensate.

Fitted Parameters	mg COD/L			
	600	800	1400	3000
R_s (Ω)	19	24	27	30
R_{BF} (Ω)	31	33	35	34
R_{CT} (Ω)	45	49	52	56
R_{int} (Ω)	95	106	114	120

Όπως φαίνεται από τους πίνακες 40 και 41, αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση condensate η συνολική εσωτερική αντίσταση (R_{in}) αυξάνεται και για τα δύο κελιά. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με την προηγούμενη παρατήρηση ότι η μείωση του pH και της αγωγιμότητας του ανολύτη που συμβαίνει με την αρχική αύξηση της συγκέντρωσης του condensate επιδεινώνει την απόδοση των κελιών. Αυτό αντανακλάται στην αύξηση της αντίστασης διαλύματος (R_s) και της αντίστασης μεταφοράς φορτίου (R_{CT}) για το κελί Gore-Tex και Mullite, αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, η αντίσταση βιοφίλμ (R_{BF}) είναι πρακτικά σταθερή, γεγονός που υποδηλώνει μια καλά καθιερωμένη διαδικασία εγκλιματισμού στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Ειδικότερα, στην περίπτωση του κελιού Gore-Tex, τα R_s και η R_{CT} ήταν 2,5 φορές υψηλότερα (αύξηση R_s : 125%, αύξηση R_{CT} : 146%) με την αρχική αύξηση του condensate από 600 σε 3000 mg COD/L ενώ η R_{BF} ήταν στην περιοχή από 347 έως 354 Ω . Επιπλέον, στην περίπτωση του κελιού Mullite, το R_s και το R_{CT} αυξήθηκαν κατά 59% με αρχική αύξηση του condensate από 600 σε 3000 mg COD/L, ενώ το R_{BF} ήταν στην περιοχή από 31 έως 34 Ω .

Επιπλέον, παρατηρείται ότι το κελί Mullite έχει σημαντικά χαμηλότερες τιμές R_s , R_{BF} και R_{CT} σε σύγκριση με το κελί Gore-Tex. Αυτό το αποτέλεσμα συσχετίζεται με τη φύση του καθοδικού ηλεκτροδίου αφού όλες οι άλλες παράμετροι διατηρήθηκαν ίδιες. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του κελιού Mullite, το καθοδικό ηλεκτρόδιο εκμεταλλεύεται το πορώδες του μουλίτη ως το μέσο ανταλλαγής στο οποίο ο ανολύτης εγγέεται και φτάνει στην πυκνή περιοχή της καταλυτικής πάστας. Η όλη αντίδραση ενισχύεται μέσω της σημαντικά μεγαλύτερης περιοχής του ηλεκτροδίου (εσωτερική περιοχή του σωλήνα) και η αναγωγή του οξυγόνου ευνοείται περισσότερο σε αυτό το ηλεκτρόδιο σε σύγκριση με το κελί Gore-Tex. Έτσι, η χαμηλότερη απόδοση της κυψέλης Gore-Tex αποδίδεται στους διάτρητους σωλήνες Plexiglas, οι οποίοι αναστέλλουν την πλήρη επαφή του ανοδικού διαλύματος, σε αντίθεση με τους σωλήνες mullite. Υπό αυτό το σκεπτικό, όλες οι τιμές των αντιστάσεων είναι χαμηλότερες στο κελί Mullite.

Συγκεκριμένα, η R_{CT} συσχετίζεται με τη συνολική κινητικότητα των ηλεκτρονίων και την ενισχυμένη επιφάνεια του καθοδικού καταλύτη (Wei et al., 2013, Sekar et al., 2013, Martin et al., 2013, Uria et al., 2017) και στην περίπτωση των ηλεκτροδίων Gore-Tex, η απόφραξη ισχύος του καθοδικού ηλεκτροδίου είναι περιοριστικός παράγοντας. Επιπλέον, το μικρότερο R_{BF} του κελιού Mullite αποδίδεται επίσης στην ενισχυμένη επιφάνεια του καθοδικού καταλύτη που πιθανώς είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό περισσότερων ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, καθώς οι μικροοργανισμοί αναπτύχθηκαν σε καλύτερο περιβάλλον. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης του condensate προκάλεσε πτώση της αγωγιμότητας του διαλύματος (Πίνακας 38). Η μετρούμενη αντίσταση του

διαλύματος, Rs, (Πίνακας και Πίνακας) ήταν σύμφωνη με αυτό το αποτέλεσμα, καθώς αυξήθηκε παράλληλα με την συγκέντρωση του condensate. Καθώς η αρχική συγκέντρωση condensate αυξήθηκε στην τροφοδοσία των MKK, το pH και η αγωγιμότητα μειώθηκαν. Η μείωση της αγωγιμότητας οδήγησε σε αύξηση της αντίστασης του διαλύματος, αναστέλλοντας την απόδοση των MKK. Η βελτίωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης των MKK, με την αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν (Santoro et al., 2018) Επιπλέον, η μείωση του pH επηρέασε τους μικροοργανισμούς που λειτουργούν καλύτερα σε σχεδόν ουδέτερο pH (~ 6,5 - 7) (Jadhav et al., 2009). Τα πειράματα LSV και EIS επικύρωσαν την παρατήρηση σχετικά με την απόδοση των MKK. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης condensate οδήγησε σε υψηλότερο αρχικό COD στην τροφοδοσία, το οποίο στην περίπτωση της MKK Gore-Tex είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερους κύκλους λειτουργίας. Στην περίπτωση της MKK Mullite, δεν παρατηρήθηκε τέτοια αύξηση στη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας, γεγονός που οφείλεται στην καλύτερη απόδοση της MKK Mullite, λόγω της χρήσης ηλεκτροδίων από μουλίτη.

Συμπεράσματα

Αξιολογήθηκε η λειτουργία δύο MKK ενός θαλάμου, χρησιμοποιώντας διαφορετικά ηλεκτρόδια καθόδου (Gore-Tex, mullite), λειτουργώντας με διαφορετικές συγκεντρώσεις condensate (400 – 4000 mg COD/L). Η εργασία έδειξε ότι το condensate καταναλώθηκε με επιτυχία σε όλες τις περιπτώσεις (αποτελεσματικότητα αφαίρεσης COD >86%). Ωστόσο, οι υψηλότερες τιμές της μέγιστης ισχύος και της μέγιστης τιμής ρεύματος λήφθηκαν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις με την MKK Mullite να υπερέχει της MKK Gore-Tex. Συγκεκριμένα, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος μετρήθηκε στα 600 mg COD/L αρχική συγκέντρωση condensate (Κυψέλη 1: 0,55 W/ m³, Κυψέλη 2: 2,4 W/ m³) ενώ η μέγιστη E_{yield} επιτεύχθηκε στα 400 mg COD/L για το κελί Mullite (25,9 mJ/g COD/L) και στα 500 mg COD/L (1,51 mJ/g COD/L) για το κελί Gore-Tex. Επιπλέον, η υψηλότερη έξοδος ρεύματος ήταν 1,6 mA και 0,6 mA, για το Mullite και το Gore-Tex κελί, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το ηλεκτρόδιο καθόδου από μουλίτη εκμεταλλεύεται το πορώδες στο οποίο ο ανολύτης εγχύεται και φτάνει στην περιοχή της καταλυτικής πάστας, ενώ ο διάτρητος σωλήνας Plexiglas βρέθηκε να δυσχεραίνει αυτήν την επαφή. Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι αν και η μείωση του pH και της αγωγιμότητας του ανολύτη που συμβαίνει με την αρχική αύξηση της συγκέντρωσης του condensate, περιορίζει την ηλεκτρική απόδοση των κυττάρων, το condensate επεξεργάζεται με επιτυχία σε όλες τις περιπτώσεις. Οι τιμές Rin, που προέρχονται από πειράματα EIS επιβεβαιώνουν τα παραπάνω αποτελέσματα.

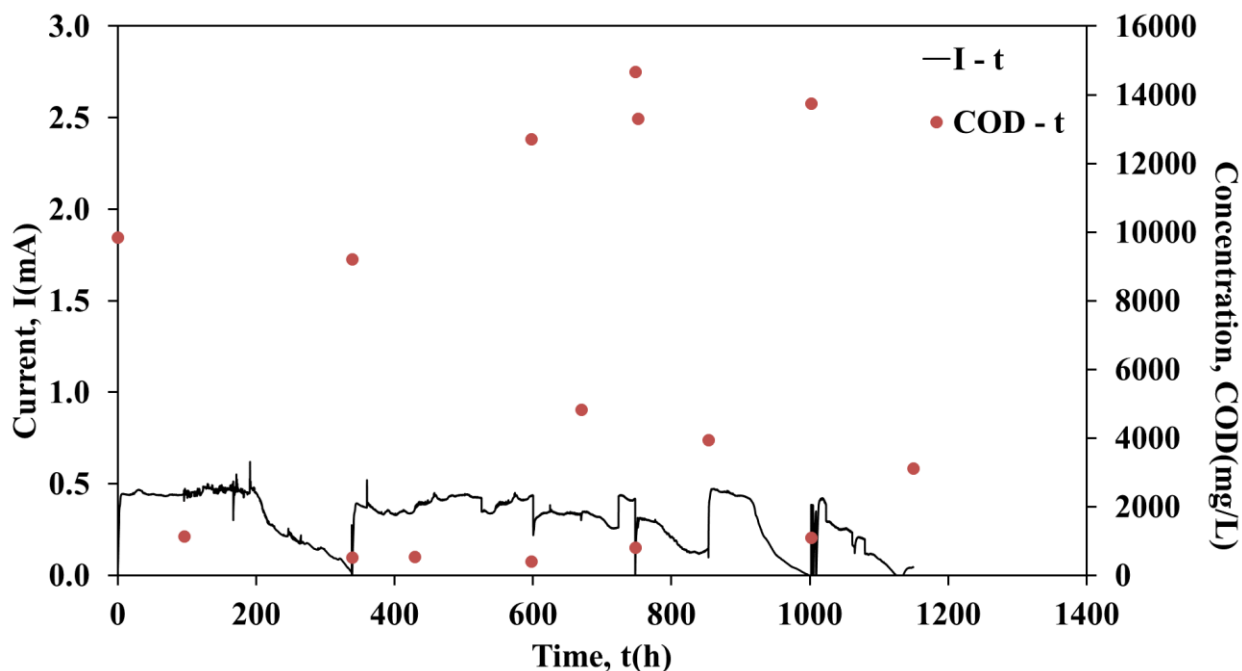
Λειτουργία MKK με απόβλητο condensate

Αποτελέσματα λειτουργίας MKK Gore-Tex

Η διάρκεια της περιόδου εγκλιματισμού του κελιού Gore-Tex ήταν 660 ώρες. Για να θεωρηθεί ο εγκλιματισμός ολοκληρωμένος, έπρεπε να υπάρχουν επαναλαμβανόμενες κορυφές ρεύματος και υψηλή απομάκρυνση COD, που συνεπάγεται την ανάπτυξη του ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ. Η μέγιστη έξοδος ρεύματος για τους κύκλους εγκλιματισμού ήταν 0,5 mA.

Τα αποτελέσματα της λειτουργίας των δυο MKK με ακατέργαστο condensate παρουσιάζονται στο Σχήμα 85. Πραγματοποιήθηκαν πέντε κύκλοι λειτουργίας. Τα αναλυτικά αποτελέσματα κάθε κύκλου

παρουσιάζονται στον Πίνακα 43. Η τιμή του ρεύματος ήταν συγκρίσιμη με το μέγιστο ρεύμα που επιτεύχθηκε κατά τον εγκλιματισμό, περίπου 0,5 mA. Ωστόσο, η μέγιστη τιμή ρεύματος μειώθηκε με την πάροδο του χρόνου, 1ος κύκλος 0,62 mA και 4ος κύκλος 0,42 mA.



Σχήμα 85 Έξοδος ρεύματος (αριστερά) και συγκέντρωση COD (δεξιά) σε σχέση με το χρόνο λειτουργίας της Gore-Tex κυψελίδας.

Πίνακας 43 Μετρήσεις και υπολογισμοί της λειτουργίας με condensate της Gore-Tex κυψελίδας.

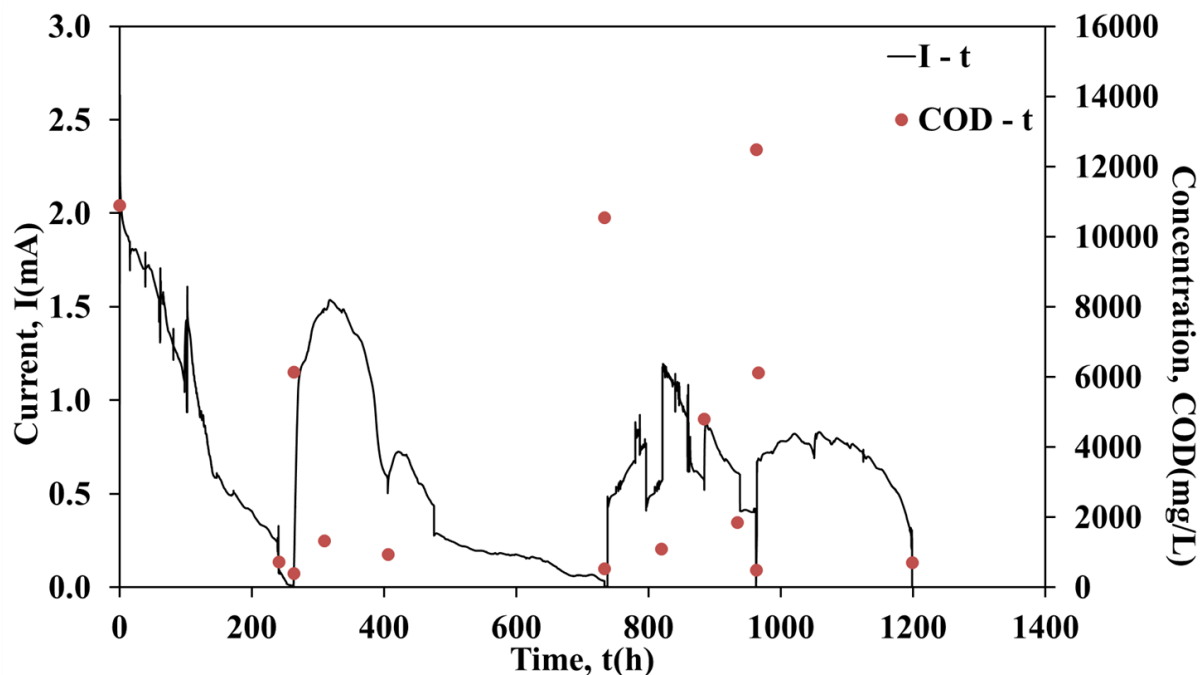
Αριθμός κύκλου	Αρχικό COD (g/L)	Αρχικό pH	I_{max} (mA)	Απομάκρυνση COD (%)
1 st	9.9	5.9	0.62	95%
2 nd	9.2	4.0	0.52	96%
3 rd	12.7	4.9	0.44	94%
4 th	14.7	3.8	0.47	92%
5 th	13.8	4.3	0.42	77%

Το κελί Gore-Tex πέτυχε υψηλή αφαίρεση COD (>92%) και στους πέντε κύκλους, αλλά παρατηρήθηκε μείωση στον τελευταίο κύκλο (77%). Τα χαρακτηριστικά εισόδου όσον αφορά το COD και το pH έχουν πιθανώς επηρεάσει την απόδοση του κυττάρου, καθώς το COD εισόδου αυξάνεται και το pH μειώνεται

κατά τη διάρκεια των κύκλων. Η μέγιστη έξοδος ρεύματος (0,62 mA) επιτεύχθηκε στον πρώτο κύκλο, όπου μετρήθηκαν τόσο το χαμηλό COD εισόδου (9,9 mg/L) όσο και το υψηλότερο pH (5,9). Οι CE που υπολογίστηκαν για τους πέντε κύκλους ήταν χαμηλές, περίπου 2%.

Αποτελέσματα λειτουργίας MKK Mullite

Η διάρκεια του εγκλιματισμού του κελιού Mullite ήταν 2010 ώρες. Η μέγιστη ισχύς ρεύματος για τους κύκλους εγκλιματισμού ήταν 2,28 mA.



Σχήμα 86 Έξοδος ρεύματος και συγκέντρωση COD σε σχέση με το χρόνο κατά τη λειτουργία «ακατέργαστου» συμπυκνώματος της κυψελίδας mullite.

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κύκλοι, τα αναλυτικά αποτελέσματα κάθε κύκλου παρουσιάζονται στον Πίνακα 44. Συγκεκριμένα, η μέγιστη απόδοση ρεύματος που επιτεύχθηκε ήταν 2,02 mA, παρόμοια με τη μέγιστη έξοδο ρεύματος εγκλιματισμού (2,28 mA). Ωστόσο, η μέγιστη ισχύς ρεύματος μειώθηκε με την πάροδο του χρόνου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 86 και στον Πίνακα 44 (παραγωγή ρεύματος για τον 1ο κύκλο 2,02 mA και 0,83 mA για τον 4ο κύκλο, αντίστοιχα). Όπως φαίνεται από το Σχήμα 86, κατά τον 3ο κύκλο η έξοδος ρεύματος της κυψελίδας Mullite παρουσίαζε διακυμάνσεις που αποδίδονται σε προβλήματα ηλεκτρικής σύνδεσης.

Πίνακας 44 Μετρήσεις και υπολογισμοί των αποτελεσμάτων λειτουργίας της κυψελίδας Mullite.

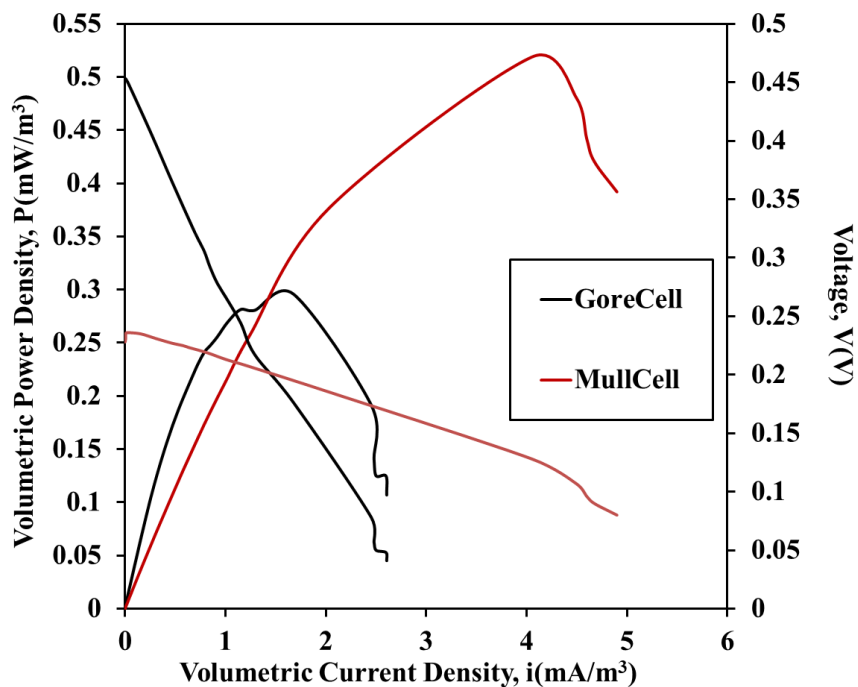
Αριθμός κύκλου	Αρχικό COD (g/L)	Αρχικό pH	I_{\max} (mA)	Απομάκρυνση COD (%)
1 st	10.9	5.9	2.02	96%
2 nd	6.2	6.1	1.54	91%
3 rd	10.5	4.8	1.26	95%
4 th	12.5	3.8	0.83	94%

Η αφαίρεση COD (>91%) ήταν υψηλή για το κελί Mullite. Η μέγιστη τιμή ρεύματος επηρεάζεται από το χαμηλό pH και το υψηλό COD του “raw” condensate ενώ παρατηρείται πτώση στη μέγιστη τιμή του κατά τη διάρκεια του χρόνου (2,02 mA 1ος κύκλος, 1,54 mA 2ος κύκλος, 1,26 mA 3ος κύκλος και 0,83 mA 4ος κύκλος). Οι CE που υπολογίστηκαν για τους τέσσερις κύκλους κυμαίνονταν μεταξύ 4% - 9%.

Τα VFAs καταναλώθηκαν σχεδόν πλήρως από τους μικροοργανισμούς, οδηγώντας σε αύξηση του pH και στα δύο κελιά στο τέλος κάθε κύκλου (π.χ. είσοδος κελιού Gore-Tex 1ου κύκλου pH=5,9, pH εξόδου=7,13, είσοδος κελιού Mullite 4ου κύκλου pH 3,8, pH εξόδου=4,36).

Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών πειραμάτων

Η μέγιστη ισχύς εξόδου επιτεύχθηκε από την κυψελίδα Gore-Tex, $P_{\max} = 0,52 \text{ mW/m}^3$, ενώ η κυψελίδα Mullite πέτυχε $P_{\max} = 0,3 \text{ mW/m}^3$. Οι OCV (τάσεις ανοιχτού κυκλώματος) που λήφθηκαν ήταν 0,23 V και 0,45 V για τις MKK Gore-Tex και Mullite, αντίστοιχα. Οι καμπύλες πυκνότητας τάσης έναντι ογκομετρικής πυκνότητας ρεύματος υποδεικνύουν ότι, και στις δύο MKK, κυριαρχούσαν οι ωμικές αντιστάσεις, αλλά ήταν μεγαλύτερες για το κελί Gore-Tex, λόγω μεγαλύτερης κλίσης (698 Ω εσωτερική αντίσταση κυψέλης Gore-Tex, 211 Ω εσωτερική αντίσταση κυψέλης Mullite). Η κυψελίδα Mullite είχε συνολικά καλύτερες επιδόσεις όσον αφορά την απόδοση ισχύος, την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας αποβλήτων και το CE.



Σχήμα 87 Ογκομετρική πυκνότητα ισχύος έναντι ογκομετρικής πυκνότητας ρεύματος έναντι τάσης όπως εξήχθη από το πείραμα LSV στις δύο κυψέλες. (Μαύρο = κελί Gore-Tex, Κόκκινο = κελί Mullite)

Συμπεράσματα

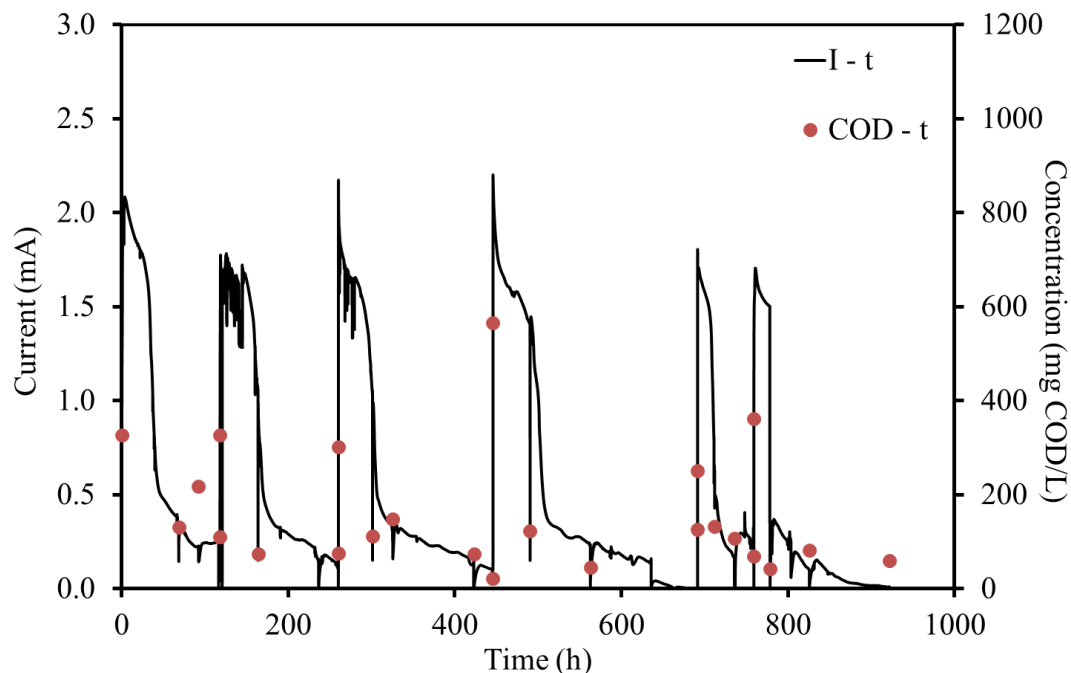
Το υγρό κλάσμα των αποξηραμένων οικιακών απορριμμάτων υποβλήθηκε σε επεξεργασία χρησιμοποιώντας δύο MKK ενός θαλάμου με διαφορετικά ηλεκτρόδια καθόδου (Gore-Tex και mullite, αντίστοιχα). Η MKK Mullite είχε καλύτερη απόδοση από την MKK Gore-Tex όσον αφορά την αφαίρεση COD και την απόδοση ισχύος.

Λειτουργία MKK με απόβλητο περιοδικού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες

Αποτελέσματα λειτουργίας MKK

Η άμεση παραγωγή ενέργειας κατά την επεξεργασία των λυμάτων με τη χρήση της διαδικασίας MKK θα μπορούσε να είναι μια λύση στα τρέχοντα ζητήματα που αντιμετωπίζουν οι συμβατικές πρακτικές επεξεργασίας λυμάτων.

Ο στόχος αυτής της εργασίας ήταν η χρήση ενός συστήματος δύο σταδίων που αποτελείται από ένα PABR και μια MKK ενός θαλάμου με διοξείδιο του μαγγανίου ως καταλύτη αναγωγής οξυγόνου.



Σχήμα 88 Έξοδος ρεύματος και συγκέντρωση COD σε σχέση με το χρόνο, κατά τη λειτουργία MKK που τροφοδοτείται με εκροή PABR.

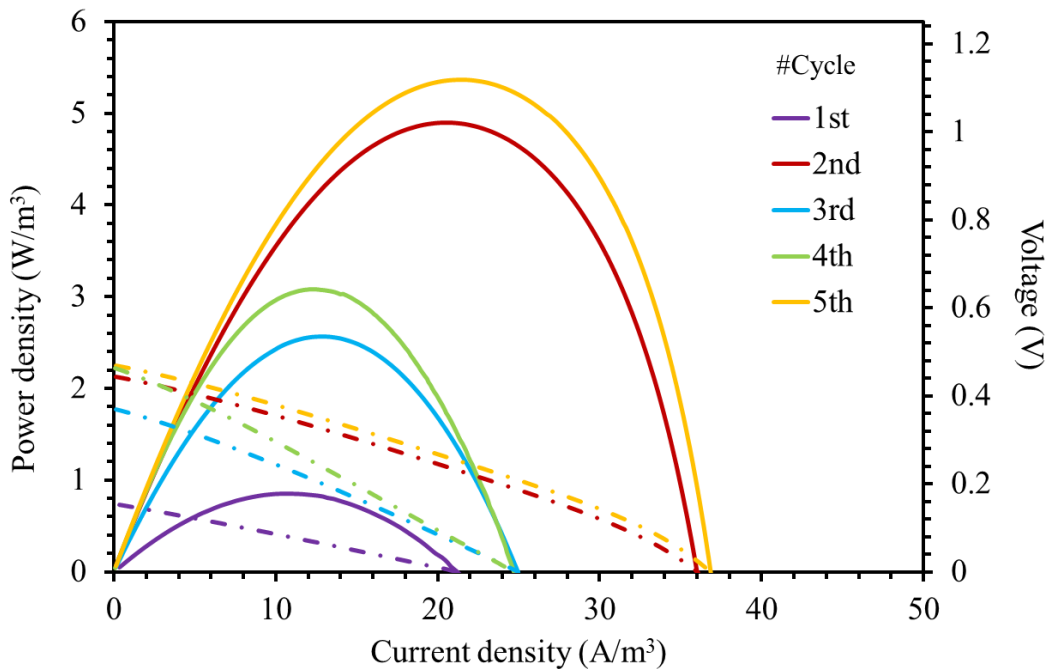
Στο Σχήμα 88, παρουσιάζεται η έξοδος ρεύματος της λειτουργίας της κυψελίδας Mullite με εκροή PABR. Παρά τη χαμηλή αρχική συγκέντρωση COD της εκροής PABR ($0,36 \pm 0,1$ g COD/L, (πίνακας 39) η κυψελίδα Mullite πέτυχε επαναλαμβανόμενη μέγιστη τιμή ρεύματος $2 \pm 0,2$ mA, μέσω των έξι κύκλων λειτουργίας (Σχήμα 88). Η αποτελεσματικότητα αφαίρεσης COD ήταν υψηλή ($78\% \pm 8\%$) σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Η απόδοση της MKK Mullite χαρακτηρίστηκε επίσης από υψηλό CE, υποδεικνύοντας την αποτελεσματική επεξεργασία των λυμάτων. Ειδικότερα, τα υψηλότερα CE επιτεύχθηκαν κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας (43% – 1ος κύκλος, 39% – 2ος κύκλος και 36% – 3ος κύκλος). Η αντίστοιχη αρχική συγκέντρωση COD των εκροών PABR ήταν $\sim 0,3$ g COD/L, κατά τους τρεις πρώτους κύκλους λειτουργίας **Error! Reference source not found.** Στους επόμενους κύκλους, τα CE παρουσίασαν μείωση (27% – 4ος κύκλος, 23% – 5ος κύκλος και 15% – 6ος κύκλος), το οποίο αποδόθηκε στις διακυμάνσεις της αρχικής συγκέντρωσης COD για αυτούς τους κύκλους (0,5 g COD/L – 4ος κύκλος, 0,25 g COD/L – 5ος κύκλος και 0,36 g COD/L – 6ος κύκλος).

Το E_{yield} παρουσίασε παρόμοιο μοτίβο με το CE, επιτυγχάνοντας μέγιστες τιμές κατά τους τρεις πρώτους κύκλους λειτουργίας (Σχήμα 88) (40 mJ/gCOD/L – 1ος κύκλος, 36 mJ/gCOD/L – 2ος κύκλος και 38 mJ/gCOD/L – 3ος κύκλος). Η απόδοση μειώθηκε στους επόμενους κύκλους (25 mJ/gCOD/L – 4ος κύκλος, 20 mJ/gCOD/L – 5ος κύκλος και 14 mJ/gCOD/L – 6ος κύκλος). Οι τιμές CE και E_{yield} υποδεικνύουν τη δυνατότητα της τεχνολογίας MKK να εκμεταλλεύεται ακόμη και επεξεργασμένα λύματα για μέγιστη ανάκτηση ενέργειας. Συγκεκριμένα, κατά τον 1ο κύκλο λειτουργίας το CE ήταν ίσο με 43%, υποδεικνύοντας το ποσοστό του COD που καταναλώθηκε που συνέβαλε στην τρέχουσα παραγωγή, σε συνδυασμό με την υψηλότερη τιμή απόδοσης, κερδίζοντας 40 mJ ανά κατεργασμένο gCOD/L. Ομοίως, ο 2^{ος} κύκλος λειτουργίας της MKK με εκροή PABR ως πρώτη ύλη, πέτυχε 39% CE, με κέρδος 36 mJ ανά gCOD/L.

Το pH της εκροής PABR ήταν $7,9 \pm 0,1$ (Πίνακας 38), ενώ στην εκροή της MKK μετρήθηκε $pH 7,5 \pm 0,1$. Η αγωγιμότητα της εκροής PABR ήταν $3 \pm 0,7$ mS/cm (Πίνακας 38), ενώ μια αυξημένη αγωγιμότητα ($4 \pm 1,4$ mS/cm) μετρήθηκε στην εκροή της MKK. Η αύξηση της αγωγιμότητας των εκροών, σε σύγκριση με την αρχική τιμή, μπορεί να αποδοθεί στα άλατα που συγκρατούνται στους κόκκους γραφίτη, τα οποία ξεπλύθηκαν κατά τη διάρκεια των κύκλων εκροής PABR. Αυτά τα άλατα προέρχονταν από τα λύματα συνθετικής γλυκόζης, με τα οποία λειτουργούσε η MKK πριν από την εκροή PABR. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), αμφότερα παρουσίασαν μείωση (22% TSS και 44% VSS).

Αποτελέσματα πειραμάτων LSV

Για να εξεταστεί περαιτέρω η απόδοση της κυψελίδας, ενώ επεξεργαζόταν την εκροή PABR, διεξήχθησαν πειράματα γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης (LSV). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην **Error! Reference source not found.**



Σχήμα 89 Ογκομετρική πυκνότητα ισχύος (W/ m^3) και τάση έναντι πυκνότητας ογκομετρικού ρεύματος (A/ m^3) έναντι τάσης όπως εξάγεται από πειράματα LSV στη MKK που λειτουργεί με εκροή PABR ως τροφοδοσία.

Στο σχήμα 89, απεικονίζεται η πυκνότητα ισχύος έναντι της πυκνότητας ρεύματος με συνεχείς γραμμές, ενώ η τάση έναντι πυκνότητα ρεύματος απεικονίζεται με διακεκομμένες γραμμές. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος επιτεύχθηκε κατά τη διάρκεια του 5ου κύκλου λειτουργίας, ίση με $5,4 W/ m^3$, που αντιστοιχεί σε αρχική συγκέντρωση $0,25$ g COD/L της εκροής PABR. Η πυκνότητα ισχύος που επιτεύχθηκε κατά τον 2ο κύκλο λειτουργίας ήταν ίση με $5 W/ m^3$, με αρχική συγκέντρωση $0,33$ g COD/L. Χαμηλότερες πυκνότητες ισχύος επιτεύχθηκαν κατά τους κύκλους λειτουργίας $0,9 W/ m^3$ – 1ος κύκλος, $2,6 W/ m^3$ – 3ος κύκλος και $3,1 W/ m^3$ – 4ος κύκλος. Χρησιμοποιώντας το θεώρημα μέγιστης ισχύος, υπολογίστηκε η εσωτερική

αντίσταση της κυψελίδας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων LSV. Για τον 2ο και τον 4ο κύκλο λειτουργίας, παρατηρήθηκε το χαμηλότερο R_i εσωτερικό ίσο με 76 Ω και 78 Ω , αντίστοιχα. Το $R_{i\text{internal}}$ παρουσίασε υψηλότερες τιμές κατά τα πειράματα LSV (150 Ω – 1ος κύκλος, 104 Ω – 3ος κύκλος και 136 Ω – 4ος κύκλος), δικαιολογώντας τις διαφορές που παρατηρήθηκαν στις πυκνότητες ισχύος. Οι γραμμές πυκνότητας τάσης έναντι ρεύματος υποδεικνύουν τον τύπο των ηλεκτροχημικών απωλειών που υπάρχουν στην κυψελίδα. Η γραμμικότητα των διακεκομμένων γραμμών στην **Error! Reference source not found.**, αντιστοιχεί σε ωμικές απώλειες που κυριαρχούν κατά τη λειτουργία.

Συμπεράσματα

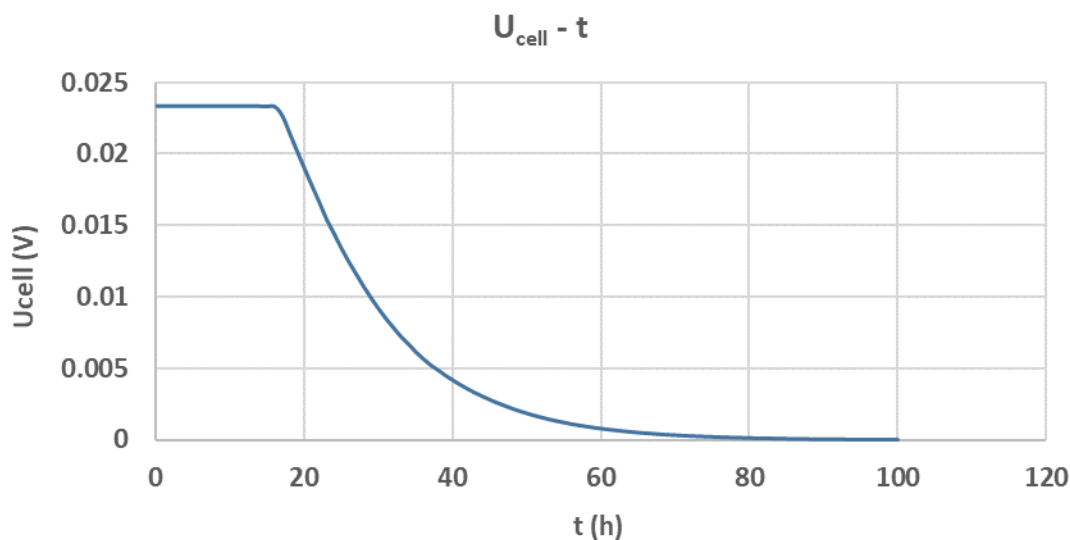
Η τεχνολογία MKK χρησιμοποιήθηκε αποτελεσματικά για να εξευγενίσει τα επεξεργασμένα λύματα ενός PABR. Ο PABR λειτούργησε με το condensate από ξηραμένα τροφικά απορρίματα ως τροφοδοσία, με αποτέλεσμα μια εκροή με χαμηλό COD (0,36 \pm 0,1 g COD/L). Η MKK εκμεταλλεύτηκε τα παρεχόμενα απόβλητα, με αποτέλεσμα μέγιστη παροχή ρεύματος 2 mA και μέγιστη πυκνότητα ισχύος 5,4 W/ m³, κατά τη λειτουργία του. Επιπλέον, η χαμηλή αρχική συγκέντρωση COD οδήγησε σε υψηλά CE (43% – 15%) και υψηλή απόδοση (40 mJ/gCOD/L – 14 mJ/gCOD/L), επιδεικνύοντας τις δυνατότητες της τεχνολογίας MKK να εκμεταλλευτεί τα λύματα παρά τα χαρακτηριστικά τους, ανακτώντας όσο το δυνατόν περισσότερη ενέργεια από τα απόβλητα.

Αποτελέσματα μοντελοποίησης λειτουργίας MKK

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης της MKK ενός θαλάμου.

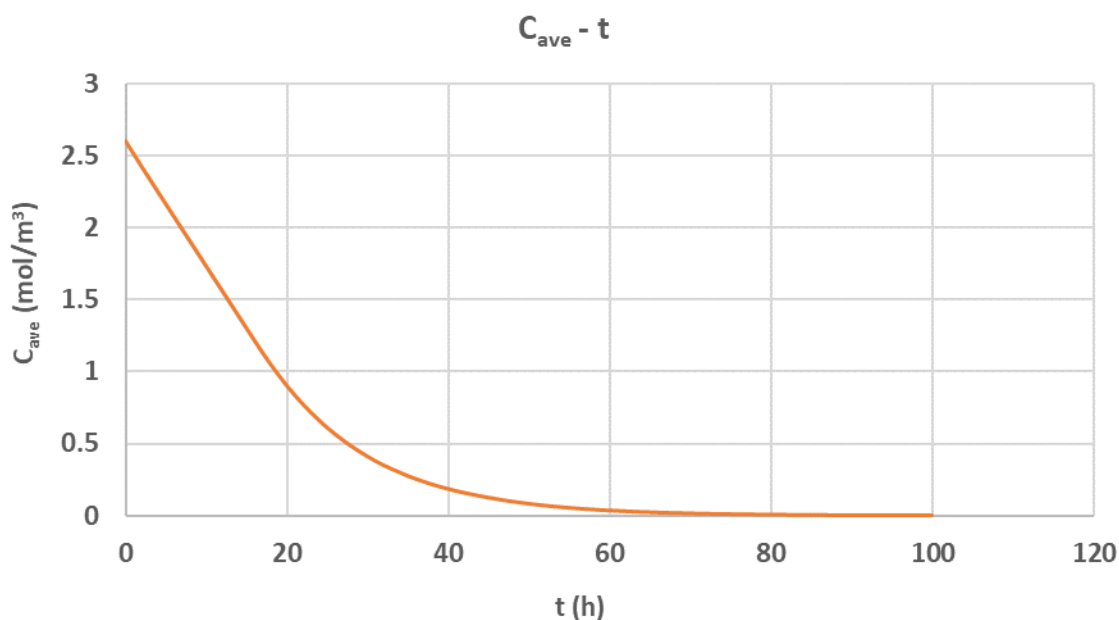
Διαγράμματα $U_{\text{cell}} - t$ και $C - t$

Αρχικά μελετάται το γράφημα του δυναμικού της κυψελίδας συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της. Από τα αποτελέσματα του «τρεξίματος» του μοντέλου προκύπτει πως το δυναμικό της κυψελίδας παραμένει σταθερό (πλατό) σε μια μέγιστη τιμή (0.0234V) μέχρι και τις 17 πρώτες ώρες λειτουργίας και στη συνέχεια φθίνει έως ότου να μηδενιστεί στις 70 ώρες.



Σχήμα 90 Κατανομή δυναμικού του κελιού ως προς το χρόνο.

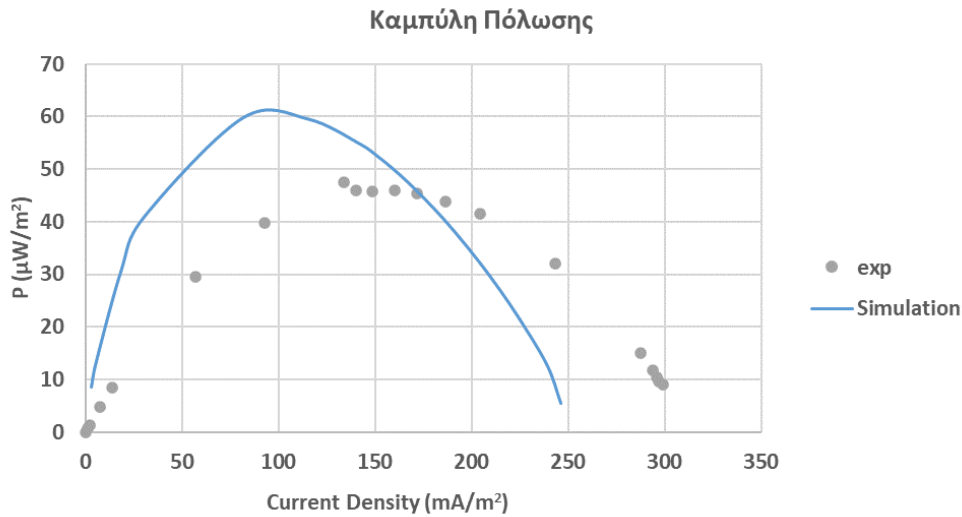
Η καταγραφή της μέσης συγκέντρωσης υποστρώματος της κυψελίδας συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο Σχήμα 90. Για τις πρώτες 20 ώρες λειτουργίας της κυψελίδας παρατηρείται γραμμική μείωση της μέσης συγκέντρωσης (σταθερός ρυθμός κατανάλωσης) και ύστερα η κλίση της καμπύλης μειώνεται συνεχώς μέχρις ότου η συγκέντρωση να μηδενιστεί. Αυτό είναι αναμενόμενο διότι ο ρυθμός κατανάλωσης της συγκέντρωσης είναι ανάλογος του ολικού ρεύματος του ηλεκτροδίου (από τον νόμο του Faraday). Επομένως για σταθερό δυναμικό κυψελίδας U_{cell} και επομένως σταθερό ρεύμα (από τον νόμο του Ohm) ο ρυθμός κατανάλωσης παραμένει σταθερός, ενώ για φθίνουσα διαφορά δυναμικού ο ρυθμός μειώνεται. Τη στιγμή που παύει να διατηρείται το πλατό του δυναμικού ($t = 17$ h) η συγκέντρωση του υποστρώματος στον ανοδικό θάλαμο υπολογίζεται στα 1.13 mol/m^3 με συνολική απομάκρυνση στο 56.5%.



Σχήμα 91 Κατανομή μέσης συγκέντρωσης του υποστρώματος στην άνοδο ως προς το χρόνο.

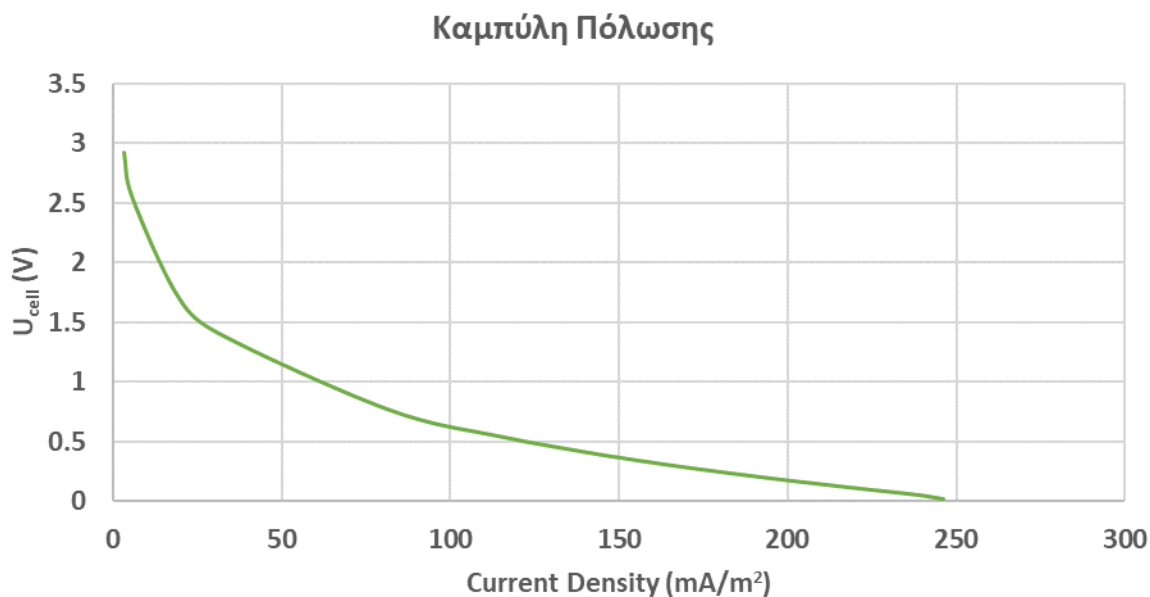
Καμπύλη Πόλωσης & Σύγκρισή με Πειραματικά Δεδομένα

Επόμενο βήμα στη εξέταση των αποτελεσμάτων του μοντέλου αποτελεί η κατασκευή της καμπύλης πόλωσης της κυψελίδας. Για την κατασκευή της καμπύλης πραγματοποιούνται διαφορετικά «τρεξίματα» του μοντέλου για διαφορετικές τιμές εξωτερικής αντίστασης R ($10^6\Omega$, 500.000Ω , 100.000Ω , 50.000 , 10.000Ω , 5.000Ω , 3.000Ω , 2.500Ω , 2.200Ω , 1.900Ω , 1.600Ω , 1.300Ω , $1,000\Omega$, 750Ω , 500Ω , 250Ω και 100Ω). Έπειτα λαμβάνεται η τιμή του μέγιστου δυναμικού για κάθε περίπτωση από την οποία υπολογίζεται η συνολική πυκνότητα ρεύματος της κυψελίδας από τον νόμο του Ohm καθώς και η ισχύς του κελιού ανά ηλεκτροδιακή επιφάνεια.



Σχήμα 92 Καμπύλη πόλωσης κελιού & σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.

Στο διάγραμμα φαίνεται η εξάρτηση της ισχύος ανά μονάδα ηλεκτροδιακής επιφάνειας της κυψελίδας ως προς τη πυκνότητα ρεύματος του κελιού. Για μικρά ρεύματα (μεγάλες τιμές εξωτερικής αντίστασης) η ισχύς τείνει στο 0 ενώ για μεγαλύτερες τιμές ρεύματος η ισχύς αυξάνει μέχρις ότου φτάσει το μέγιστο στα 60 $\mu\text{W}/\text{m}^2$ για πυκνότητα ρεύματος 100 mA/m^2 . Από εκείνο το σημείο και έπειτα η ισχύς της κυψελίδας μειώνεται με περεταίρω μείωση της εξωτερικής αντίστασης R και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Στο διάγραμμα, παρουσιάζεται καμπύλη πόλωσης η οποία προκύπτει από πειραματικά δεδομένα για έναν κύκλο λειτουργίας της κυψελίδας η οποία προσομοιώνεται. Συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα, το μοντέλο καταφέρνει να δώσει αποτελέσματα σχετικά «κοντά» σε αυτά, αδυνατώντας όμως να υπολογίσει με σχετική ακρίβεια τόσο τη μέγιστη τιμή της ισχύος της κυψελίδας όσο και την τιμή της πυκνότητας ρεύματος για την οποία προκύπτει.

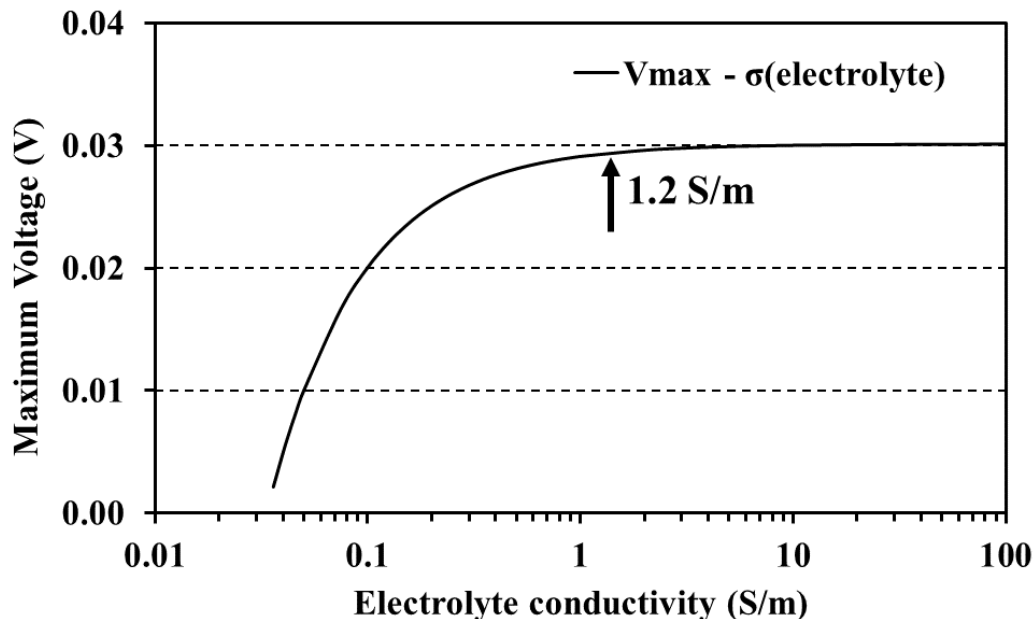


Σχήμα 93 Καμπύλη πόλωσης δυναμικού κελιού – πυκνότητας ρεύματος.

Μια άλλη μορφή της καμπύλης πόλωσης φαίνεται στο Σχήμα 93 όπου στον άξονα των τεταγμένων η πυκνότητα ισχύος αντικαθίσταται με το δυναμικό του κελιού U_{cell} και από την οποία είναι δυνατόν να παρατηρηθούν οι απώλειες στην κυψελίδα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρείται πώς στην περιοχή των απωλειών λόγω της υπέρτασης ενεργοποίησης (για πυκνότητα ρεύματος από 0 έως ~80 mA/m²) υπολογίζεται από το μοντέλο δυναμικό μεγαλύτερο από το θεωρητικό αδυνατώντας έτσι να περιγράψει με σχετική ακρίβεια της ηλεκτροχημικές απώλειες στη συγκεκριμένη περιοχή. Στη περιοχή του διαγράμματος από 80 έως ~200 mA/m² διακρίνεται η γραμμική περιοχή της καμπύλης πόλωσης και με αυτό τον τρόπο η περιγραφή των ωμικών απωλειών που πραγματοποιούνται εντός της κυψελίδας. Τέλος, η περιοχή από 200 έως 250 mA/m² η οποία περιγράφει τις απώλειες του κελιού λόγω της υπέρτασης συγκέντρωσης είναι μεν γραμμική χωρίς όμως διαφορά στη κλίση της καμπύλης από την περιοχή με τις ωμικές απώλειες.

Παραμετρική Ανάλυση

Προκειμένου να εξεταστούν οι δυνατότητες του μοντέλου, πραγματοποιήθηκε μια παραμετρική μελέτη για την επίδραση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, διατηρώντας όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους στις αντίστοιχες αρχικές τους τιμές και την εξωτερική αντίσταση στα 100 Ω. Το εύρος των τιμών του ηλεκτρολύτη που δοκιμάστηκε ήταν 0,036 S/m – 100 S/m. Η αρχική συγκέντρωση υποστρώματος αντιστοιχούσε σε 1 g COD/L.



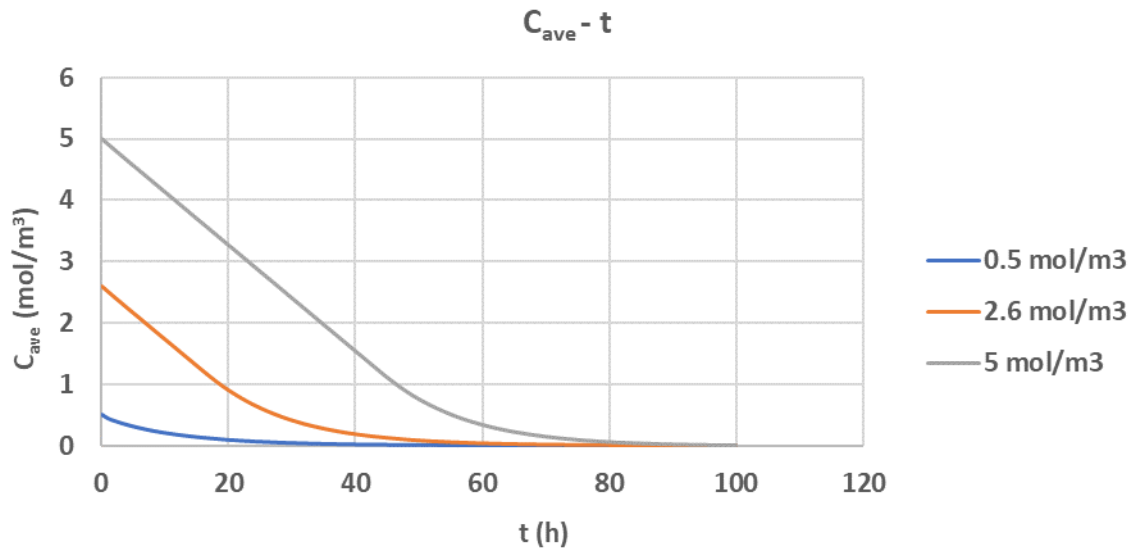
Σχήμα 94 Μέγιστη τάση εξόδου σε σχέση με την αντίστοιχη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Το μαύρο βέλος υποδεικνύει την τιμή αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα και στην αρχική προσομοίωση του μοντέλου.

Στο Σχήμα 94 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την παραμετρική μελέτη αγωγιμότητας ηλεκτρολυτών. Η μέγιστη τάση εξόδου ήταν 30 mV και η χαμηλότερη τάση ήταν 2,1 mV. Για την καλύτερη παρουσίαση των υπολογιστικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε μια λογαριθμική κλίμακα για τον άξονα x, με σκοπό να υποδείξει την επίδραση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη στην τάση εξόδου. Το σημείο της τιμής του ηλεκτρολύτη (1,2 S/m) που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα και τις αρχικές εκτελέσεις (100 Ω, 1000 Ω) επισημαίνεται στο Σχήμα 94 (μαύρο βέλος). Παρατηρήθηκε αύξηση στη μέγιστη τάση εξόδου καθώς αυξήθηκε η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, σε υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας (> 2 S/m), η μέγιστη τάση από κάθε προσομοίωση συνέκλινε στην ίδια τιμή (30 mV). Η αρχική τιμή της επιλεγμένης αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη (1,2 S/m) πέτυχε παρόμοια μέγιστη τάση (29 mV). Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυξάνοντας την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη έως και 2 S/m, αυξήθηκε και η μέγιστη τάση εξόδου από τη MKK. Η περαιτέρω αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη (>2 S/m), δεν είχε παρόμοια επίδραση στην τάση και η μέγιστη τιμή παρέμεινε η ίδια. Με βάσει αυτό το συμπέρασμα, προέκυψε ότι για να αυξηθεί η απόδοση μιας MKK, η προσθήκη αλάτων ηλεκτρολυτών ήταν αποτελεσματική, μέχρι μια κρίσιμη τιμή, πέρα από την οποία η προσθήκη επιπλέον ενισχυτών αγωγιμότητας δεν έχει καμία επίδραση στη μέγιστη τάση.

Οι διαφορετικές αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη δεν είχαν επίδραση στην αφαίρεση COD. Αυτή η παρατήρηση ήταν επίσης αναμενόμενη, καθώς η αγωγιμότητα δεν επηρεάζει άμεσα την κατανάλωση του υποστρώματος, αλλά επηρεάζει την τάση που μέσω του υπερδυναμικού εφαρμόζεται στο Monod – Butler – Volmer. Η τάση δεν ήταν αρκετά υψηλή ώστε να έχει αντίκτυπο στην κατανάλωση υποστρώματος, ούτε επηρέασε τη μεταφορά των ειδών λόγω μετανάστευσης, καθώς το ηλεκτρικό πεδίο ήταν ασθενές.

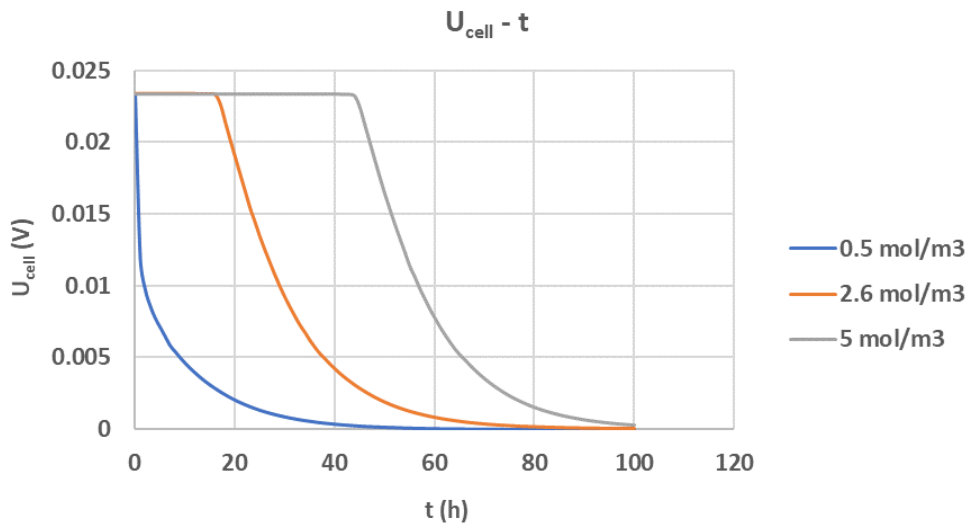
Αρχική Συγκέντρωση Υποστρώματος C_0

Η παραμετρική ανάλυση για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υποστρώματος γίνεται για 0.5 mol/m^3 , 5 mol/m^3 και 2.6 mol/m^3 (αρχική τιμή).



Σχήμα 95 Μέση συγκέντρωση ανόδου ως προς το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις οργανικού υποστρώματος

Στο διάγραμμα δυναμικού – χρόνου παρατηρείται πως για πολύ μικρές αρχικές συγκεντρώσεις ο χρόνος που διατηρείται το πλατό του δυναμικού είναι πολύ μικρός. Δηλαδή η κυψελίδα αδυνατεί να κρατήσει το μέγιστο δυναμικό της. Αυτό φαίνεται και στο διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου όπου η γραμμική περιοχή για μικρές αρχικές συγκεντρώσεις κρατάει για μικρό χρονικό διάστημα.



Σχήμα 96 Δυναμικό κυψελίδας ως προς το χρόνο για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υποστρώματος

Παρατηρείται ακόμη ότι η τιμή του μέγιστου δυναμικού είναι ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος (~0.023V για όλες τις τιμές του C_0). Επιπλέον, η διάρκεια του κάθε κύκλου λειτουργίας της κυψελίδας αυξάνει με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης (περισσότερος χρόνος για μεγαλύτερη κατανάλωση του υποστρώματος). Από το διάγραμμα δυναμικού – χρόνου προκύπτει πως για μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις η καμπύλη στην ασυμπτωτική περιοχή φαίνεται να προσεγγίζει καλύτερα το μηδέν σε σύγκριση με μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις.

Συμπεράσματα

Η μοντελοποίηση της MKK ενός θαλάμου πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Comsol Multiphysics®, αναπτύσσοντας ένα μοντέλο δυο διαστάσεων που περιέγραφε την κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος, με παράλληλη ανάπτυξη δυναμικού. Μετά την σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων καμπυλών πόλωσης με τα αντίστοιχα υπολογιστικά δεδομένα, πραγματοποιήθηκαν παραμετρικές μελέτες, για μεταβολή αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος και μεταβολή της αγωγιμότητας του υποστρώματος. Η αγωγιμότητα επιδρά έως μια ορισμένη τιμή στην απόδοση της κυψελίδας, πάνω από την οποία η αύξησή της δεν συνεισφέρει σε περαιτέρω αύξηση του δυναμικού. Η μεταβολή της συγκέντρωσης επηρέασε την ανάπτυξη του δυναμικού και κατά τη μείωση του αρχικού οργανικού φορτίου μειώθηκε και το αντίστοιχο αναπτυσσόμενο δυναμικό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

APHA/AWWA/WEF, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,” 2012, doi: https://doi.org/ISBN_9780875532356.

Behera, M. P. S. Jana, T. T. More, and M. M. Ghangrekar, “Rice mill wastewater treatment in microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH,” *Bioelectrochemistry*, vol. 79, no. 2, pp. 228–233, 2010, doi: 10.1016/j.bioelechem.2010.06.002.

Cheng S. and B. E. Logan, “Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells,” *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 6, pp. 4468–4473, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.12.104.

Feng Y., X. Wang, B. E. Logan, and H. Lee, “Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells,” *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 78, no. 5, pp. 873–880, 2008, doi: 10.1007/s00253-008-1360-2.

Jadhav G. S. and M. M. Ghangrekar, “Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration,” *Bioresour Technol*, vol. 100, no. 2, pp. 717–723, 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.07.041.

Logan B. E., *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008. doi: 10.1002/9780470258590.

- Martin E., 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, doi: 10.1007/s10800-013-0537-2.
- Rabaey K. and W. Verstraete, "Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation," *Trends Biotechnol*, vol. 23, no. 6, pp. 291–298, 2005, doi: 10.1016/j.tibtech.2005.04.008.
- Santoro C. et al., "Ceramic Microbial Fuel Cells Stack: Power generation in standard and supercapacitive mode," *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-21404-y.
- Sekar N. and R. P. Ramasamy, "Electrochemical impedance spectroscopy for microbial fuel cell characterization," *Journal of Microbial and Biochemical Technology*, vol. 5, no. SPECIALISSUE.2. OMICS Publishing Group, 2013. doi: 10.4172/1948-5948.s6-004.
- Stamatelidou K., G. Antonopoulou, A. Tremouli, and G. Lyberatos, "Production of gaseous biofuels and electricity from cheese whey," *Ind Eng Chem Res*, vol. 50, no. 2, pp. 639–644, 2011, doi: 10.1021/ie1002262.
- Tremouli A., M. Martinos, S. Bebelis, and G. Lyberatos, "Performance assessment of a four-air cathode single-chamber microbial fuel cell under conditions of synthetic and municipal wastewater treatments," *J Appl Electrochem*, vol. 46, no. 4, pp. 515–525, Apr. 2016, doi: 10.1007/s10800-016-0935-3.
- Tremouli A., 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. doi: 10.1051/e3sconf/201911600093.
- Tremouli, T A., Kamperidis, P. K. Pandis, C. Argirusis, and G. Lyberatos, "Exploitation of Digestate from Thermophilic and Mesophilic Anaerobic Digesters Fed with Fermentable Food Waste Using the MFC Technology," *Waste Biomass Valorization*, vol. 12, no. 10, pp. 5361–5370, Oct. 2021, doi: 10.1007/s12649-021-01414-0.
- Uria N., I. Ferrera, and J. Mas, "Electrochemical performance and microbial community profiles in microbial fuel cells in relation to electron transfer mechanisms," *BMC Microbiol*, vol. 17, no. 1, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1186/s12866-017-1115-2.
- Wei B., J. C. Tokash, F. Zhang, Y. Kim, and B. E. Logan, "Electrochemical analysis of separators used in single-chamber, air-cathode microbial fuel cells," *Electrochim Acta*, vol. 89, pp. 45–51, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.11.004.
- Τρεμούλη, Α. (2013). Ανάπτυξη καινοτόμου διεργασίας κυψελίδας καυσίμου για την ενεργειακή αξιοποίηση υγρών αποβλήτων. Διδακτορική διατριβή Πανεπιστήμιο Πατρών, Χημικών Μηχανικών, Πάτρα.2013.

