

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**OCENA UPORABNOSTI ELEKTROKEMIJSKIH
POTENCIALOV V ČISTILNIH NAPRAVAH ZA
APLIKACIJO V SODOBNE TEHNOLOGIJE**

MAGISTRSKO DELO

Uroš Luin

Mentor: Prof. Dr. Matjaž Valant

Nova Gorica, 2013

IZJAVA

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Uroš Luin

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Matjažu Valantu in dr. Simoni Ovtar za pomoč v laboratoriju. Zahvaljujem se Matjažu Karižu za izposojlo digitalnih merilnikov, elektronske opreme in pomoči na področju elektrotehnike. Zahvale za izvedbo terenskih meritev na hišni biološki čistilni napravi gredo družini Kavčič iz Rubij na Krasu.

Zahvaljujem se staršem, sorodnikom, moji Tanji in vsem prijateljem za pomoč in podporo v času študija.

Uroš Luin

POVZETEK

Predstavljena je metodologija za merjenje elektrokemičnih potencialov, ki omogoča izračun moči in doprinosa energije iz različnih nizkoenergijskih virov. Slednji so uporabni za razvijajočo panogo nabiranja energije (Energy harvesting), če je energijska gostota vira zadostna. Merilni sistem predstavlja modificiran večfunkcijski digitalni merilnik Agilent U1272A z dodanim kondenzatorjem in kratkostičnim stikalom med terminala merilnih elektrod. Izdelana metodologija omogoča: hitro zaznavanje in medsebojno primerjavo virov, analizo delovanja virov z uporabo različnih nastavitev elektrokemičnega člena in oceno uporabnosti preko kvantifikacije nizkoenergijskih virov. Predstavljeni so številni laboratorijski rezultati meritev potencialov, preračuni moči in doprinosa energije za različne vrste elektrod in znanih raztopin snovi uporabljenih za elektrolitski medij. Obravnavani nizkoenergijski vir je biokemični potencial med različnimi elementi oziroma različno predelanimi odpadnimi vodami iz čistilne naprave. Terenske meritve so bile opravljene na hišni biološki čistilni napravi in hišni greznici. Ugotovljene so bile povprečne moči do 32 nW v primeru uporabe kombinacije nerjavečih in ogljikovih elektrod v 10 mL vzorcu posamezne vode iz čistilne naprave. Količina zbrane energije v času šestdeset sekundnih meritev znaša do 2 μ J, aktivna površina posamezne merilne elektrode ni presegala 1,5 cm². Doprinos energije s kombinacijo aluminijeve in ogljikove elektrode znaša 48 μ J.

Ključne besede: elektrokemični potenciali, modifikacija merilnika, nabiranje energije, čistilna naprava, nizkoenergijski viri

ABSTRACT

In this master thesis newly developed methodology for measuring electrochemical potentials is presented, which allows calculation of power and energy yield from low energy sources. Such sources are useful for the emerging technology called Energy harvesting, if the energy density of the source is adequate. Quantifications of the energy densities were done by using modified digital multi-meter Agilent U1272A, with capacitor and short circuit switch placed between electrode input terminals. The main characteristics of the newly introduced method are: fast detection and comparison between different low energy sources, performance analysis of different electrochemical cell setups and applicability assessment through quantification of the low energy sources. Presented are laboratory results of measured potentials, recalculation of power and energy yield for different electrodes types and solutions used as electrolyte medium. The target low energy sources in the presented paper are bio-chemical potentials between differently processed wastewaters in the wastewater treatment plant. The field measurements were done on a domestic wastewater treatment plant and a household septic tank. An average power up to 32 nW was found by using a combination of stainless steel 318L and carbon electrodes in 10mL of wastewater sample from the domestic wastewater treatment plant. Amount of harvested energies in sixty seconds measurements were up to 2 μ J. The electrode active surfaces were under 1.5 cm². Contribution towards a combination of aluminium and carbon electrodes is 48 μ J.

Key words: electrochemical potentials, multi-meter modification, energy harvesting, wastewater treatment plant, low-energy sources

KAZALO VSEBINE

1	UVOD.....	1
1.1	Dosedanje delo na področju elektrokemijskih potencialov.....	1
1.2	Opravljeno delo v tej raziskavi	3
1.3	Raziskovalni in družbeni problem	3
1.4	Cilji magistrskega dela.....	4
2	TEORETIČNE OSNOVE.....	5
2.1	Definicija oksidacijsko-redukcijskega potenciala	5
2.2	Elektrokemijski potenciali v okolju.....	5
2.3	Čiščenje odpadnih voda in sočasna proizvodnja energije.....	6
2.4	Razlikovanje ORP vrednosti glede na prisotnost kisika.....	7
2.5	Tehnologija nabiranja energije.....	8
2.6	Mejne vrednosti osnovnih parametrov odpadne vode	10
3	EKSPERIMENTALNI DEL	11
3.1	Metodologija	11
3.2	Materiali uporabljeni za elektrode.....	11
3.3	Opis merilne tehnike	12
3.3.1	Agilent U1272A.....	12
3.3.2	Voltcraft VC444	13
3.4	Modifikacija digitalnega merilnika	13
3.4.1	Opis modifikacije DM Agilent U1272A	13
3.4.2	Celoten potek posamezne meritve z modificiranim merilnikom:.....	15
3.4.3	Uporabljeni kondenzatorji za modifikacijo merilnika	16
3.5	Izračun shranjene energije v kondenzatorju.....	16
3.6	Primerjava rezultatov uporabljenih digitalnih merilnikov	17
3.7	Naprava za višanje napetosti – simulacija v programu LT Spice IV.....	19
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	20
4.1	Rezultati laboratorijskih meritev potencialov z modificiranim DM	20
4.1.1	Ogljikovi elektrodi v raztopinah amonijevega hidroksida in deionizirani vodi....	20
4.1.2	Nerjaveči elektrodi v raztopinah dušikove kisline in v deionizirani vodi.....	23
4.1.3	Nerjaveči in ogljikovi elektrodi v raztopinah dušikove kisline in deion. vodi.....	25

4.1.4	Kombinacije nerjavečih in ogljikovih elektrod med dušikovo kislino in amonijevem hidroksidom	27
4.1.5	Različne vrste elektrod v 1M raztopinah očetne kisline in natrijevega acetata..	29
4.1.6	Različne elektrode v 1M raztopini sečnine ali ureje ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	31
4.1.7	Različne vrste elektrod v 1M raztopinah amonijevega hidroksida in dušikove kisline	33
4.1.8	Osnovne elektrode merilnika v raztopinah dušikove kisline in deionizirani vodi	35
4.1.9	Različne elektrode v raztopinah kalijevega fosfata in deionizirani vodi	37
4.1.10	Ogljikovi elektrodi in ogljikova vodna filtra v raztopinah kalijevega fosfata.....	39
4.1.11	Različne vrste elektrod med raztopinami natrijevega sulfata in deion. vodo.....	41
4.1.12	Različne vrste elektrod v raztopini natrijevega karbonata in deionizirani vodi ..	42
4.1.13	Različne vrste in kombinacije elektrod med 1M raztopinama Na_2CO_3 in NaSO_4	44
4.1.14	Delovanje vremenske postaje preko elektrokemičnega vira	46
4.1.15	Povzetek rezultatov laboratorijskih meritev s sklepnimi ugotovitvami	47
5	REZULTATI TERENSKIH MERITEV	48
5.1	Prečiščena voda na iztoku četrtega prekata greznice	48
5.2	Rezultati meritev iz hišne biološke čistilne naprave v Rubijah.....	50
5.2.1	Rezultati meritev z uporabo vode iz prezračevalnega prekata biološke HČN Rubije	51
5.2.2	Rezultati meritev z uporabo vode iz iztoka biološke HČN Rubije.....	53
5.2.3	Rezultati meritev z uporabo vode iz iztoka in vode iz prezračevalnega prekata biološke HČN Rubije	55
5.2.4	Rezultati meritev potencialov med vodami iz HČN z uporabo aluminijeve elektrode in ogljikovega vodnega filtra	58
6	ZAKLJUČKI	60
6.1	Glavni zaključki raziskave	60
6.2	Aplikacija ugotovljenih dejstev v sodobne tehnologije.....	61
6.3	Priporočila za nadaljnje delo	61
7	VIRI IN LITERATURA	62

KAZALO SLIK

<i>Slika 1: Rezultati meritev elektrokemičnih potencialov med sedimentom in površino mlake.....</i>	<i>1</i>
<i>Slika 2: Delovanje digitalne ure z uporabo odkritega nizkoenergijskega vira v vodnem okolju</i>	<i>2</i>
<i>Slika 3: Tipična aplikacija EH modula LTC3108-1 "Ultralow voltage step-up converter and power manager" ali "stikalni napajalnik za povečanje zelo nizkih vhodnih napetosti s krmilnikom porabe" družbe Linear Technology</i>	<i>9</i>
<i>Slika 4: Materiali uporabljeni za merilne elektrode.....</i>	<i>11</i>
<i>Slika 5: Laboratorijska meritev elektrokemijskih potencialov z uporabo modificiranega merilnika Agilent U1272A.....</i>	<i>14</i>
<i>Slika 6: Laboratorijske meritve elektrokemičnih potencialov znanih raztopin so bile opravljene v Laboratoriju za raziskave materialov UNG</i>	<i>15</i>
<i>Slika 7: Testiranje merilnih razlik med uporabljenima merilnikoma z uporabo DC napajalnika PS-305D+.....</i>	<i>17</i>
<i>Slika 8: Razlike meritev napetosti med uporabljenima merilnikoma</i>	<i>18</i>
<i>Slika 9: Shema elektronskega vezja za višanje napetosti z uporabo kondenzatorjev in tranzistorjev</i>	<i>19</i>
<i>Slika 10: Simulacija delovanja elektronskega vezja prikazanega na sliki 9.....</i>	<i>19</i>
<i>Slika 11: Rezultati meritev naraščanja napetosti pri uporabi ogljikovih elektrod v amonijevega hidroksidu in deionizirani vodi.....</i>	<i>20</i>
<i>Slika 12: Kvantificirani rezultati meritev med ogljikovimi elektrodami v 1M NH₄OH in deionizirano vodo z uporabo algoritma, izdelanega v programu Microsoft Excel, ki vključuje enačbo 2.....</i>	<i>21</i>
<i>Slika 13: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč vira pri uporabi ogljikovih elektrod v 1M NH₄OH in deionizirani vodi.....</i>	<i>22</i>
<i>Slika 14: Rezultati meritev naraščanja potencialov med različnimi koncentracijami raztopin dušikove kisline in deionizirano vodo z uporabo nerjavečih elektrod - 318L ...</i>	<i>23</i>
<i>Slika 15: Preračunana moč in energija na podlagi meritev, predstavljenih na sliki 14, med dušikovo kislino in deionizirano vodo z uporabo nerjavečih elektrod</i>	<i>23</i>
<i>Slika 16: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč z uporabo nerjavečih elektrod (318L) med 1M raztopino dušikove kisline in deionizirano vodo</i>	<i>24</i>
<i>Slika 17: Primerjava izmerjenih potencialov med nerjavečimi in ogljikovimi elektrodami med različnimi koncentracijami raztopin dušikove kisline in deionizirano vodo.....</i>	<i>25</i>
<i>Slika 18: Preračunana moč in energija na podlagi prve meritve potencialov med ogljikovima elektrodama v 0,1M in 1M raztopini HNO₃ ter deionizirano vodo</i>	<i>26</i>
<i>Slika 19: Razlika v sekundni spremembi napetosti in posledično v moči med 1M ter 0,1M raztopino dušikove kisline in deionizirane vode z uporabo ogljikovih elektrod</i>	<i>26</i>
<i>Slika 20: Primerjava izmerjenih potencialov med različnimi kombinacijami nerjavečih in ogljikovih elektrod v 1M raztopinah dušikove kisline in amonijevega hidroksida</i>	<i>27</i>
<i>Slika 21: Preračunana moč in energija na podlagi izmerjenih elektrokemičnih potencialov med ogljikovo elektrodo v 1M raztopini dušikove kisline in nerjavečo elektrodo (318L) v 1M raztopini amonijevega hidroksida.....</i>	<i>28</i>

<i>Slika 22: Moč in sekundna sprememba napetosti med nerjavečo elektrodo v 1M HNO₃ in ogljikovo elektrodo v 1M NH₄OH</i>	28
<i>Slika 23: Različne elektrode v eno molarnih raztopinah očetne kisline in natrijevega acetata</i>	29
<i>Slika 24: Preračunana moč in doprinos energije za ogljikova vodna filtra v očetni kislini in natrijevem acetatu</i>	30
<i>Slika 25: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč za ogljikova vodna filtra v očetni kislini in natrijevem acetatu</i>	30
<i>Slika 26: Rezultati merjenja napetosti med 1M raztopino sečnine in deionizirano vodo</i>	31
<i>Slika 27: Preračunana moč in doprinos energije za ogljikove elektrode v 1M raztopini sečnine in deionizirani vodi</i>	31
<i>Slika 28: Sekunda sprememba napetosti in preračunana moč pri uporabi ogljikovih elektrod med 1M raztopino sečnine in deionizirane vode</i>	32
<i>Slika 29: Rezultati merjenja potencialov med 1M raztopinami amonijevega hidroksida in dušikove kisline z uporabo različnih elektrod in kombinacij</i>	33
<i>Slika 30: Preračunana moč in doprinos energije za ogljikova vodna filtra v eno molarnih raztopinah amonijevega hidroksida in dušikove kisline</i>	34
<i>Slika 31: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč med ogljikovima vodnima filtroma v 1M raztopinah amonijevega hidroksida in dušikove kisline</i>	34
<i>Slika 32: Rezultati merjenja potencialov med različnimi koncentracijami raztopin dušikove kisline in deionizirane vode z uporabo osnovnih elektrod merilnika (E0)</i>	35
<i>Slika 33: Moč in zbrana energija z uporabo osnovnih elektrod merilnika med 0,1M raztopino dušikove kisline in deionizirano vodo</i>	36
<i>Slika 34: Rezultati meritev potencialov med različnimi vrstami elektrod v 0,1M in 0,5M molarni raztopini kalijevega fosfata in v deionizirani vodi</i>	37
<i>Slika 35: Primerjava moči in doprinosna energije med ogljikovima elektrodama in elektrodama iz ogljikovega vodnega filtra v 0,5M raztopini kalijevega fosfata (K₃PO₄)</i>	38
<i>Slika 36: Rezultati meritev napetosti med 0,1M in 0,5M raztopino kalijevega fosfata pri uporabi ogljikovih elektrod in ogljikovega vodnega filtra</i>	39
<i>Slika 37: Moč in doprinos energije pri uporabi ogljikovega vodnega filtra za obe elektrodi v 0,5M in 0,1M raztopinama kalijevega fosfata</i>	40
<i>Slika 38: Rezultati meritev potencialov med raztopino natrijevega sulfata in deionizirano vodo z uporabo različnih vrst elektrod</i>	41
<i>Slika 39: Prikazuje delovanje več vrst elektrod in njihovih kombinacij, med natrijevem karbonatom (Na₂CO₃) in deionizirano vodo</i>	42
<i>Slika 40: Moč in doprinos energije z uporabo nerjaveče elektrode v 1M Na₂CO₃ in ogljikovega vodnega filtra v deionizirani vodi</i>	43
<i>Slika 41: Rezultati merjenja potencialov med različnimi vrstami in kombinacijami elektrod v eno molarnih raztopinah natrijevega karbonata in natrijevega sulfata</i>	44
<i>Slika 42: Moč in doprinos energije z uporabo nerjaveče elektrode v eno molarni raztopini natrijeve karbonata in ogljikove elektrode v eno molarni raztopni natrijeve sulfata</i>	45

<i>Slika 43: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč za nerjavečo in ogljikovo elektrodo v eno molarnih raztopinah natrijevega karbonata in natrijevega sulfata.....</i>	<i>45</i>
<i>Slika 44L in 44D: Nizkoenergijski vir energije z napetostjo 1,6 V brez obremenitve (levo) in delovanje vremenske postaje pri 1,2 V z neposrednim priklopom na vir (desno)</i>	<i>46</i>
<i>Slika 45: Različne vrste in kombinacije elektrod med prečiščeno vodo iz četrtega prekata greznice in demineralizirano vodo.....</i>	<i>48</i>
<i>Slika 46: Moč in zbrana energija med nerjavečo elektrodo v prečiščeni vodi na iztoku četrtega prekata greznice in ogljikovo elektrodo v demineralizirani vodi.....</i>	<i>49</i>
<i>Slika 47: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč med nerjavečo elektrodo v prečiščeni vodi na iztoku četrtega prekata greznice in ogljikovo elektrodo v demineralizirani vodi</i>	<i>50</i>
<i>Slika 48: Biološka hišna čistilna naprava locirana v Rubijah na Krasu.....</i>	<i>50</i>
<i>Slika 49: Rezultati meritev potencialov med vodo iz prezračevalnega prekata biološke HČN in deionizirano vodo z uporabo različnih elektrod in njihovih kombinacij.....</i>	<i>51</i>
<i>Slika 50: Preračunana moč in doprinos energije z uporabo izdelanega algoritma</i>	<i>52</i>
<i>Slika 51: Primerjava sekundne spremembe napetosti in moči med nerjavečo elektrodo v vodi iz prezračevalnega prekata HČN in ogljikovo elektrodo v deionizirani vodi</i>	<i>52</i>
<i>Slika 52: Rezultati meritev potencialov med vodo iz iztoka HČN Rubije in deionizirano vodo z uporabo ogljikovih in nerjavečih elektrod ter njuni kombinaciji.....</i>	<i>53</i>
<i>Slika 53: Moč in doprinos energije pri uporabi nerjaveče elektrode v vodi iz iztoka HČN Rubije in ogljikovo elektrodo v deionizirani vodi</i>	<i>54</i>
<i>Slika 54: Rezultati meritev potencialov med različnimi vrstami elektrod in njihovih kombinacij v vodi iz prezračevalnega prekata HČN in prečiščeni vodi iz iztoka HČN... </i>	<i>55</i>
<i>Slika 55: Moč in doprinos energije z uporabo nerjaveče elektrode v vodi iz prezračevanega prekata HČN in ogljikovo elektrodo v vodi iz iztoka HČN</i>	<i>56</i>
<i>Slika 56: Rezultati meritev potencialov med različnimi vodami iz HČN z uporabo aluminijeve in ogljikove elektrode</i>	<i>57</i>
<i>Slika 57: Moč in doprinos energije za kombinacijo Al in C elektrod v vodah iz HČN</i>	<i>57</i>
<i>Slika 58: Rezultati meritev potenciala in preračunan doprinos energije za aluminijevo elektrodo v vodi iz prezračevanega prekata in ogljikov vodni filter v prečiščeni vodi iz iztoka HČN.....</i>	<i>58</i>
<i>Slika 59: Sekunda sprememba napetosti in preračunana moč za izmerjen potencial med različnima vodama iz HČN z uporabo aluminijeve elektrode in ogljikovega vodnega filtra.....</i>	<i>59</i>

KAZALO PREGLEDNIC

<i>Preglednica 1: Povzetek mejnih vrednosti parametrov odpadne vode za odvajanje neposredno v vode.....</i>	10
<i>Preglednica 2: Specifikacije merilnika Agilent U1272A.....</i>	12
<i>Preglednica 3: Lastnosti merilnika Voltcraft VC444.....</i>	13
<i>Preglednica 4: Primerjava shranjene energije v kondenzatorjih različne kapacitivnosti pri napetosti 1 V.....</i>	16
<i>Preglednica 5: Primerjava razlik pri merjenju napetosti med merilnikoma Voltcraft VC444 in Agilent U1272A.....</i>	17
<i>Preglednica 6: Primerjava meritev toka (A) med digitalnima merilnikoma Voltcraft VC444 in Agilent U1272A.....</i>	18
<i>Preglednica 7: Kvantificirani rezultati laboratorijskih meritev potencialov.....</i>	47

SEZNAM KRATIC IN OKRAJŠAV

ORP – oksidacijsko redukcijski potencial

EH – "Energy harvesting" slovenski prevod: nabiranje energije

DM – digitalni merilnik

HČN – hišna čistilna naprava

M1, M2 – meritev 1, meritev 2

NRJ318L – elektrode iz nerjavečega jekla tip 318L

C-el. – ogljikove elektrode

C-filter – ogljikova filter gobica za akvarije, uporabljena kot elektroda

C-tkanina – ogljikova tkanina uporabljena za elektrodo

Al-el. – aluminijeva elektroda

Dei. H₂O – deionizirana voda

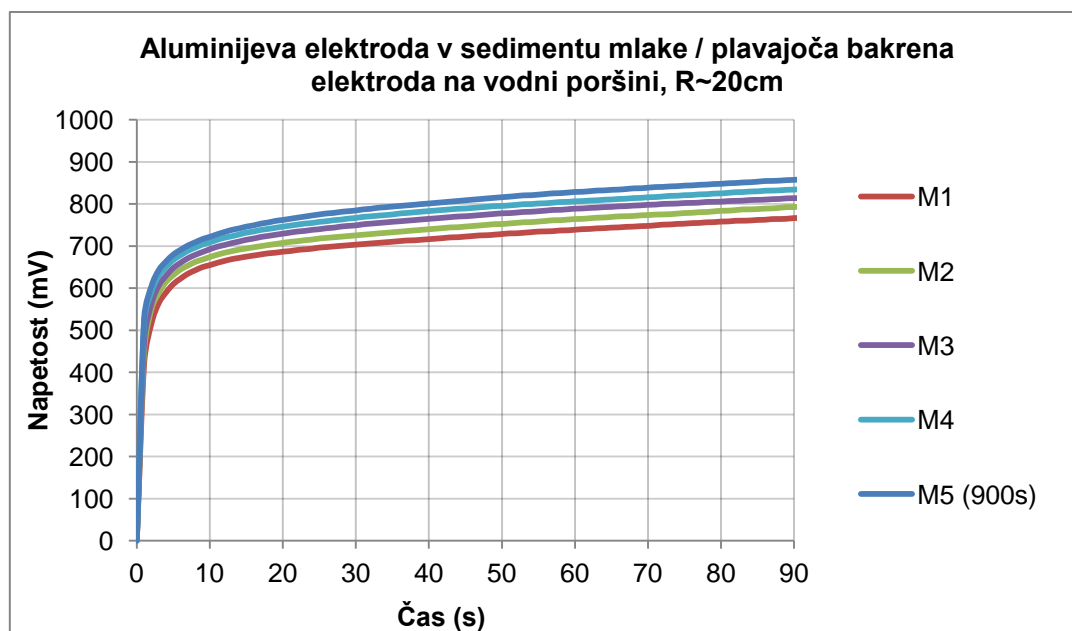
Dem. H₂O – deminiralizirana voda

1 UVOD

V tem magistrskem delu je predstavljena ocena uporabnosti elektrokemijskih potencialov, ki so prisotni na obstoječih čistilnih napravah, kot posledica različnih biokemijskih okolij v različnih fazah čiščenja oziroma med različnimi reaktorji / bazeni. Za oceno uporabnosti elektrokemijskih potencialov na izbranih virih so bile izvedene laboratorijske meritve in meritve na terenu z uporabo prilagojene merilne naprave z možnostjo izračuna shranjene energije v kondenzatorju znane kapacitivnosti. Namensko razvita metodologija omogoča hitro in učinkovito kvantifikacijo analiziranih nizkoenergijskih virov elektrokemične energije in je zato uporabna na področju razvijajoče se tehnologije "nabiranja energije" oziroma z angleškim izrazom Energy Harvesting (EH).

1.1 Dosedanje delo na področju elektrokemijskih potencialov

Povod za tovrstno raziskavo predstavljajo zanimivi rezultati meritev v vodnem okolju, natančneje med sedimentom in vodno gladino mlake, ki sem jih opravil v sklopu samostojnega raziskovalnega projekta z naslovom "Ocena elektrokemičnih potencialov iz okolja za aplikacijo v sodobne tehnologije", na Fakulteti za znanosti o okolju, Univerze v Novi Gorici (Luin, 2013). Rezultati so bili pridobljeni z uporabo modificiranega digitalnega merilnika Agilent U1272A, prilagojenega za merjenje elektrokemijskih potencialov med različnimi biokemičnimi okolji. Glavni zaključek samostojnega projekta je potrditev obstoja uporabnih elektrokemičnih potencialov oziroma nizkoenergijskih virov v okolju, za namene EH tehnologije, z uporabo razvite merilne metodologije.



Slika 1: Rezultati meritev elektrokemičnih potencialov med sedimentom in površino mlake (Luin, 2013)

Na sliki 1 so predstavljeni rezultati meritev potencialov v vodnem okolju opravljenih v sklopu samostojnega raziskovalnega projekta. Krivulje na grafu predstavljajo 90

sekundne meritve na istem viru z vmesnimi deset sekundnimi kratkostičnimi prekinitvami, ki izpraznijo kondenzator pred ponovnim merjenjem. Primerjava meritev (M1 – prva meritev, M2 do M5 ponovitve) poda podatek o stabilnosti nizkoenergijskega vira (natančnejši opis metodologije v nadaljevanju pod naslovom 3 EKSPERIMENTALNI DEL). Kot je razvidno iz grafa se je z vsako ponovitvijo kondenzator spojen na terminal merilnika polnil hitreje, kar je najverjetneje posledica povečanja biokemijske aktivnosti na merilnih elektrodah s časom. Povprečna moč za prvih šestdeset sekund merjenja za prvo meritev znaša 460 nW in 570 nW za peto ponovitev. Doprinos energije v prvih šestdesetih sekundah za prvo meritev znaša 27 μ J in 34 μ J za peto ponovitev. Iz rezultatov meritev je bilo ugotovljeno, da uporaba aluminijaste ploščice površine 160 cm² za sedimentno elektrodo in plavajoče bakrene spirale s površino 16 cm² za vodno elektrodo, proizvede dovolj električne energije za delovanje naprave z majhno porabo energije. Na sliki 2 je prikazano delovanje digitalne ure s porabo 1,2 μ W (tok 1 μ A pri napetosti 1,2 V), ki je bila neposredno povezana s pozitivnim terminalom na plavajočo bakreno elektrodo in z negativnim terminalom na aluminijasto sedimentno elektrodo. Ura je delovala zgolj čez dan, ponoči je potencial deloma upadel, kar je najverjetneje posledica vpliva fotosinteze na biokemične potenciale v vodnem ekosistemu, natančneje med sedimentom in vodno površino (Luin, 2013).



Slika 2: Delovanje digitalne ure z uporabo odkritega nizkoenergijskega vira v vodnem okolju (Luin, 2013)

V zaključkih poročila samostojnega raziskovalnega projekta so bile podane ključne smernice za nadaljnje raziskovanje elektrokemičnih potencialov v okolju. Smernice zajemajo:

- izvedbo večjega števila meritev z namenom preizkušanja, izboljšanja in prilagajanja metodologije v novih okoljih oziroma merilnih mestih,
- izvedbo kvantifikacije izmerjenih elektrokemičnih potencialov s pomočjo ustreznega algoritma za preračun doprinosa energije oziroma moči iz analiziranih nizkoenergijskih virov,
- primerjava zmogljivosti delovanja z uporabo različnih nastavitev merilnega sistema,
- preizkušanje uporabnosti nizkoenergijskih virov za tehnologijo EH in
- testiranje delovanja majhnih elektronskih naprav z uporabo zbrane energije oziroma neposredno iz odkritih nizkoenergijskih virov.

1.2 Opravljeno delo v tej raziskavi

V nadaljevanju je predstavljena izpopolnjena metoda, ki se je izkazala kot učinkovita, hitra in enostavna za zaznavanje in merjenje potencialov med različnimi biokemičnimi okolji in sočasno ugotavljanje energijske gostote vira. Bistvena prednost metode je možnost izračuna shranjene energije v kondenzatorju, ki je spojen med terminala merilnika, preko znane kapacitivnosti kondenzatorja in napetosti. To omogoča uporabo zgolj enega digitalnega merilnika za merjenje pridobljene energije ter s tem lažje, hitrejše in enostavnejše iskanje oziroma ugotavljanje primernosti nizkoenergijskih virov za tehnologijo EH.

Za potrebe te raziskave so bile izvedene laboratorijske meritve elektrokemijskih potencialov med različnimi raztopinami, različnimi materiali za elektrode (ogljikove elektrode, ogljikova tkanina, ogljikov vodni filter, nerjaveče jeklo tip 318L, aluminij, osnovne elektrode digitalnega merilnika ter kombinacije različnih materialov in elektrod). Meritve elektrokemijskih potencialov med različnimi raztopinami in deionizirano vodo, med različnimi raztopinami in med različnimi koncentracijami istih raztopin so bile izvedene z uporabo elektrolitskega mostu, ki je bil sestavljen iz filter papirja, gumijaste cevke, 1M NaCl raztopine in dodatka super-absorpcijskega polimera za preprečitev izhajanja in mešanja raztopine NaCl. Opravljene so bile tudi meritve potencialov med elektrodama iz različnih materialov v isti čaši, brez uporabe elektrolitskega mostu ali membrane. V laboratoriju so bile preizkušene raztopine Na_2CO_3 in NaOH kot elektrolitski medij za različni elektrodi v isti čaši, na terenu pa vode iz čistilnih naprav in greznice. Terenske meritve so bile opravljene na več let delujoči hišni biološki čistilni napravi v vasi Rubije in na hišni greznici v vasi Sveto na Krasu, ki deluje že 25 let.

1.3 Raziskovalni in družbeni problem

Povečane potrebe po pitni vodi, globalno večanje porabe vode in posledično večanje količin odpadnih vod, vodi k dejstvu, da bo v prihodnjih letih povečan razvoj na področju čistilnih naprav in tehnologij za čiščenje vseh vrst voda. Industrijske odpadne vode imajo navadno specifične in konstantne lastnosti, medtem ko se lastnosti komunalnih odpadnih vod lahko precej razlikujejo s časom. Kombiniranje čiščenja odpadnih vod in sočasno generiranje električne energije se v praksi že izvaja na dva načina: z anaerobnim razkrojem in s tem pridobivanja bioplina (sestavljen večinoma iz ogljikovega dioksida in metana) ali z uporabo mikrobnih gorivnih celic, ki pretvarjajo biokemijski potencial v električno energijo. Možna je tudi energetska izraba vodika v gorivnih celicah, kar omogoča pretvarjanje shranjene kemične energije v električno.

Tehnologija EH zbira in pretvarja zunanje vire energije, kot so: sončna, termična, vetrna, kinetična, vibracijska, biokemična, gradienti slanosti, itd. v električno energijo potrebno za delovanje majhnih avtonomnih elektronskih naprav. Slednje naprave so v praksi večinoma razni senzorji in brezžična merilna tehnika, ki jim uporaba tehnologije EH bistveno podaljša avtonomijo delovanja baterije. Baterija ni nujno potrebna, če je nabiranje energije zadostno in stabilno skozi daljše časovno obdobje. V tem primeru se naprave napajajo direktno iz sistema EH. Namen tega raziskovalnega dela je analiza uporabnosti kemičnih potencialov na čistilni napravi za uporabo v namene EH, kjer bi merilno tehniko poganjali biokemični potenciali znotraj čistilne naprave.

Čeprav je količina zbrane energije majhna, ni izključeno dejstvo, da je vselej koristna in uporabna, še posebej na oddaljenih in odročnih mestih. Z razmahom nanotehnologije postajajo sodobna elektronska vezja vse manjša, kar posledično zmanjša tudi potrebno energijo za njihovo delovanje. Z množično uporabo tehnologije EH se zmanjšuje potreba po baterijskih vložkih, kar posledično zniža onesnaževanje okolja in s tem zdravja živih bitij. Avtonomno delovanje naprav brez uporabe baterij, sodi med smernice trajnostnega razvoja (EPA, 2007).

1.4 Cilji magistrskega dela

Glavni cilji magistrskega dela vključujejo izdelavo ustrezne standardizirane merilne metodologije z uporabo modificiranega digitalnega merilnika napetosti z možnostjo beleženja podatkov. Merilnik sekundno beleži naraščanje napetosti na dodanem kondenzatorju. Sledi procesiranje in obdelava zabeleženih podatkov ter izdelava algoritma v programu Microsoft Excel, ki omogoča kvantifikacijo izmerjenih biokemičnih potencialov na čistilnih in sorodnih napravah ter ostalih nizkoenergijskih virih. Za potrebe kvantifikacije je potrebno izmerjene in zabeležene napetosti na kondenzatorju znane kapacitivnosti preračunati v električno moč in doprinos energije v odvisnosti od časa. Na podlagi pridobljenih kvantitativnih rezultatov ter primerjave terenskih in laboratorijskih rezultatov je podana ocena uporabnosti izdelane metodologije in testiranih nizkoenergijskih virov za namene tehnologije EH.

2 TEORETIČNE OSNOVE

V tem poglavju so opisane teoretične osnove oksidacijsko redukcijskih potencialov v okolju, sočasne proizvodnje energije in čiščenja odpadnih voda ter bistvena dejstva o čistilnih napravah.

2.1 Definicija oksidacijsko-redukcijskega potenciala

Skladno z EPA terenskim priročnik je "oksidacijsko-redukcijski potencial (ORP) merilo za ravnotežni potencial, glede na standardno vodikovo elektrodo, ki nastane na meji med elektrodo iz žlahtne kovine in vodno raztopino, ki vsebuje elektroaktivne redoks vrste" (EPA, 2013).

2.2 Elektrokemijski potenciali v okolju

Elektrokemijski potenciali so v okolju stalen in pogost pojav. ORP, tudi redoks potencial, je merilo tendence kemijskih zvrsti, da bi prejele ali oddale elektrone. Snov oziroma raztopina, ki ima pozitiven ORP ima tendenco k prejemanju elektronov – takšna snov ali raztopina se reducira s tem ko oksidira drugo snov. Snov oziroma raztopina, ki ima negativen ORP pa ima tendenco k oddajanju elektronov – takšna snov ali raztopina se oksidira s tem ko reducira drugo snov.

Tla so primer gradienta elektrokemijskega potenciala v naravi, ko v prsti z globino praviloma pada oksidacijsko redukcijski potencial. V naravi so redoks gradienti prisotni v sedimentno-vodnih plasteh, znotraj vodnih in kopenskih sedimentov (Whitfield, 1972; Reimers in sod., 2001; Tender in sod., 2002). Ti gradienti nastanejo kot produkt prostorsko ločenih mikrobno povzročenih redoks reakcij, povezanih z mikrobiološkim razkrojem organske snovi (Froelich in sod., 1979). V prsti kjer se izmenjujejo suhi in mokri pogoji prihaja do večjih nihanj ORP. Meritve ORP se izvajajo pogosto za ugotavljanje kakovosti voda (Suslow, 2004).

V vmesnem okolju sediment – morska voda je kisik prisoten in omogoča mikrobiološko aerobno dihanje. Globlje v sedimentu, kjer je prisotnost kisika manjša, potekajo drugi mikrobiološko povzročeni redoks procesi, ki reducirajo nitrat, železo in mangan pri razkroju organske snovi. Bio-geokemično coniranje nastane kot posledica spremembe proste energije (ΔG) pridobljene iz zaporednih reakcij (Girguis in sod., 2010).

Teoretično, če so vse reakcije znane, je razlika v redoks potencialih med členom (ΔE) prejemnikom elektrona in donatorjem elektrona lahko izračunana preko naslednje enačbe:

$$\Delta E = -n \cdot F \cdot \Delta G \quad (1)$$

kjer n predstavlja število prenesenih elektronov in F predstavlja Faradejevo konstanto (96,485 coulomb / mol).

V praksi (na terenu) pa vse reakcije zaradi kompleksnosti sistema niso znane, zato lahko teoretično izračunane vrednosti precej odstopajo od dejanskih vrednosti. ORP je mogoče izmeriti z ustreznimi merilniki, rezultat pa je podan v voltih (V) oziroma

milivoltih (mV). Ker je merljivost absolutnega potenciala nenatančna, so redoks potenciali definirani relativno na referenčno elektrodo. Standardna vodikova elektroda (Standard Hydrogen Electrode – SHE) je referenčna elektroda, ki ima arbitrarno določen polovični celični potencial 0,0 mV (IUPAC, 1997).

Elektrokemijski člen je naprava, ki energijo, ki se sprosti pri spontani redoks reakciji, pretvarja v električni tok. Moč (Watt) je napetost oziroma potencial (Volt) pomnožen s tokom elektronov (Amper). Energija (Joule) je moč pomnožena s časom (sekunda). Za generiranje električne energije je potrebna vzpostavitev tokokroga, kar omogoča meritev toka elektronov v amperih (A) oziroma v miliamperih (mA).

2.3 Čiščenje odpadnih voda in sočasna proizvodnja energije

Čiščenje odpadnih vod je ključnega pomena za preprečevanje ekoloških problemov povezanih z izpusti onesnaženih voda v okolje. Znanost in tehnološki razvoj na področju čistilnih naprav sta privedla do uporabe številnih učinkovitih sistemov za prečiščevanje vseh vrst odpadnih vod, z namenom varovanja vodnih teles in posledično okolja ter zdravja živih bitij v ekosistemu. Razvoj čistilnih naprav že združuje področji čiščenja odpadnih vod in generiranja električne energije s pomočjo (mikro)bioloških gorivnih celic, ki že kažejo uporabne lastnosti. Produkt tovrstnih kombiniranih čistilnih naprav je torej prečiščena voda, odvečno blato (mulj) in pridobljena električna energija.

Najbolj je opazen napredek na področju bioloških oziroma mikrobnih gorivnih celic (MFC), kjer vodilni raziskovalci že dosegajo uporabne količine energije. Mikrobnne gorivne celice se raziskovalno uporabljajo v postopkih čiščenja odpadnih vod, kjer mikroorganizmi (eksoelektrogene bakterije) v anaerobnih pogojih razkrajajo organsko snov in nastale elektrone prenašajo v tokokrog preko anode (Ahn and Logan, 2013).

Po poročanju Du FangZhou in sod. (2011), ki so izvedli poskus z brez-membransko mikrobnno gorivno celico, je bila maksimalna napetost 160,7 mV in maksimalna gostota moči 24,33 mW/m³ z uporabo 1000 Ohm upora.

Navadno so čistilne naprave sestavljene iz več med seboj ločenih reaktorjev oziroma bazenov, v katerih potekajo različni biokemijski procesi, ki se odražajo v različnih vodnih parametrih med bazeni npr.: koncentracijah posameznih snovi v vodi, pH, ORP, biokemijski potrebi po kisiku, temperaturi, gostoti, itd.

Namen malih čistilnih naprav, velikosti do 25PE, je ustrezno očistiti odpadno vodo do take mere, da jo bo v skladu s predpisi in zahtevami mogoče odvajati v okolje. Na tržišču je moč kupiti male biološke čistilne naprave, katere za svoje delovanje ne potrebujejo dodatne energije (električne energije). Kakorkoli večina hišnih bioloških čistilnih naprav dostopnih na trgu za svoje delovanje potrebuje električno energijo za krmiljenje sistema in delovanje kompresorja, ki skrbi za prezračevanje odpadne vode.

Populacijska enota oz. populacijski ekvivalent (PE) je enota za obremenjevanje vode, ki ustreza onesnaženju, katerega povzroči en prebivalec na dan. Izraža se v gramih petdnevne biokemijske potrebe po kisiku na dan (g BPK₅/dan). 1 PE je enak 60 g BPK₅/dan (Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda iz virov onesnaževanja. Ur. l. RS št. 35/96).

2.4 Razlikovanje ORP vrednosti glede na prisotnost kisika

Pri aerobnih pogojih mikroorganizmi uporabljajo kisik kot prejemnik elektronov, zato je potrebno, da je v sistemu prisoten raztopljen kisik (nad 0,5 mg/L). Anoksični pogoji pomenijo, da je kisik pridobljen iz nitritnega in nitratnega dušika (NO_2 , NO_3). Anaerobni pogoji predstavljajo okolje brez prisotnega raztopljenega kisika, zato mikroorganizmi pridobivajo potreben kisik iz organskih spojin ali iz sulfatnega iona (SO_4^{2-}) (Roš in Župančič, 2010).

Oksidacijsko redukcijski potenciali (ORP) se med zgoraj opisanimi pogoji razlikujejo:

- pri anaerobnih pogojih od -300 mV do -50 mV,
- pri anoksičnih pogojih od -50 mV do +50 mV,
- pri aerobnih pogojih od +50 mV do +400 mV

2.5 Tehnologija nabiranja energije

Tehnologija EH ali nabiranja energije po definiciji (Harrop, 2009) pomeni uporabo energije iz okolja za zagotavljanje električne energije za delovanje majhnih elektronskih naprav, katere postanejo avtonomne oziroma samozadostne in zato ne potrebujejo dodatnega zunanjšega vira energije, navadno za daljša časovna obdobja. Tehnologija deluje na principu pretvarjanja znanih nizkoenergijskih virov, kot so: človeške aktivnosti, temperaturne razlike, vibracije ali premikanja, biokemični potencial vodnih okolij, prsti in vegetacije, ultravijolična, infrardeča in vidna svetloba, itd., v električno energijo.

Ustrezen elektronski EH vmesnik ali modul pretvori nizkonapetostne vire energije (pod 500 mV) s pomočjo pretvornika v napetosti prilagojene porabniku zbrane energije. EH sistem zbrano in obdelano energijo shrani v ustrezne tankoplastne baterije, ultra ali super kondenzatorje, kateri imajo bistveno večjo kapaciteto ter veliko manjšo izgubo energije od običajnih kondenzatorjev (Energyharvesting.net, 2013).

Pogosti uporabljeni viri za tehnologijo EH (Energyharvesting.net, 2013):

- mehanska energija – iz virov kot so vibracije, mehanska obremenitev in pritisk,
- termična energija – viri odpadne toplotne energije (peči, grelniki, trenje, itd.)
- svetlobna energija – ulovljena sončna in sobna svetloba preko foto senzorjev, foto diod ali solarnih panelov
- elektromagnetna energija – iz induktorjev, tuljav in transformatorjev
- (naravna) energija iz okolja – energija sonca, vetrov, vodnih pretokov, oceanski tokov
- človeško telo – kombinacija mehanične in termične energije organizmov ali preko njihove aktivnosti kot je sedenje, hoja, itd.
- ostali viri energije – iz raznih biokemičnih virov, med katere sodijo tudi biokemični potenciali iz čistilnih naprav in podobnih sistemov

Pomembno je poudariti, da so zgoraj omenjeni viri praktično neomejeni in brezplačni, če obstaja možnost njihovega zbiranja na oziroma blizu lokacije EH sistema. Ključnega pomena pri načrtovanju EH sistema je ustrezno prilagajanje lastnosti nizkoenergijskega vira energije, EH modulov, shranjevalnega medije električne energije in končnega porabnika zbrane energije. EH naprave za svoje delovanje potrebujejo nekaj zbrane električne energije, kar je pomembno pri računanju bilance med zbrano energijo in porabljeno. Primerno načrtovan sistem izboljša razmerje med stroški in koristi, kar omogoča krajšo povračilno dobo investicije.

Osnove EH (Texas Instruments, 2013):

- je proces lovljenja in pretvarjanja v okolju prisotnih energij v uporabno električno energijo,
- nanaša se na majhne samostojne naprave, katere za delovanje ne potrebujejo baterij,
- je idealna tehnologija za nadomeščanje baterij v primerih, ko uporaba le teh ni ugodna in praktična (odročni in oddaljeni kraji, stroški zamenjave višji od cene baterij, itd.).

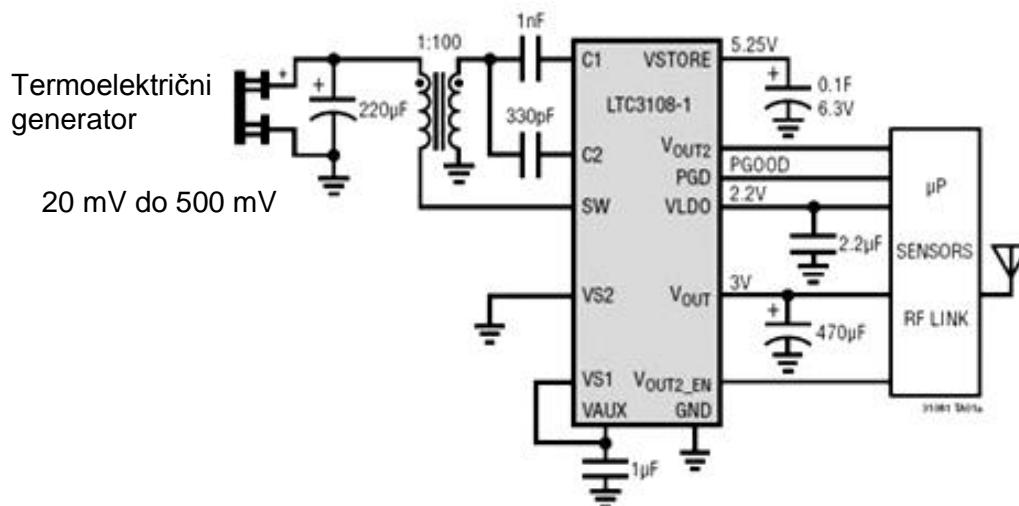
Lastnosti EH aplikacij (Texas Instruments, 2013):

- sposobnost delovanja s čim manjšo porabo v stanju pripravljenosti in stanju delovanja,
- sposobnost takojšnjega vklopa / izklopa naprave,

- sposobnost delovanja pri nizkih napetostih,
- čim manjše izgube energije.

Družba Linear Technology Corporation načrtuje, proizvaja in trži široko paleto visoko zmogljivih analognih integriranih vezij. Med drugim proizvaja elektronska vezja in čipe namenjene za aplikacijo v EH sisteme. Ponujajo proizvode, kot je LTC3108-1, za upravljanje porabe energije (angleški izraz "power management"), kateri z visoko učinkovitostjo pretvarjajo različne vire energije v električno energijo z možnostjo reguliranja napetosti za direktno uporabo in / ali za shranjevanje energije. Slednji čipi oziroma stikalni napajalniki za regulirano povečevanje napetosti zbirajo, pretvarjajo in shranjujejo energijo od napetosti 20 mV dalje.

Na sliki 3 je sicer prikazan termoelektričen generator oziroma Peltierov člen, ne glede na to je v praksi mogoče priklopiti katerikoli nizkoenergijski vir, pri tem pa je potrebno upoštevati vhodno napetost in temu prilagoditi razmerje začetnega transformatorja. Slednje znaša 1:100 na sliki 3, kar ustreza napetosti okrog 20 mV. Za večje napetosti je potrebno manjše razmerje.



Slika 3: Tipična aplikacija EH modula LTC3108-1 "Ultralow voltage step-up converter and power manager" ali "stikalni napajalnik za povečanje zelo nizkih vhodnih napetosti s krmilnikom porabe" družbe Linear Technology (Linear Technology Corporation, 2013; <http://www.linear.com/product/LTC3108-1>)

Lastnosti:

- delovanje od vhodne napetosti 20 mV dalje
- upravljalni sistem:
 - nastavljiva izhodna napetost: 2,5 V, 3 V, 3,7 V ali 4,5 V
 - LDO ("low drop out regulator"): 2,2 V pri 3 mA
 - logično kontroliran izhod
 - rezervni energijski izhod
- indikator stanja moči
- uporablja kompaktno množilnike napetosti

Znano je, da je pridobljena količina energije majhna ampak v določenih primerih uporabna. Z razvojem sodobne tehnologije je potrebna energija za delovanje sodobnih naprav vse manjša, še posebej na področju kontinuiranih meritev na težko dostopnih

ali oddaljenih mestih. Na čistilnih napravah bi električno energijo zbrano s pomočjo EH lahko uporabili za delovanje senzorjev za nadzor smiselnih parametrov prečiščenih odpadnih voda oziroma voda v procesu čiščenja. Nekaj primerov parametrov: pH, ORP, temperatura, raztopljen kisik, KPK, BPK, pretok vode, itd.

V spodnji preglednici 1 so podani ključni parametri izvzeti iz Uredbe o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda iz virov onesnaženja. Na podlagi teh parametrov so bile izbrane raztopine za laboratorijske meritve znanih snovi in njihovih koncentracij.

2.6 Mejne vrednosti osnovnih parametrov odpadne vode

Mejna vrednost emisije snovi je vrednost, na podlagi katere se določa čezmerna obremenitev, povzročena z odvajanjem odpadne vode v kanalizacijo ali neposredno v vode (Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda iz virov onesnaževanja. Ur. l. RS št. 35/96).

Preglednica 1: Povzetek mejnih vrednosti parametrov odpadne vode za odvajanje neposredno v vode

Parameter	Enota	Mejne vrednosti
Kemijska potreba po kisiku – KPK	mg/l	120
Petdnevna biokemijska potreba po kisiku – BPK ₅	mg/l	25
Neraztopljene (suspendirane) snovi	mg/l	80
Nitratni dušik	mg/l	30
Nitritni dušik	mg/l	1,0
Amonijev dušik	mg/l	10
Celotni fosfor	mg/l	2,0 (1,0*)
Skupno število koliformnih bakterij	MPN/100 ml	20.000
Število koliformnih bakterij fekalnega izvora	število/100 ml	12.000
Števili streptokokov fekalnega izvora	število/100 ml	2.000

* Velja za odvajanje odpadnih vod v:

- vode na vodozbirnem področju naravnih jezer,
- ustja rek, ki se izlivajo v obalno morje in
- obalno morje.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

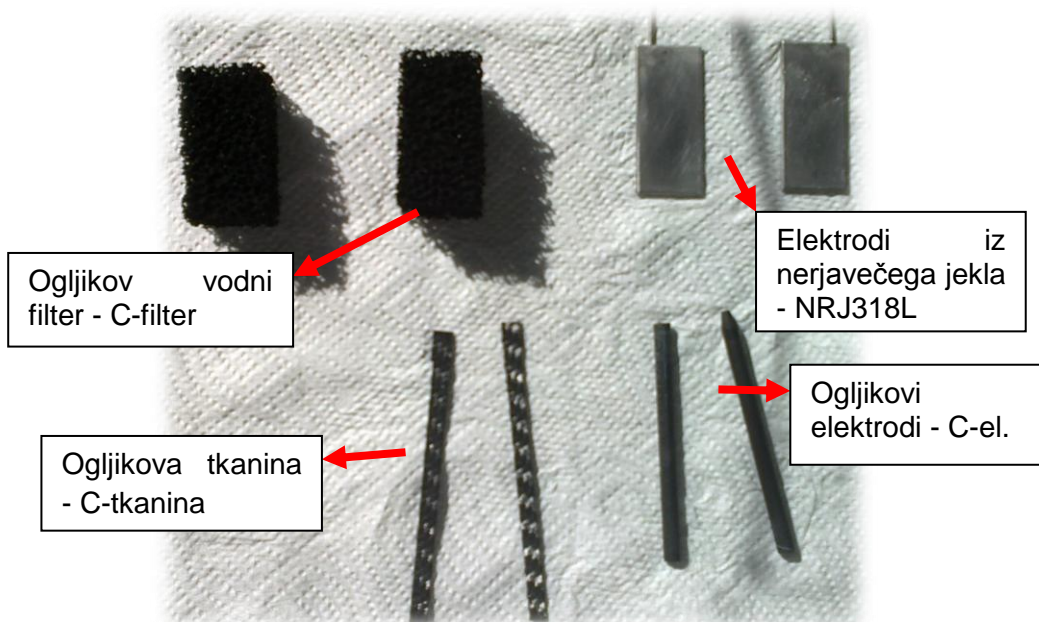
3.1 Metodologija

Metodologija laboratorijskih meritev je prilagojena lastnostim čistilnih naprav. Za oceno uporabnosti elektrokemijskih potencialov prisotnih na čistilnih napravah so bile izvedene laboratorijske meritve in meritve na terenu z namensko prilagojeno merilno napravo, katere podrobnejši opis sledi v nadaljevanju. Merjenje elektrokemijskih potencialov med različnimi komponentami čistilne naprave je najpomembnejši del terenskih meritev v tem raziskovalnem delu.

Uporabljena merilna naprava je modificiran večfunkcijski digitalni merilnik Agilent U1272A, ki omogoča časovno meritev naraščanja napetosti (začetna vrednost 0 mV) na dodanem kondenzatorju med terminaloma elektrod. Iz rezultatov tovrstnih meritev je moč preračunati shranjeno energijo v kondenzatorju z uporabo enačbe 2. S to napravo sem opravil laboratorijske meritve znanih raztopin in analiziral elektrokemijske potenciale na čistilni napravi znotraj posameznega bazena (reaktorja) in med bazeni z različno stopnjo in tipom onesnaženosti vode.

3.2 Materiali uporabljeni za elektrode

V meritvah so bile uporabljene sledeče vrste elektrod oziroma materialov: ogljikove elektrode (C-el.), ogljikova tkanina (C-tkanina), ogljikov vodni filter (C-filter) in nerjaveče jeklo tip 318L (NRJ318L). Preizkušene so bile tudi osnovne elektrode digitalnega merilnika sestavljene nerjaveče kovine (na grafih označeno: "E0") in ostali materiali, na primer aluminij. Aktivne površine uporabljenih elektrod so bile pri standardiziranih meritvah v laboratoriju in na terenu za vse testirane raztopine in kombinacije enake in niso presegale 1,5 cm² na elektrodo. Večje površine elektrod so bile uporabljene pri raztopinah in kombinacijah elektrod s predhodnimi dobrimi rezultati.



Slika 4: Materiali uporabljeni za merilne elektrode

3.3 Opis merilne tehnike

Za merjenje elektrokemijskih potencialov sem uporabljal več funkcijske digitalne merilnike. V nadaljevanju sta predstavljena merilnika proizvajalcev Agilent in Volcraft s katerima sem pridobil rezultate podane v tej raziskavi.

3.3.1 Agilent U1272A

Merilnik Agilent U1272A je profesionalna elektronska merilna naprava s številnimi uporabnimi funkcijami in izboljšano natančnostjo. Pomembne lastnosti za eksperimente predstavljene v tem delu so: shranjevanje podatkov (10000 spominskih točk), povezljivost s računalnikom preko IR – USB vmesnika ali preko "Bluetooth" tehnologije za prenos podatkov in izvajanje meritev na daljavo, natančnost meritve napetosti enosmernega toka, širok razpon upornosti (do 300 M Ω), široko okolje natančnega delovanja za temperaturo in vlago in zaščita pred vstopom vode in prahu v merilnik.

Preglednica 2: Specifikacije merilnika Agilent U1272A

MERJENJE	
Napetost	do 1000 V AC, DC
Osnovna natančnost napetosti (DC)	0.05% + 2
Tok	Do 10 A (20 A za 30 s)
Upornost	Do 300 M Ω
Ostale merilne funkcije	Frekvenca, kapacitivnost, temperatura, test diod
Pametna meritev upornosti	Da
SPLOŠNO	
Shranjevanje podatkov	10 000 merilnih točk
Povezljivost	IR-USB in Bluetooth
Temperaturno območje delovanja	-20 do 55 °C
Nadmorska višina	do 3000 m
Prašna in vodna zaščita	IP 54
Življenjska doba baterije	do 300 ur 4X AAA Alkalne
Območje delovanja	-20 do 55 °C, 0% do 80% Relativna Vlažnost Celotna natančnost: 80% RV za temperature do 30 °C, linearno padanje natančnosti 50% RV pri 55 °C

3.3.2 Voltcraft VC444

Voltcraft VC444 je nizkocenovni digitalni merilnik opremljen z osnovnimi funkcijami, kot so: meritev napetosti, upornosti in toka. Merilni razpon napetosti je med 100 μ V in 600 V, tokovno merilno območje pa sega od 100 nA do 10 A. Upornost je možno meriti do 20 MOhmov. Ostale funkcije in lastnosti merilnika so: logično preverjanje tranzistorjev, 31/2 mestni LCD zaslon in spominska tipka ("HOLD" gumb).

Merilnik VC444 je bil uporabljen za prvotne meritve na terenu, za dvojno preverjanje meritev, za razvoj in testiranje delovanja modifikacije z uporabo različnih nastavitvev merilnega sistema.

Preglednica 3: Lastnosti merilnika Voltcraft VC444

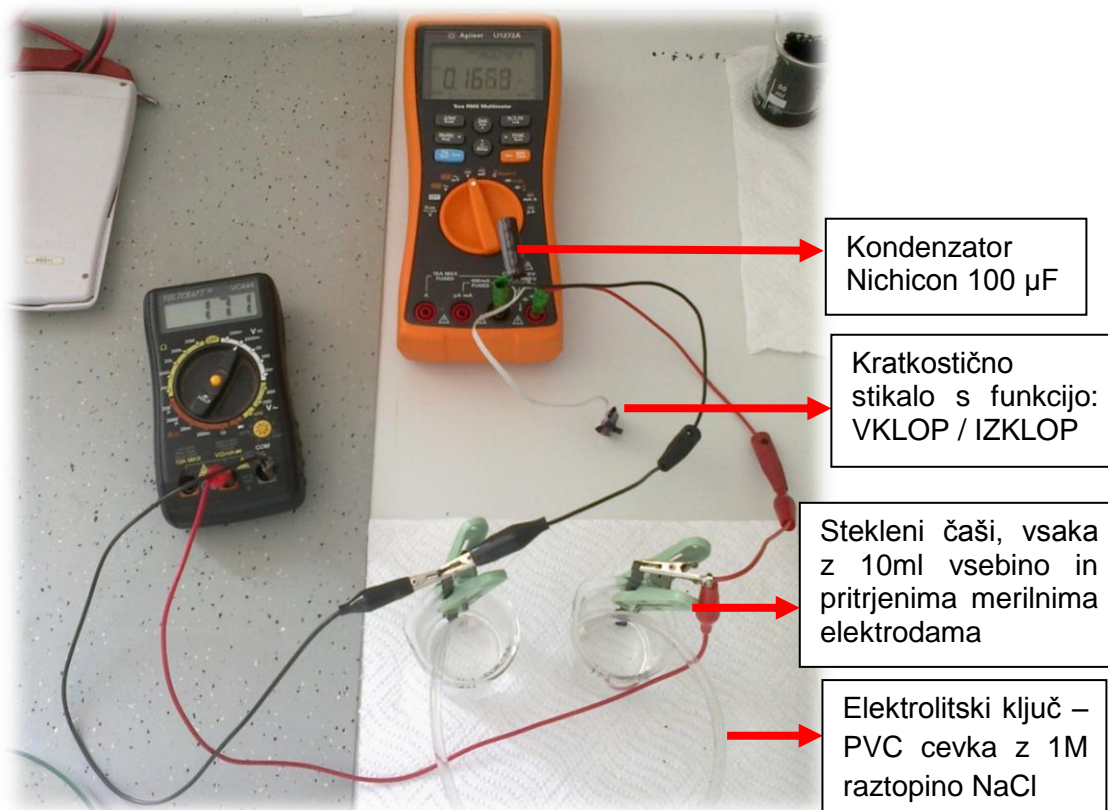
Način	Območje	Natančnost	Resolucija
DC Napetost	200 mV – 200 V	$\pm(0,5\%+2)$	100 μ V – 100 mV
	600 V	$\pm(0,8\%+2)$	1 V
AC Napetost	200 V – 600 V	$\pm(1,2\%+10)$	100 mV – 1 V
Tok	200 μ A – 20 mA	$\pm(1,0\%+2)$	100 nA – 10 μ A
	200 mA	$\pm(1,2\%+2)$	100 μ A
	10 A	$\pm(2,0\%+5)$	10 mA

3.4 Modifikacija digitalnega merilnika

Prve meritve na terenu opravljene z merilnikoma Voltcraft VC444 in Agilent U1272A, so razkrile težavnost merjenja potencialov v različnih redoks okoljih predvsem zaradi hitrih in znatnih sprememb v napetosti preko različnih merilnih točk na majhnem območju. Potencial se je med meritvami spreminjal oziroma osciliral, tudi če so bile merilne elektrode v času merjenja na istem merilnem mestu. Po več poskusih je bilo jasno, da zgolj z meritvijo napetosti med elektrodama digitalnega merilnika, ustrezna kvantifikacija in analiza potencialov ne bo izvedljiva. Pomembno dejstvo je, da za pridobitev podatkov o zbrani ali porabljeni energiji, potrebno izvesti meritev napetosti in meritev toka istočasno, kar zahteva zaporedno vezavo drugega merilnika. Zato sem pričel iskati nov način za merjenje energijske gostote virov.

3.4.1 Opis modifikacije DM Agilent U1272A

Z namenom izboljšanja merilne tehnike, sem merilnik Agilent U1272A modificiral tako, da sem med terminala obeh merilnih elektrod dodal kondenzator (Nichicon 100 μ F) in kratkostično stikalo (vklop/izklop) za izpraznitev kondenzatorja med meritvami. Modifikacija se je izkazala za učinkovito in uporabno tehniko merjenja potencialov, ki ne samo odpravlja zgoraj opisanih merilnih težav ampak omogoča tudi primerjavo med različnimi viri energije, oceno stabilnosti vira in kvantitativni izračun električne moči in shranjene energije v kondenzatorju.

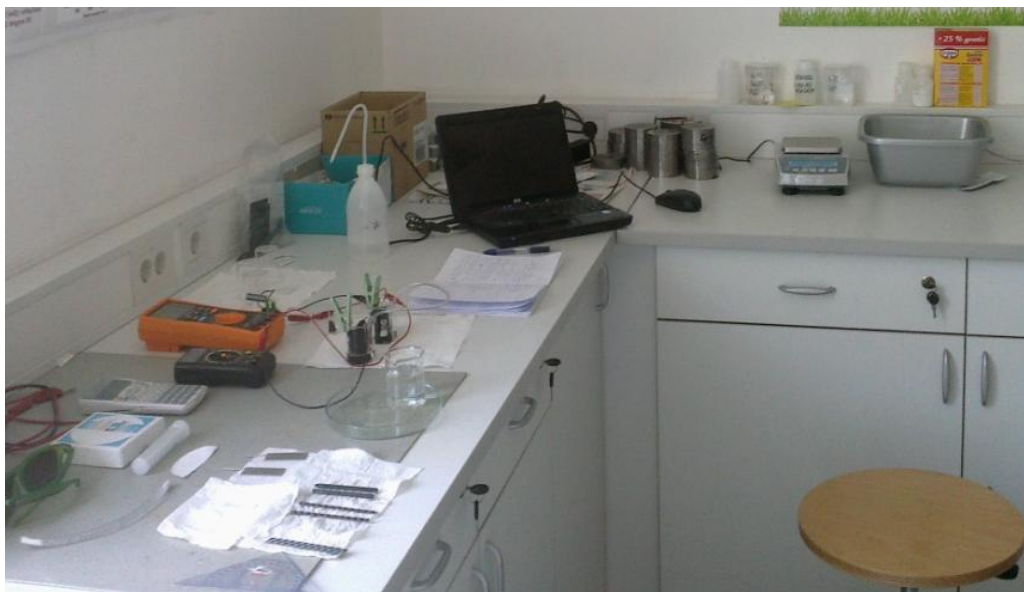


Slika 5: Laboratorijska meritev elektrokemijskih potencialov z uporabo modificiranega merilnika Agilent U1272A

Modifikacija poleg opisanih prednosti omogoča branje vrednosti iz ekrana merilnika, tudi po prenehanju stika med elektrodami in izvorom energije oziroma merilni mestom zaradi shranjene energije v kondenzatorju. S časom se vrednosti znižajo zaradi izgubljanja energije iz kondenzatorja. Slednji efekt je znan kot puščanje oziroma samopraznjenje (ang.: *capacitor leakage*) in je odvisen od tipa in kvalitete kondenzatorja.

Za popolno izpraznjene kondenzatorja pred ponovno meritvijo je bilo uporabljeno kratkostično stikalo s funkcijo VKLOP / IZKLOP (ON/OFF), ki v trenutku izprazni kondenzator in do ponovnega preklopa ohranja celoten merilni sistem v kratkostičnem tokokrogu. Čas med meritvami, ko je kratkostično stikalo vklopljeno in digitalni merilnik beleži ničelne vrednosti, sem standardiziral na deset sekund za vse meritve opravljene v tej raziskavi, kar je ključno za smiselno primerjavo opravljenih meritev v različnih okoljih in/ali različnih lokacijah. Prav tako sem standardiziral čas posamezne meritve na 60 sekund, izjemoma dlje v primerih, ko je potencial še vedno relativno hitro naraščal. Na vsakem viru oziroma vsaki testirani kombinaciji raztopin(-e) in elektrod sem opravil 3 meritve. Izjeme z več ponovitvami so posebej navedene.

Merilnik sem nastavljal na sekundno beleženje vrednosti meritev, kar pomeni 60 spominskih točk za posamezno meritve in 10 spominskih točk za izpraznitev kondenzatorja z vklopom kratkostičnega stikala med ponovitvami meritev. V času, ko je kratkostično stikalo vklopljeno, merilnik beleži ničelne vrednosti, kar olajša pregled in obdelavo zabeleženih podatkov. Za lažji potek dela sem vodil dnevnik meritev z vnaprej označenimi merilnimi točkami za pričetek in konec beleženja vrednosti ter vklop in izklop kratkostičnega stikala.



Slika 6: Laboratorijske meritve elektrokemičnih potencialov znanih raztopin so bile opravljene v Laboratoriju za raziskave materialov UNG

3.4.2 Celoten potek posamezne meritve z modificiranim merilnikom:

- 1) Vklon kratkostičnega stikala,
- 2) vklop funkcije beleženja podatkov,
- 3) vzpostavitev tokokroga s priključitvijo elektrode na modificiran merilnik in takojšnji izklop kratkostičnega stikala,
- 4) 60 sekundno merjenje polnjenja kondenzatorja (prva meritev),
- 5) 10 sekundni vklop kratkostičnega stikala,
- 6) 60 sekundno merjenje polnjenja kondenzatorja (druga meritev oziroma ponovitev),
- 7) 10 sekundi vklop kratkostičnega stikala,
- 8) 60 sekundo merjenje polnjenja kondenzatorja (tretja meritev oziroma ponovitev),
- 9) vklop kratkostičnega stikala za nekaj sekund – zgolj za lažje branje in procesiranje zabeleženih podatkov,
- 10) izklop funkcije beleženja podatkov.

Opisan postopek omogoča ugotavljanje stabilnosti vira energije. Za lažje razumevanje so v nadaljevanju rezultati na grafih podani s polno črto prve meritve in s črkanimi črtami tretje ponovitve meritev. Če je vir stabilen je krivulja tretje ponovitve podobna prvi meritvi oziroma celo dosega višje potenciale od prve. Torej, manjše kot je upadanje hitrosti polnjenja kondenzatorja ob ponavljanju meritev, bolj stabilen je vir in s tem bolj primeren za energijsko izrabo (EH).

Pomembno je pri tem poudariti, da je raztopina oziroma vzorec iz hišne biološke čistilne naprave znašal 10 ml na posamezno čašo z elektrodo brez zamenjave čez celoten potek posamezne meritve. Pri praktični aplikaciji na čistilni napravi, kjer je količina odpadne vode z vlogo elektrolita bistveno večja, bi bile razlike med ponovitvami meritev najverjetneje nižje.

Metodologija z uporabo modificiranega merilnika omogoča hitro zaznavanje nizko energijskih virov primernih za EH, kvantificiranje shranjene energije in medsebojno primerjavo različnih virov energije preko grafične primerjave naraščanja napetosti s časom. Hitreje kot narašča napetost večja je gostota energije na viru. Kvantifikacija shranjene energije v kondenzatorju je mogoča zaradi linearne zveze med napetostjo in kapacitivnostjo. Preko znane površine uporabljenih merilnih elektrod je mogoč kasnejši izračun pridobljene energije na enoto površine elektrode.

Vse laboratorijske in terenske meritve, če ni posebej navedeno, sem izvedel pod standardnimi pogoji z uporabo 10 ml znane raztopine in 10 ml deionizirane vode v posamezni čaši, elektrolitskega ključa z 1M NaCl in navpične pritrditve elektrod v čašah z namenom ohranjanja konstantne aktivne površine elektrod za vse meritve. Po vsakem postopku merjenja je sledilo spiranje elektrod in elektrolitskega ključa z deionizirano vodo pred ponovno uporabo.

3.4.3 Uporabljeni kondenzatorji za modifikacijo merilnika

Izbira kondenzatorja s primerno kapacitivnostjo je odvisna od gostote energije na merilnih mestih in aktivne površine merilnih elektrod. Uporabljeni so lahko različni kondenzatorji z različno kapacitivnostjo. Ključno je ohranjati standardne pogoje za vse meritve, kar omogoča smiselno primerjavo pridobljenih rezultatov. Testiral sem več kondenzatorjev (Nichicon, Taicon in Jamicon) različne kapacitivnosti: 100 μF , 1000 μF in 10000 μF . Po več poskusnih meritvah sem izbral elektrolitski kondenzator Nichicon z nazivno kapaciteto 100 μF in izmerjeno kapacitivnostjo 102,6 μF . Kondenzator sem spojil skupaj s kratkostičnim stikalom med pozitivni in negativni terminal merilnika. Uporaba dodatnega večjega kondenzatorja, npr.: Jamicon 10 mF, je smiselna v primerih, ko je energijska gostota vira elektrokemične energije dovolj velika oziroma, ko je uporabljena večja površina merilnih elektrod. V nasprotnem primeru se kondenzator polni počasneje, kar podaljša trajanje meritev.

Preglednica 4: Primerjava shranjene energije v kondenzatorjih različne kapacitivnosti pri napetosti 1 V

Kondenzator	Nichicon	Taicon	Jamicon
Tip	elektrolitski	elektrolitski	elektrolitski
napetost (V_{\max})	100	6,3	35
kapacitivnost (μF)	100	1000	10000
E (Džul) pri 1 V	$0,5 * 10^{-4}$ J	$0,5 * 10^{-3}$ J	$0,5 * 10^{-2}$ J
E (Wh) pri 1 V	$14 * 10^{-9}$ Wh	$139 * 10^{-9}$ Wh	$1390 * 10^{-9}$ Wh
P (W) pri 1 V	50 μW	0.5 mW	5 mW

3.5 Izračun shranjene energije v kondenzatorju

S pomočjo spodnje enačbe 2 je mogoče izračunati količino shranjene energije v kondenzatorju preko znane kapacitivnosti (C) in napetosti (V). Za izračun energijske gostote vira je pomemben še podatek o času trajanja polnitve kondenzatorja, ki je razviden iz zabeleženih podatkov. V nadaljevanju je za preračun moči in zbrane električne energije iz zabeleženih rezultatov o naraščanju napetosti uporabljen algoritem, ki je izdelan v programu Microsoft Excel na podlagi enačbe 2.

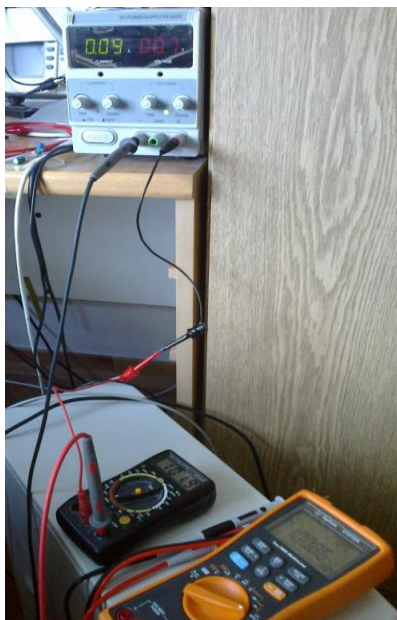
Algoritem: $E = ((V_2/1000)^2 - (V_1/1000)^2) * 0.0001 * 10^9 / 2$ [nJ]

Enačba:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

3.6 Primerjava rezultatov uporabljenih digitalnih merilnikov

Za smiselno primerjanje in obdelavo podatkov je bilo potrebno testirati merilne razlike med uporabljenima merilnikoma Agilent in Voltcraft. Testiral sem natančnost merjenja napetosti in toka z uporabo stabilnega in nastavljivega vira enosmerne energije iz napajalnika (DC power supply PS – 305D+). Napajalniku je bil dodan še nastavljiv 120 kOhm upor za lažje in natančnejše reguliranje napetosti in toka. Primerjava je bila opravljena pri napetostih: 0,1 mV, 1 mV, 10 mV, 100 mV, 1 V in 10 V. Pri toku: 1 μA, 10 μA, 100 μA, 1 mA, 10 mA in 100 mA.



Slika 7: Testiranje merilnih razlik med uporabljenima merilnikoma z uporabo DC napajalnika PS-305D+

Preglednica 5: Primerjava razlik pri merjenju napetosti med merilnikoma Voltcraft VC444 in Agilent U1272A

DC Napajalnik (PS – 305D+)	Voltcraft VC444	Agilent U1272A	Razlika %
1 mV	1,0	0,995	0,5
10 mV	10,1	10,000	1
100 mV	101,3	100,000	1,3
1 V	1,014	0,9998	1,4
10 V	10,09	10,001	0,8

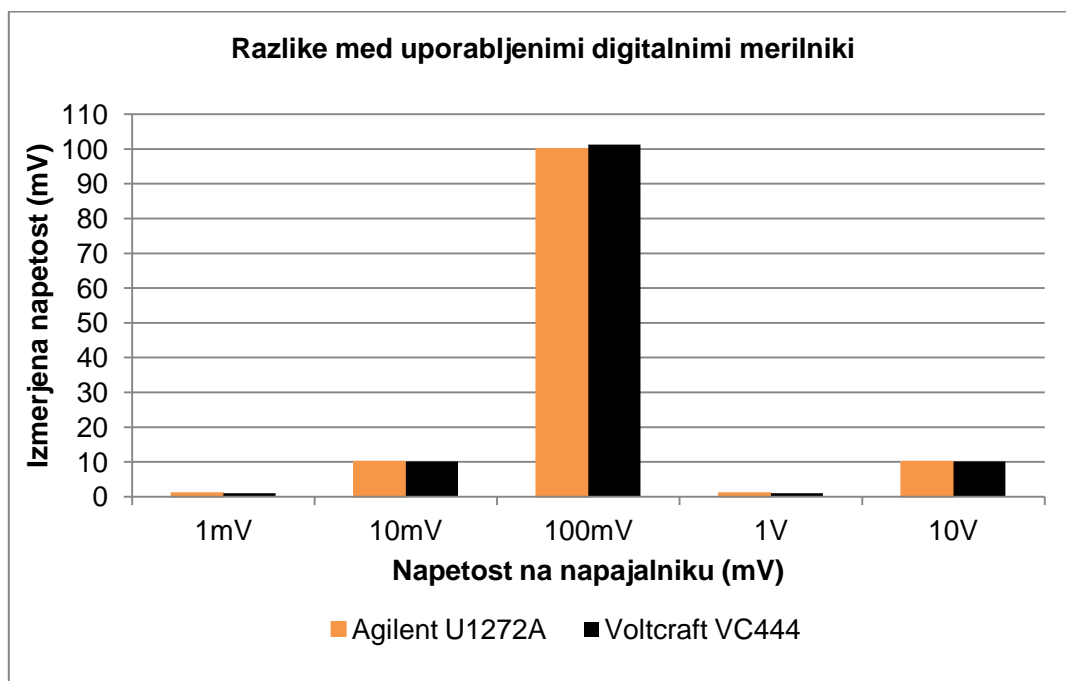
V preglednici 5 so jasno razvidne minimalne merilne razlike med uporabljenima merilnikoma, kar omogoča kombiniranje in primerjavo pridobljenih podatkov. Za potrebe te raziskave je ključno merilno območje med 1 mV in 1 V napetosti.

Preglednica 6: Primerjava meritev toka (A) med digitalnima merilnikoma Voltcraft VC444 in Agilent U1272A

Enosmerni napajalnik (PS – 305D+)	Voltcraft VC444	Agilent U1272A	Razlika %
1 μ A	1,0	1,00	0
10 μ A	10,1	10,00	1
100 μ A	100,6	100,00	0,6
1 mA	0,946	1,000	5,4
10 mA	9,9* in 9,31**	10,007	1,1 in 7,5
100 mA	101,4	100,43	1

*9,9 mA, ko je merilnik nastavljen na razpon (range) do 200 mA

**9,31 mA, ko je merilnik nastavljen na razpon do 20 mA

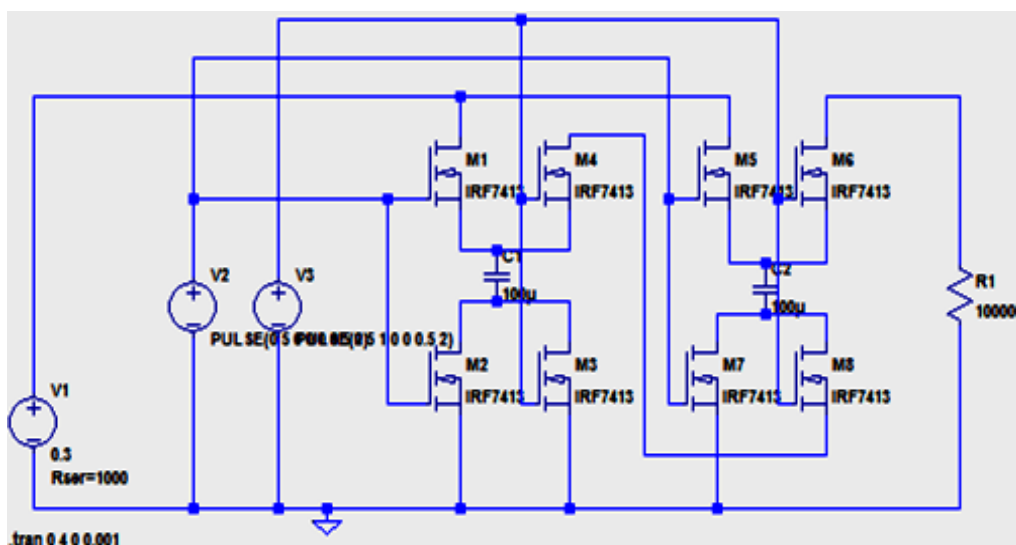


Slika 8: Razlike meritev napetosti med uporabljenima merilnikoma

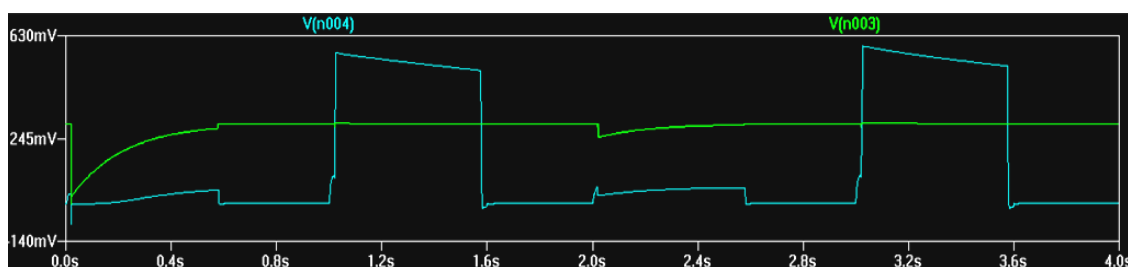
Na zgornjih preglednicah 5 in 6 ter sliki 8 so prikazane razlike med uporabljenima merilnikoma. Iz rezultatov je razvidna večja natančnost merilnika Voltcraft VC444 pri nastavitvi merilnega razpona ("range") do 200 mA. Kakorkoli, za potrebe te raziskave, je ključen razpon od mikroamperov do deset mili amperov. Iz zgoraj predstavljenih primerjav lahko povzamemo, da so meritve opravljene z merilnikoma Agilent U1272A in Voltcraft VC444 dovolj natančne za medsebojno primerjavo in pridobivanje smiselnih rezultatov.

3.7 Naprava za višanje napetosti – simulacija v programu LT Spice IV

V času raziskovanja sem v sodelovanju z Matjažem Karižem izvedel računalniško simulacijo naprave, kot jo opisujejo Kim in sodelavci (2011). Simulacija je bila izdelana v programu LT Spice IV. Bistvo vezja oziroma naprave je, da se kondenzatorji posamezno polnijo vzporedno, praznijo pa vsi skupaj zaporedno vezani, kar povzroči dvig napetosti. Na sliki 9 je predstavljeno enostavno elektronsko vezje, sestavljeno iz dveh kondenzatorjev in osmih tranzistorjev. Slednji za delovanje potrebujejo pulzni vir energije, ki ob enem regulira vzporedno polnjenje in zaporedno praznjenje kondenzatorjev. Limitirajoč faktor za uporabo simulirane naprave je torej poraba energije za delovanje naprave, katera mora biti nižja od skupne zbrane energije na končnem kondenzatorju oziroma na izhodu naprave. Z uporabo MOSFET tranzistorjev je tok, potreben za upravljanje enega kondenzatorja v območju mikroamperov (20 – 100 μ A).



Slika 9: Shema elektronskega vezja za višanje napetosti z uporabo kondenzatorjev in tranzistorjev



Slika 10: Simulacija delovanja elektronskega vezja prikazanega na sliki 9

Na zgornjem grafu zelena krivulja predstavlja napetost izvora energije (300 mV), modra krivulja pa napetost na izhodu naprave za večanje napetosti. Iz simulacije je razvidno, da je z uporabo dveh kondenzatorjev izvorna napetost na izhodu naprave podvojena. Večje kot je število kondenzatorjev, toliko krat večja bo napetost na izhodu. Pri zaporedni vezavi je naboj na vseh kondenzatorjih enak, napetost se razdeli v obratnem sorazmerju s kapaciteto. Recipročne vrednosti kapacitet kondenzatorjev se seštevajo, torej se bo nadomestna kapaciteta z večanjem števila kondenzatorjev manjšala.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

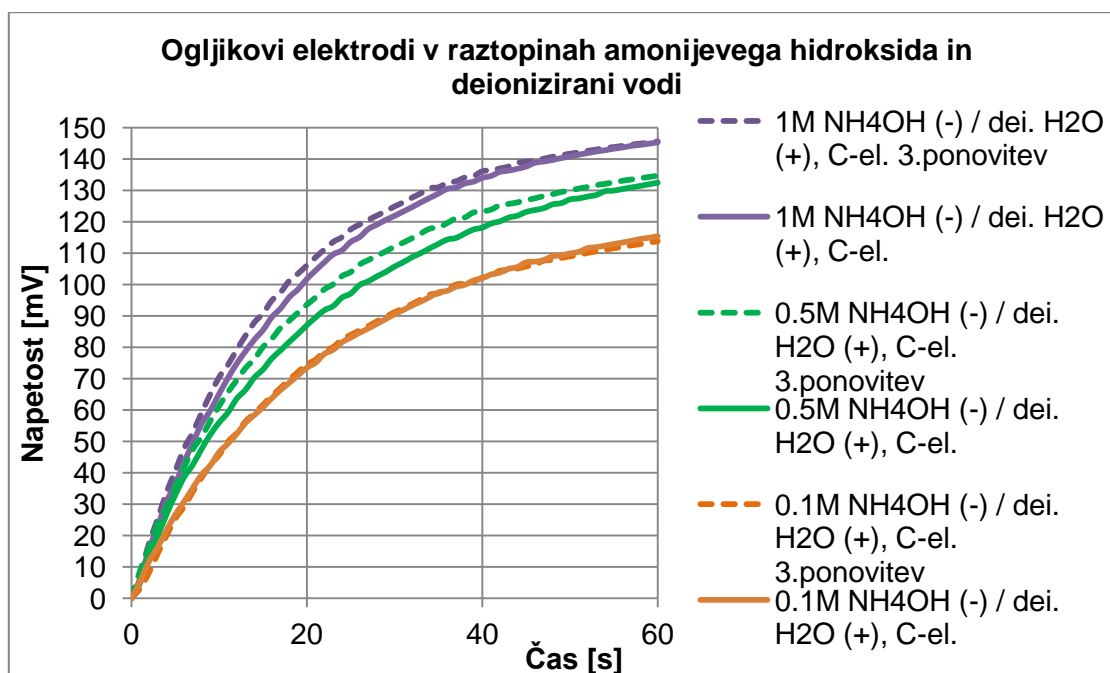
V nadaljevanju poglavja so predstavljeni laboratorijski in terenski rezultati meritev potencialov z modificiranim merilnikom Agilent U1272A z dodanim kondenzatorjem s kapacitivnostjo 100 μF . Metodologija merjenja je natančno opisana v poglavju 3. Vsa odstopanja, od izdelane in opisane standardne merilne metodologije v tretjem poglavju, so sproti navedena.

4.1 Rezultati laboratorijskih meritev potencialov z modificiranim digitalnim merilnikom

V tem podpoglavju so predstavljeni rezultati, pridobljeni z laboratorijskimi meritvami z uporabo različnih merilnih elektrod, različnih snovi in koncentracij njihovih raztopin kot elektrolitski medij.

4.1.1 Ogljikovi elektrodi v raztopinah amonijevega hidroksida in deionizirani vodi

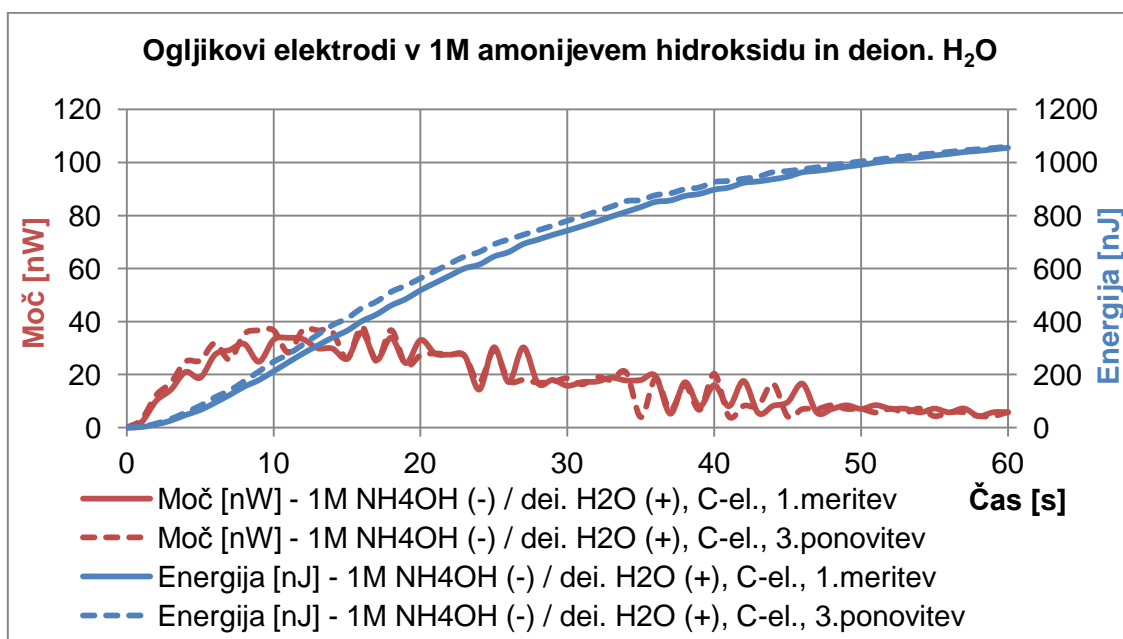
V nadaljevanju so predstavljeni rezultati laboratorijskih meritev potencialov med ogljikovima elektrodama v 0,1M, 0,5M in 1M raztopini amonijevega hidroksida (NH_4OH) in deionizirani vodi (dei. H_2O).



Slika 11: Rezultati meritev naraščanja napetosti pri uporabi ogljikovih elektrod v amonijevem hidroksidu in deionizirani vodi

Rezultati na sliki 11 prikazujejo, da višanje koncentracije NH_4OH sorazmerno povečuje izmerjen potencial. Zgornja kombinacija deluje kot stabilen vir energije, ker se hitrost polnjenja kondenzatorja, med prvo meritvijo in tretjo ponovitvijo z vmesnimi deset

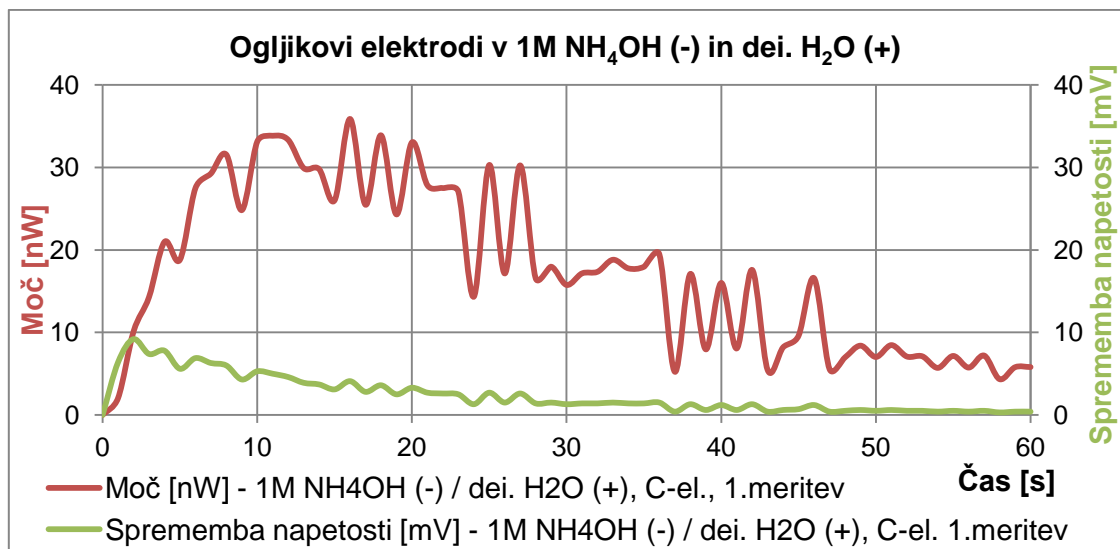
sekundnimi kratkostičnimi premori, povečuje. Ugotovljeno je bilo, da je ogljikova elektroda v čaši z NH_4OH delovala kot negativen terminal, čaša s potopljeno ogljikovo elektrodo v deionizirani vodi pa kot pozitiven terminal nizkoenergijskega vira energije.



Slika 12: Kvantificirani rezultati meritev med ogljikovimi elektrodami v 1M NH_4OH in deionizirano vodo z uporabo algoritma, izdelanega v programu Microsoft Excel, ki vključuje enačbo 2

Izmed rezultatov podanih na sliki 11 je bila za preračun donosa energije uporabljena meritev z najboljšimi rezultati ter njena tretja ponovitev, tj. ogljikove elektrode v 1M NH_4OH . Zgornji grafikon, slika 12, prikazuje kvantificirane podatke slednje meritve z uporabo algoritma za preračun donosa energije iz zabeležene naraščajoče napetosti v dodanem kondenzatorju. Kvantifikacija prikazanih rezultatov temelji na algoritmu, ki iz zabeleženih podatkov naraščanja napetosti, poda spremembo napetosti po času, kar je razvidno na sliki 13 - zelena krivulja. Naslednji korak je upoštevanje enačbe 2, kar poda doprinos energije preko znane kapacitivnosti dodanega kondenzatorja (100 μF). Z namenom lažjega preračunavanja in obdelovanja podatkov, je bil merilnik nastavljen na sekundno beleženje podatkov. Sekundni doprinos energije je praktično enak moči, kajti 1 vatna sekunda (Ws) ustreza vrednosti 1 džula (J).

Slika 12 prikazuje električno moč in energijski doprinos analiziranega vira. Modri krivulji, ki so zgolj seštevek vseh sekundnih doprinosov energije oziroma moči, prikazujeta rahlo povečanje zbrane energije med prvo in tretjo ponovitvijo meritve. Zbrana energija znaša 250 nJ v času desetih sekund, 780 nJ po trideseti sekundi in 1070 nJ v eni minuti merjenja. Aktivna površina posamezne elektrode ne presega 1,5 cm^2 .

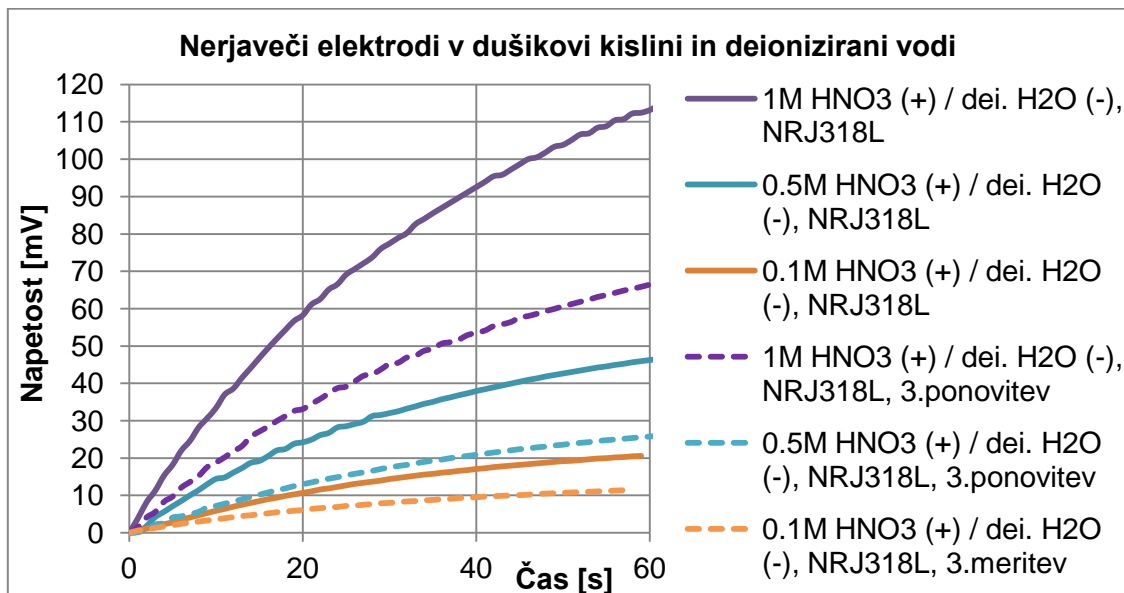


Slika 13: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč vira pri uporabi ogljikovih elektrod v 1M NH₄OH in deionzirani vodi

Na sliki 13 je z zeleno krivuljo predstavljena sekundna sprememba napetosti pri prvi meritvi potenciala z ogljikovima elektrodama med 1M raztopino amonijevega hidroksida in deionizirano vodo. Največja sprememba napetosti znaša 9,2 mV v drugi sekundi merjenja. Največja moč analiziranega nizkoenergijskega vira je bila zabeležena v šestnajsti sekundi merjenja in znaša 38 nW, po 45 sekundah pa upade moč pod 10 nW. Povprečna moč v šestdesetih sekundah merjenja znaša 18 nW.

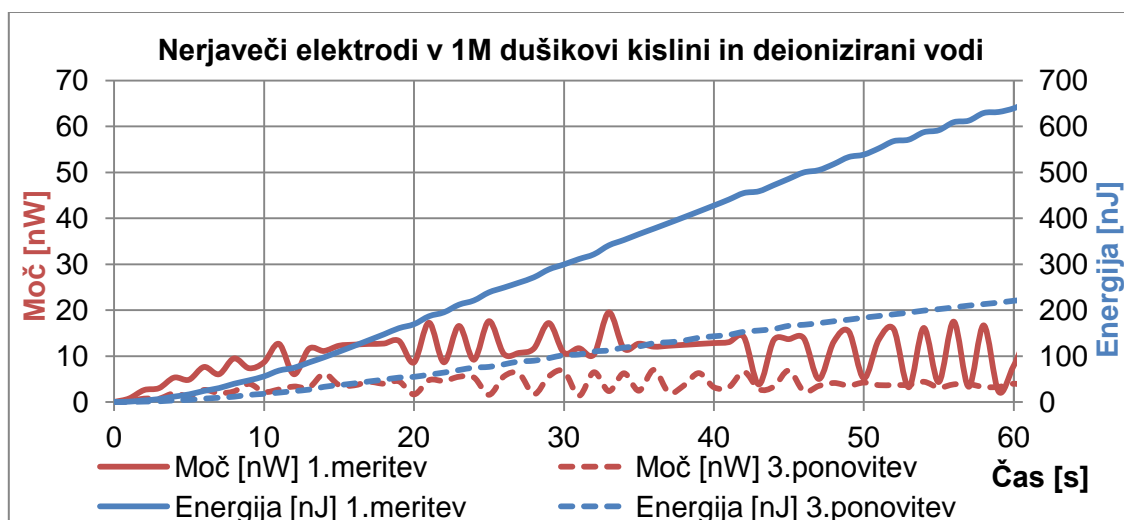
4.1.2 Nerjaveči elektrodi v raztopinah dušikove kisline in v deionizirani vodi

Laboratorijska meritev potencialov med 0,1M, 0,5M in 1M raztopino dušikove kisline (HNO_3) in deionizirano vodo z uporabo nerjavečih elektrod (NRJ318L).



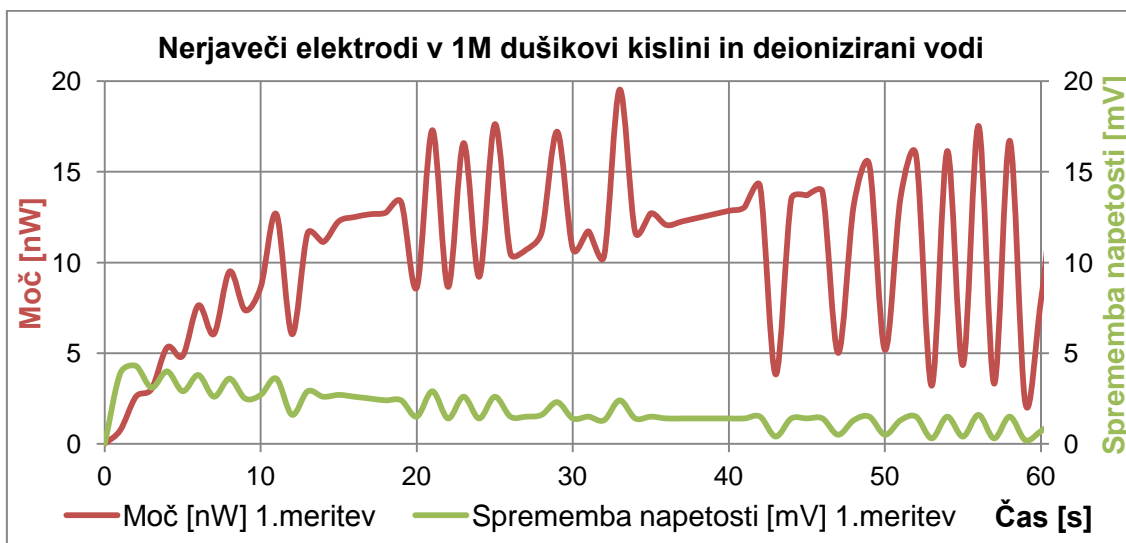
Slika 14: Rezultati meritev naraščanja potencialov med različnimi koncentracijami raztopin dušikove kisline in deionizirano vodo z uporabo nerjavečih elektrod - NRJ318L

Krivulje na sliki 14 kažejo, da se s povečanjem koncentracije HNO_3 povečuje izmerjen potencial. Razvidno je nestabilno delovanje, kajti med ponovitvami se sposobnost polnjenja kondenzatorja in se tem izmerjena napetost močno zmanjša. Upad potenciala med ponovitvami je najverjetneje posledica reakcij med HNO_3 in nerjavečo elektrodo. V tem primeru je bilo ugotovljeno, da je pozitiven terminal predstavljala nerjaveča elektroda potopljena v dušikovo kislino.



Slika 15: Preračunana moč in energija na podlagi meritev, predstavljenih na sliki 14, med dušikovo kislino in deionizirano vodo z uporabo nerjavečih elektrod

Količina zbrane energije v času ene minute znaša 640 nJ v prvi meritvi in 220 nJ v tretji ponovitvi merjenja. Največja zabeležena moč znaša 20 nW v trintrideseti sekundi prve meritve in 7 nW v trideseti sekundi tretje ponovitve merjenja.

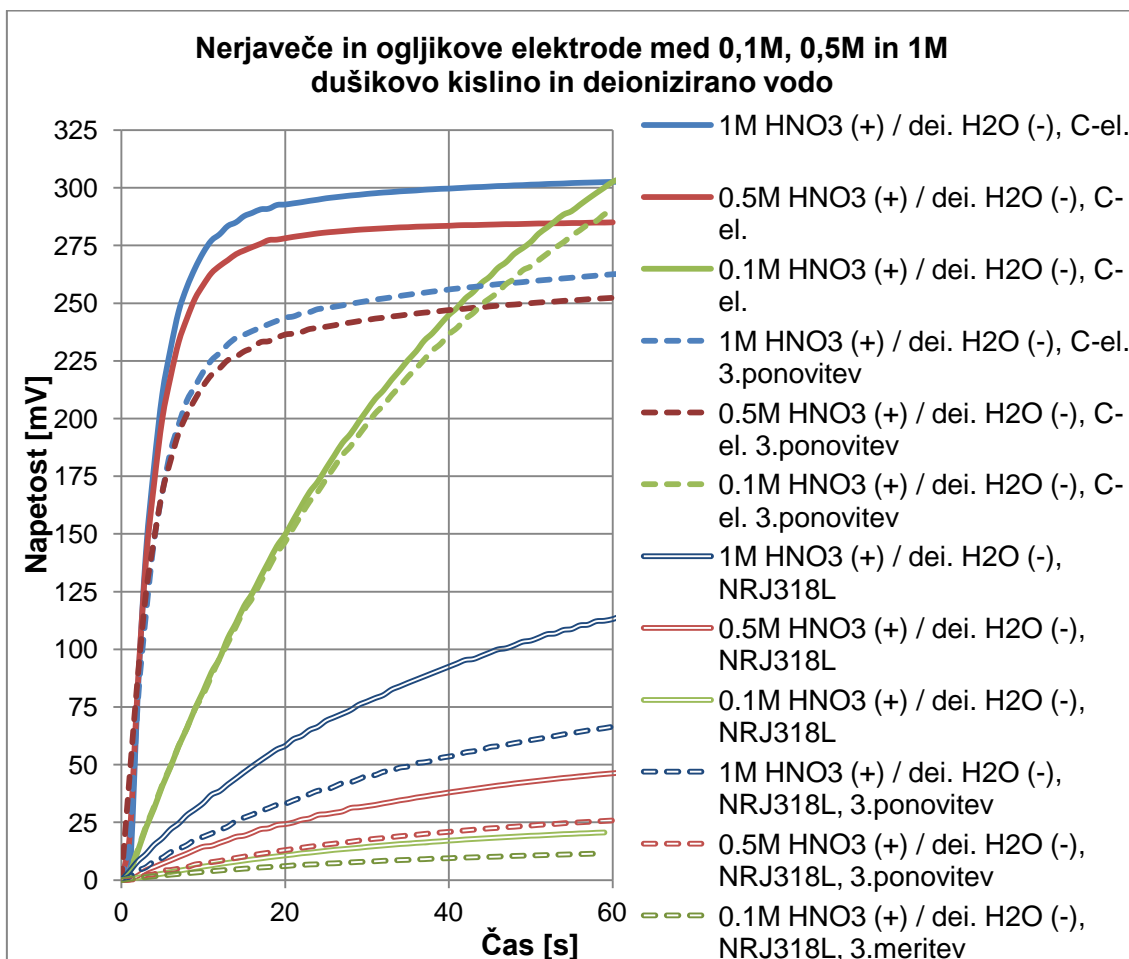


Slika 16: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč z uporabo nerjavečih elektrod (318L) med 1M raztopino dušikove kisline in deionizirano vodo

Največja sekundna sprememba napetosti pa je bila prisotna v drugi sekundi merjenja in znaša 4,3 mV. Povprečna moč šestdeset sekundne meritve znaša 11 nW.

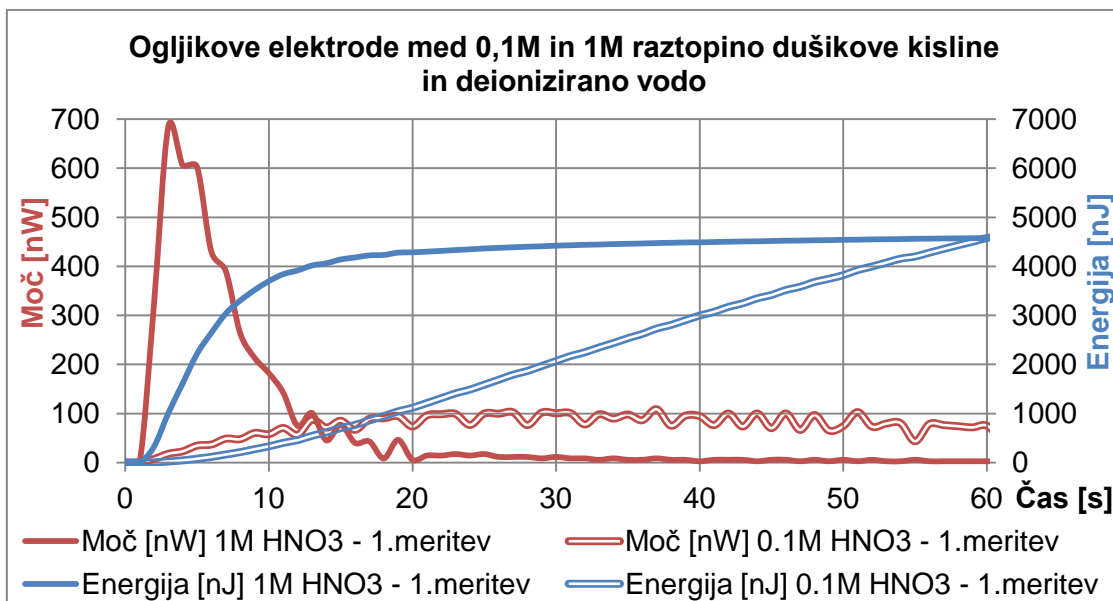
4.1.3 Nerjaveči in ogljikovi elektrodi v raztopinah dušikove kisline in deionizirani vodi

Naslednji rezultati predstavljajo primerjavo delovanja med nerjavečimi in ogljikovimi elektrodami v 1M, 0,5M in 0,1M raztopinah dušikove kisline.



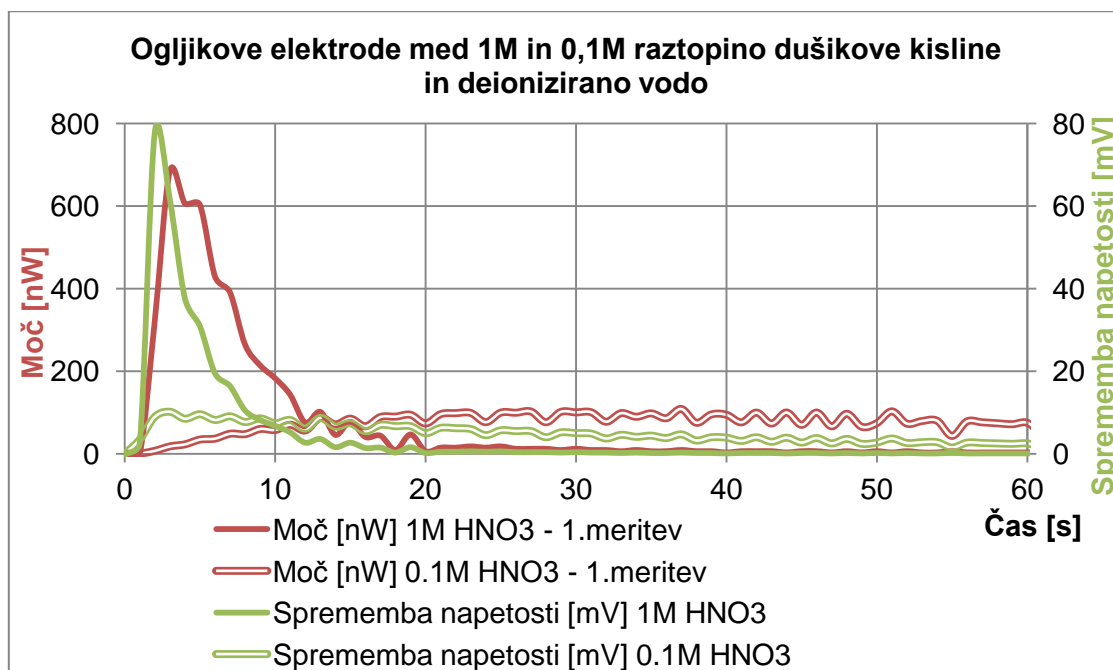
Slika 17: Primerjava izmerjenih potencialov med nerjavečimi in ogljikovimi elektrodami med različnimi koncentracijami raztopin dušikove kisline in deionizirano vodo

Na sliki 17 je razvidna zveza med hitrostjo naraščanja napetosti in koncentracijo raztopine HNO₃ pri uporabi ogljikovih elektrod. Slednje so dosegale višje potenciale kot elektrode iz nerjavečega jekla. Končne vrednosti potencialov po 60 s so bile približno enake ne glede na koncentracijo dušikove kisline: 0,1M, 0,5M in 1M. V šestdeseti sekundi merjenja, je bila najvišja razlika pri ogljikovih elektrodah približno 28 mV, pri nerjavečih pa nekaj manj kot 100 mV. V vseh primerih, ne glede na vrsto elektrode, je čaša z dušikovo kislino služila kot pozitivni terminal, čaša z deionizirano vodo pa kot negativni terminal analiziranega nizkoenergijskega vira. Slika 18 prikazuje kvantificirane rezultate meritev potencialov, med ogljikovimi elektrodami v 1M in 0,1M raztopini HNO₃, ki sta na sliki 17 predstavljeni s polno modro in polno zeleno krivuljo.



Slika 18: Preračunana moč in energija na podlagi prve meritve potencialov med ogljikovimi elektrodama v 0,1M in 1M raztopini HNO₃ ter deionizirano vodo

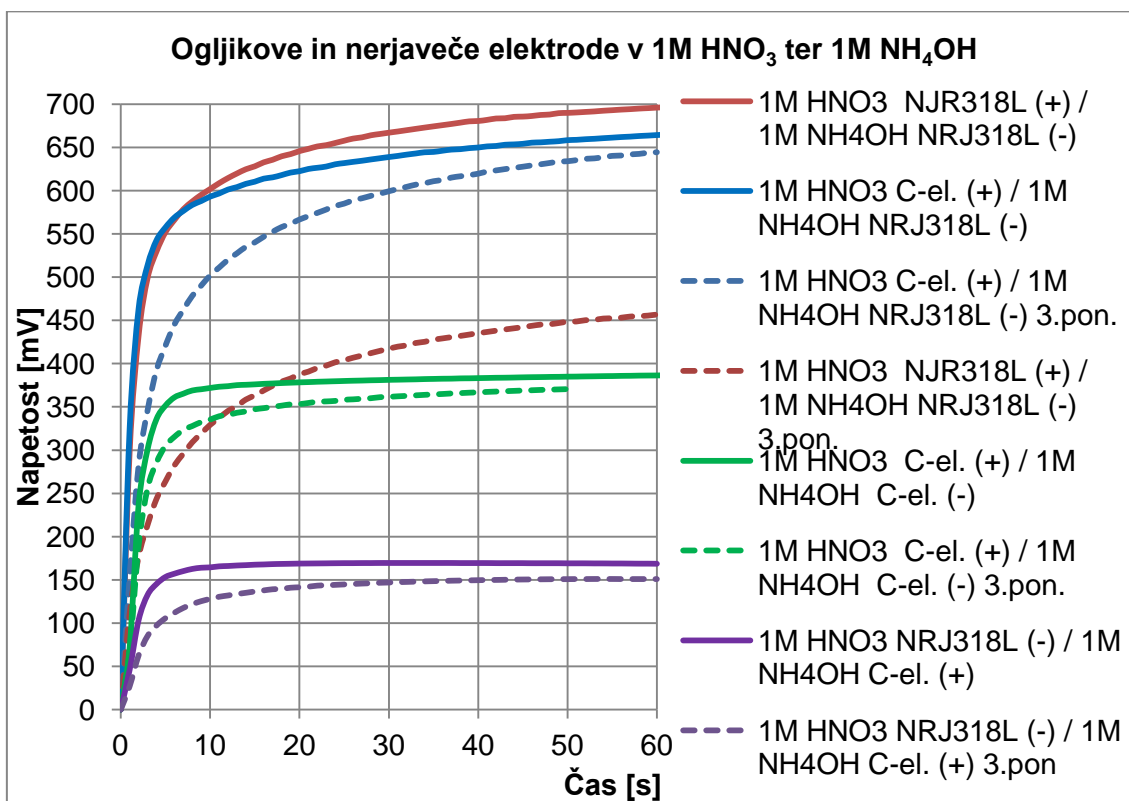
Kljub razliki v koncentraciji dušikove kisline za faktor deset sta končna doprinosa energij podobna in znašata 4580 nJ za 1M in 4620 nJ za 0,1M raztopino dušikove kisline. Povprečna moč znaša 75 nW za 1M in 76 nW za 0,1M raztopino HNO₃. Na sliki 18 je jasno razvidna razlika v porazdelitvi moči (rdeči krivulji) in posledično količini zbrane energije (modri krivulji) tekom šestdeset sekundne meritve. Na sliki 19 je prikazana še razlika v sekundni spremembi napetosti v času ene minute.



Slika 19: Razlika v sekundni spremembi napetosti in posledično v moči med 1M ter 0,1M raztopino dušikove kisline in deionizirane vode z uporabo ogljikovih elektrod

4.1.4 Kombinacije nerjavečih in ogljikovih elektrod med dušikovo kislino in amonijevem hidroksidom

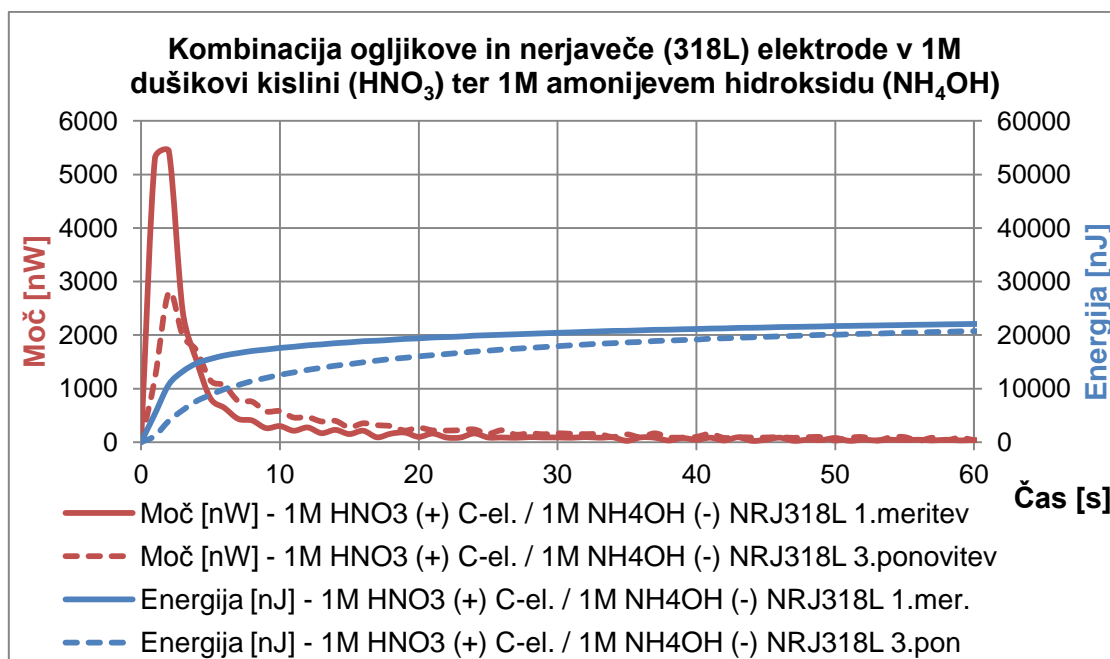
Naslednji rezultati podajajo primerjavo delovanja med nerjavečimi in ogljikovimi elektrodami ter njunimi kombinacijami v eno molarnih koncentracijah raztopin dušikove kisline in amonijevega hidroksida.



Slika 20: Primerjava izmerjenih potencialov med različnimi kombinacijami nerjavečih in ogljikovih elektrod v 1M raztopinah dušikove kisline in amonijevega hidroksida

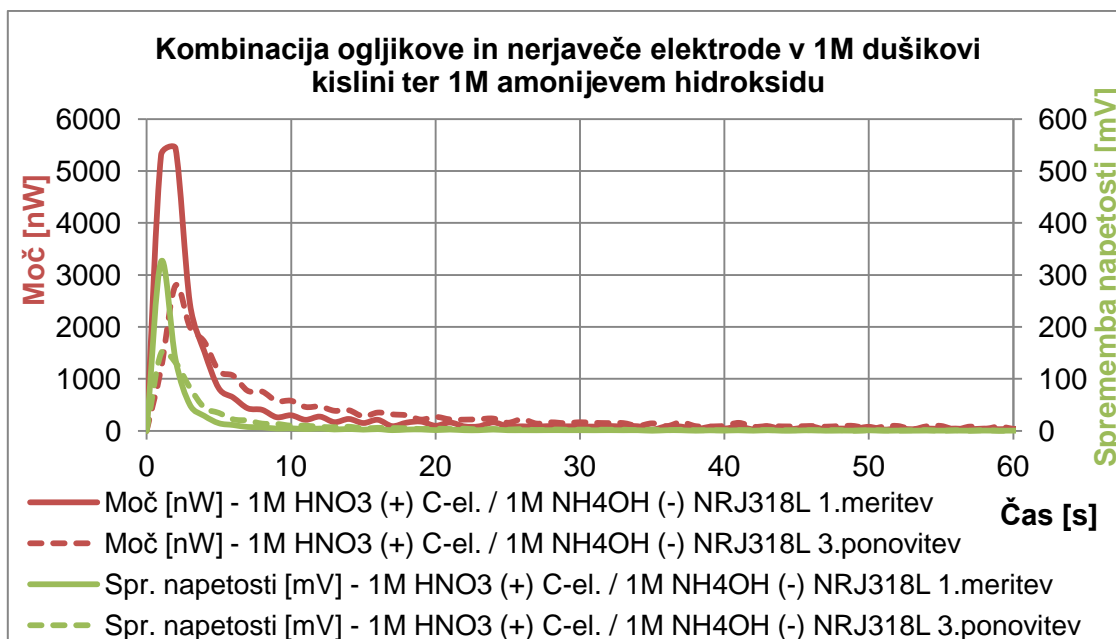
Razvidna je razlika med ogljikovimi elektrodami in nerjavečim jeklom ter njunima kombinacijama v 1 molarni raztopini HNO₃ v prvi čaši in 1 molarni raztopini NH₄OH v drugi čaši. Najvišji potencial, 696 mV po šestdesetih sekundah merjenja, je bil izmerjen pri uporabi nerjavečega jekla za obe elektrodi (rdeči krivulji), vendar kot je razvidno iz ponovitev, delovanje ni stabilno ker se potencial močno znižuje. Najverjetneje potekajo kemične reakcije na nerjaveči elektrodi. Nekoliko manjši potencial, 664 mV po šestdesetih sekundah, ampak dokaj stabilno delovanje je bilo izmerjeno pri kombinaciji ogljikove elektrode v čaši s HNO₃ in nerjaveče elektrode v čaši s NH₄OH (modri krivulji). Prav tako je dokaj stabilno delovanje zaznano pri uporabi ogljikovih elektrod v obeh čašah (zeleni krivulji), le da je izmerjen potencial nižji in znaša 387 mV po šestdeseti sekundi merjenja. Najnižji izmerjen potencial, tj. 169 mV in stabilno delovanje je bilo zaznano pri uporabi nerjaveče elektrode v čaši s HNO₃ in ogljikove elektrode v čaši s NH₄OH (viola krivulji).

Iz zgornje primerjave lahko sklepamo, da je za testiranje na terenu smiselna kombinacija nerjaveče in ogljikove elektrode. Pri kombinaciji nerjaveče in ogljikove elektrode, so boljše rezultati doseženi v primeru, ko je ogljikova elektroda v kislem mediju.



Slika 21: Preračunana moč in energija na podlagi izmerjenih elektrokemičnih potencialov med ogljikovo elektrodo v 1M raztopini dušikove kisline in nerjavečo elektrodo (318L) v 1M raztopini amonijevega hidroksida

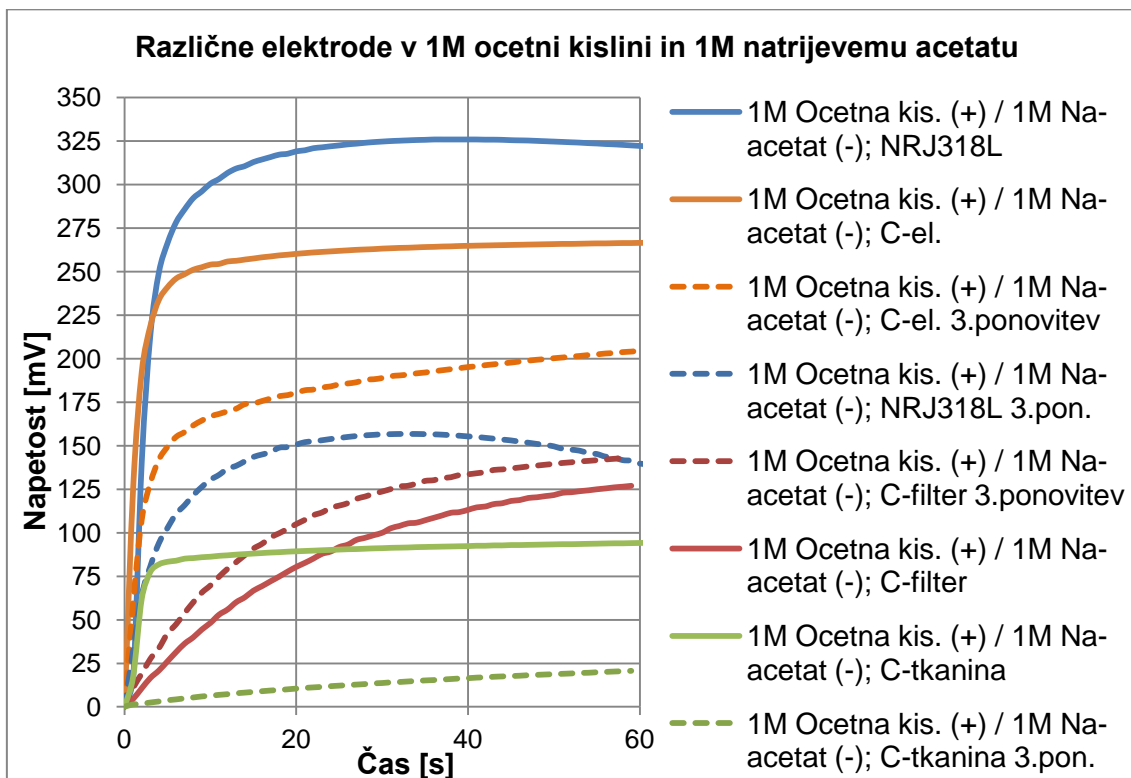
Skupno zbrana energija na sliki 21 znaša 22 μJ za prvo meritev in 20,8 μJ za tretjo ponovitev. Največja moč analiziranega nizkoenergijskega vira je zabeležena v obeh primerih v drugi sekundi in znaša 5440 nW v prvi meritvi in 2790 nW v tretji ponovitvi. Povprečna električna moč znaša 370 nW za prvo meritev in 350 nW za tretjo ponovitev. Sliki 21 in 22 jasno prikazujeta, da je večina zbrane energije v prvih desetih sekundah merjenja, ko je sekundna sprememba potenciala največja.



Slika 22: Moč in sekundna sprememba napetosti med nerjavečo elektrodo v 1M HNO₃ in ogljikovo elektrodo v 1M NH₄OH

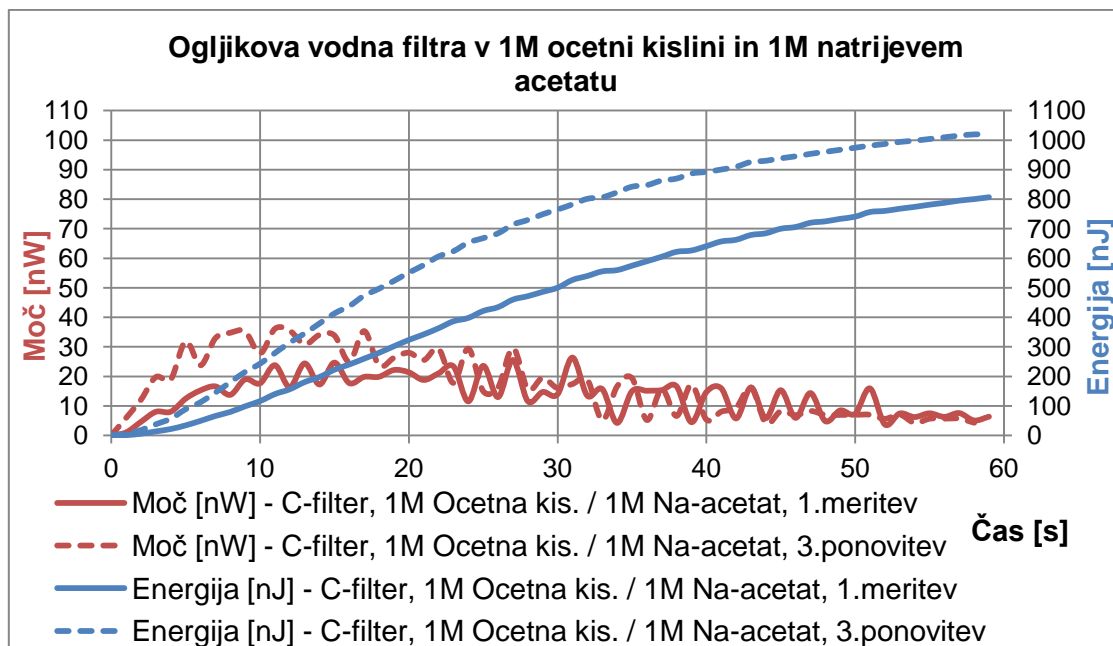
4.1.5 Različne vrste elektrod v 1M raztopinah očetne kisline in natrijevega acetata

Sledeči rezultati podajajo zabeležene potenciale med 1M raztopinama očetne kisline CH_3COOH in natrijevega acetata CH_3COONa . Uporabljene so bile nerjaveče in ogljikove elektrode, ogljikova tkanina in ogljikov vodni filter.

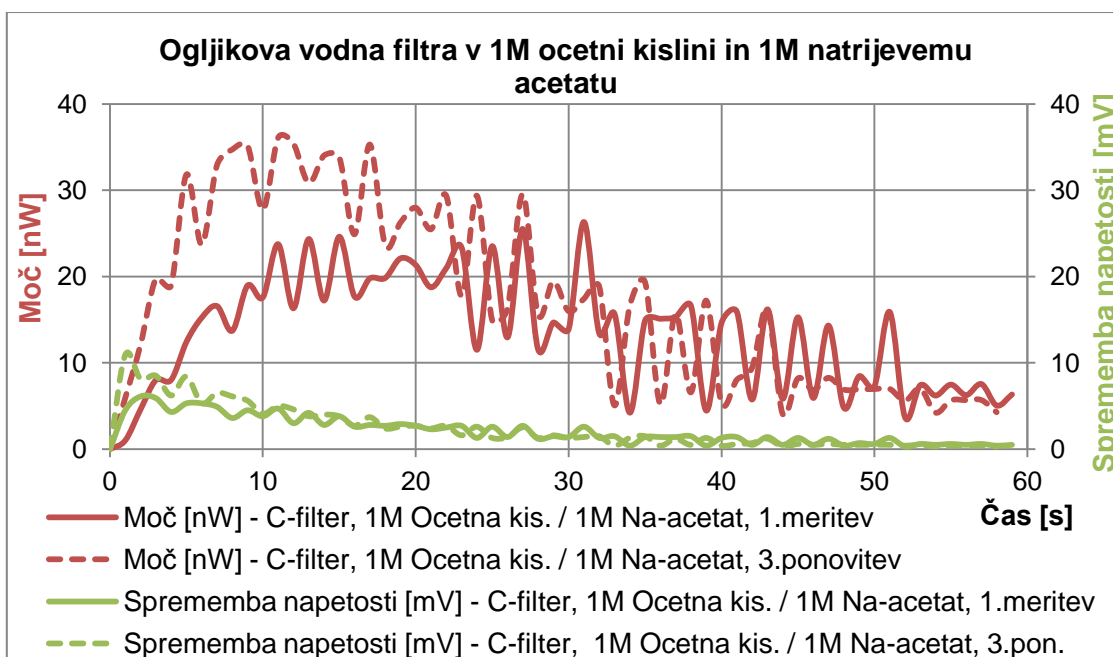


Slika 23: Različne elektrode v eno molarnih raztopinah očetne kisline in natrijevega acetata

Kombinacija nerjavečih elektrod v očetni kislini in natrijevemu acetatu (modri krivulji) dosega najvišji izmerjen potencial pri prvi meritvi, ob enem pa je moč zaznati upadanje potenciala po štirideseti sekundi merjenja. Tretja ponovitev potrди nestabilno delovanje analiziranega vira z več kot petdeset odstotnim zmanjšanjem napetosti in upadom potenciala po trideseti sekundi merjenja. Ogljikova vodna filtra dosejata boljše rezultate v ponovitvah merjenja. Razlog je lahko visoka začetna električna upornost, ki se znižuje zaradi vpivanja tekočine v času merjenja. Uporaba ogljikovega vodnega filtra podaja zanimive rezultate, zato sledi na sliki 24 preračun doprinosa energije. Slednji znaša 810 nJ v prvi meritvi in 1020 nJ v tretji ponovitvi.



Slika 24: Preračunana moč in doprinos energije za ogljikova vodna filtra v očetni kislini in natrijevem acetatu

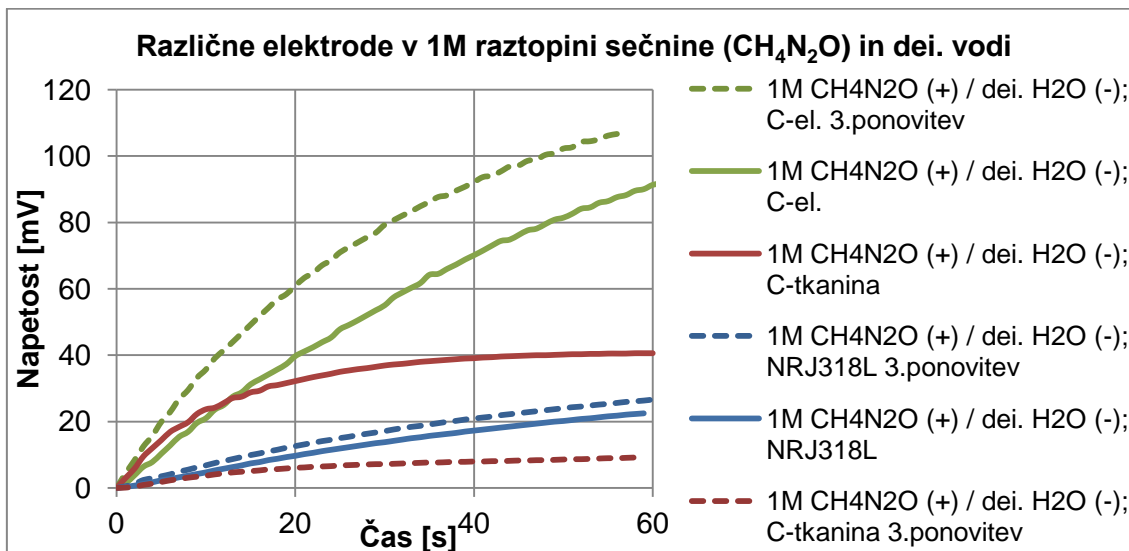


Slika 25: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč za ogljikova vodna filtra v očetni kislini in natrijevem acetatu

Na sliki 25 je podana sprememba napetosti po času, na podlagi katere je preračunana moč vira. V prvi meritvi je največja zabeležena moč znašala 26 nW v enaintrideseti sekundi merjenja, v tretji ponovitvi pa 36 nW v enajsti sekundi. Povprečje prve meritve znaša 14 nW, tretje ponovitve pa 18 nW. Največja sprememba napetosti znaša 6 mV v drugi sekundi prve meritve in 11 mV v prvi sekundi tretje ponovitve.

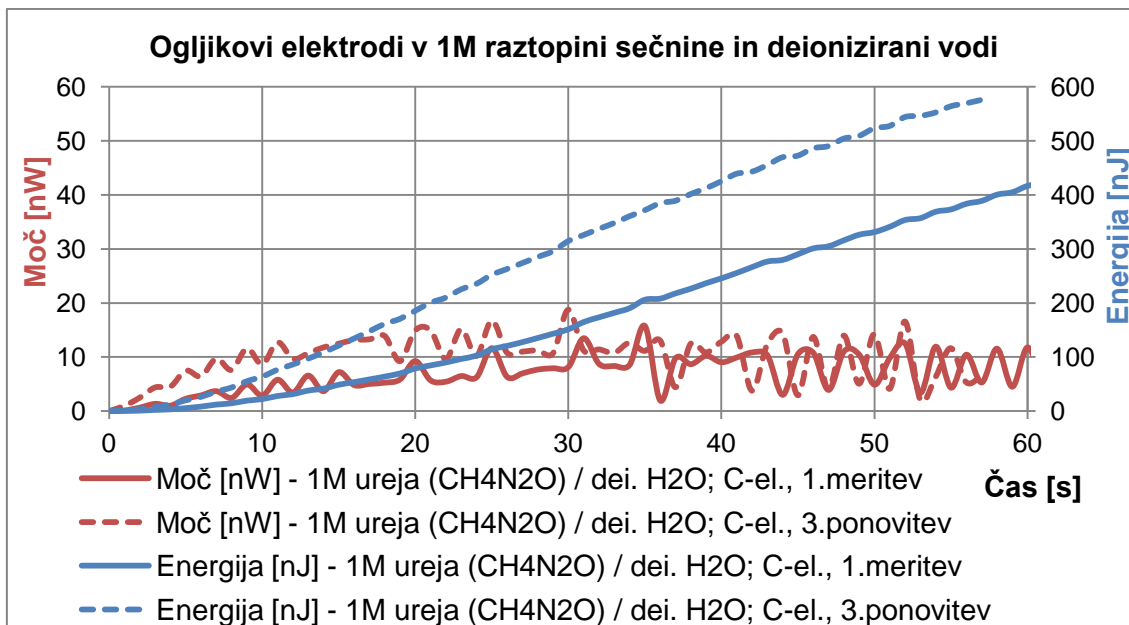
4.1.6 Različne elektrode v 1M raztopini sečnine ali ureje ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)

Sledijo rezultati merjenja potencialov med 1M raztopino sečnine $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ in deionizirano vodo z uporabo ogljikovih in nerjavečih elektrod ter ogljikove tkanine.



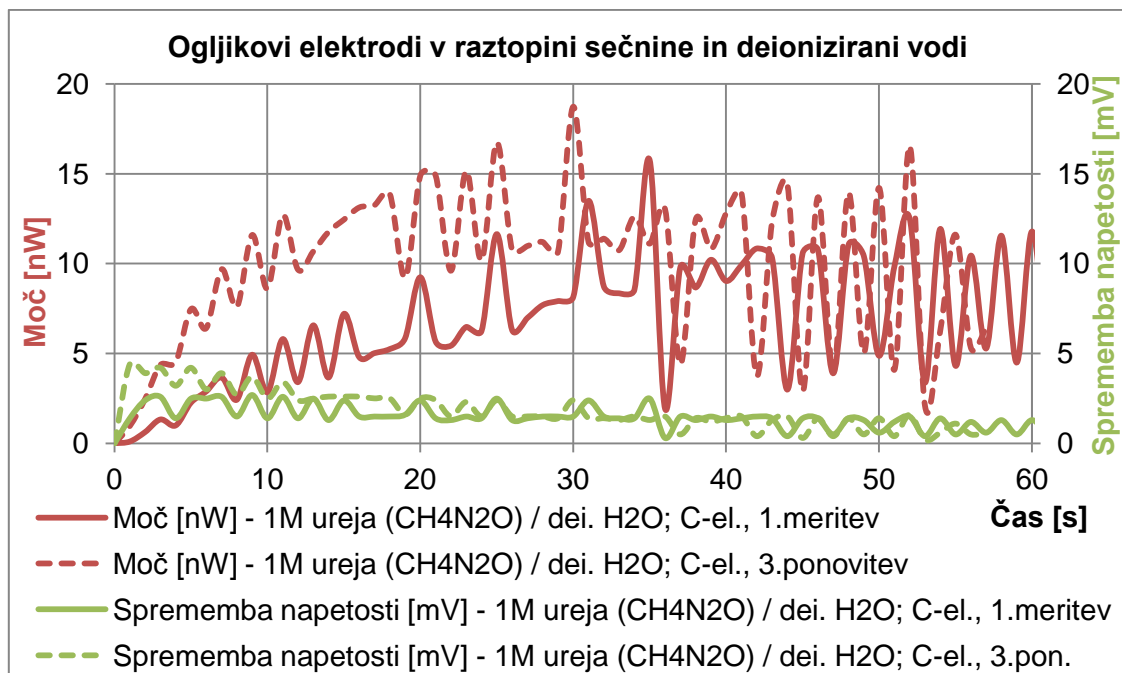
Slika 26: Rezultati merjenja napetosti med 1M raztopino sečnine in deionizirano vodo

Rezultati meritev med eno molarno raztopino sečnine in deionizirano vodo podajajo nizke napetosti. Tako ogljikove kot nerjaveče elektrode kažejo stabilno delovanje, kar je razvidno kot naraščanje izmerjenega potenciala s ponovitvami.



Slika 27: Preračunana moč in doprinos energije za ogljikove elektrode v 1M raztopini sečnine in deionizirani vodi

Doprinos energije v prvi meritvi znaša 420 nJ in 580 nJ v tretji ponovitvi pri uporabi ogljikovih elektrod v 1M raztopini sečnine in v deionizirani vodi.

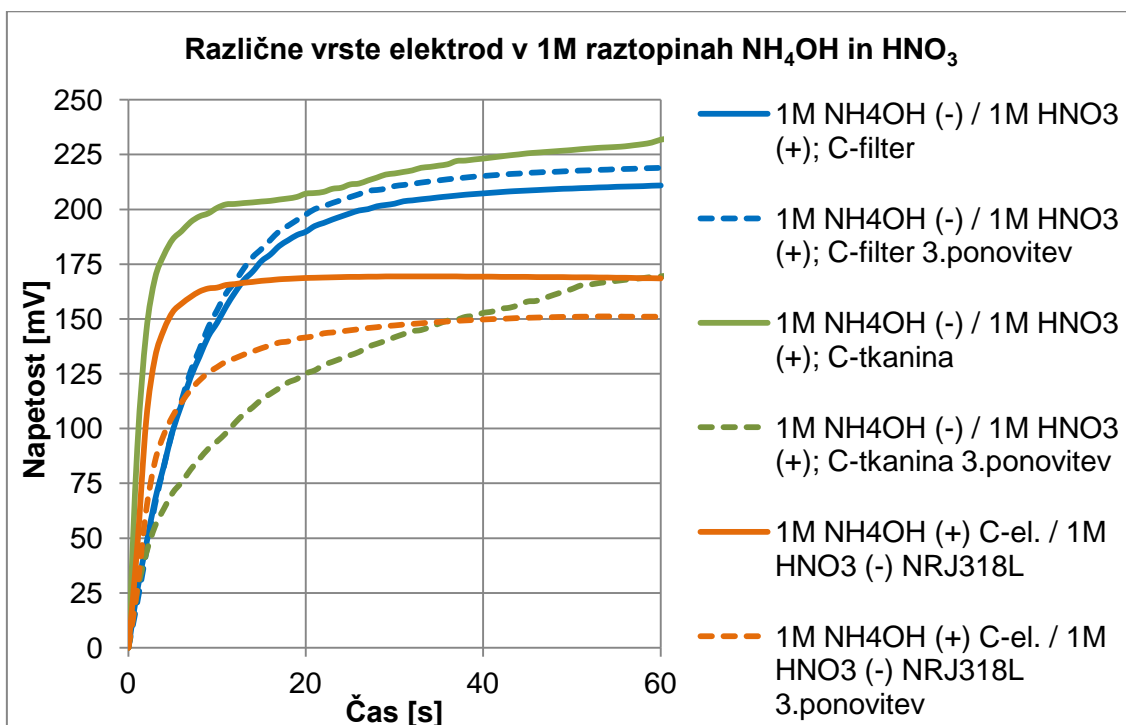


Slika 28: Sekunda sprememba napetosti in preračunana moč pri uporabi ogljikovih elektrod med 1M raztopino sečnine in deionizirane vode

Na sliki 28 je razvidno, da je največja moč 19 nW dosežena točno na polovici tretje ponovitve merjenja. V prvi meritvi je največja moč znašala 16 nW. Povprečne moči znašajo 10 nW za tretjo ponovitev in 7 nW za prvo meritev. Sprememba napetosti prve meritve ne presega 2,6 mV tekom celotnega merjenja. V tretji ponovitvi je največja sprememba zaznana v prvi sekundi in znaša 4,4 mV.

4.1.7 Različne vrste elektrod v 1M raztopinah amonijevega hidroksida in dušikove kisline

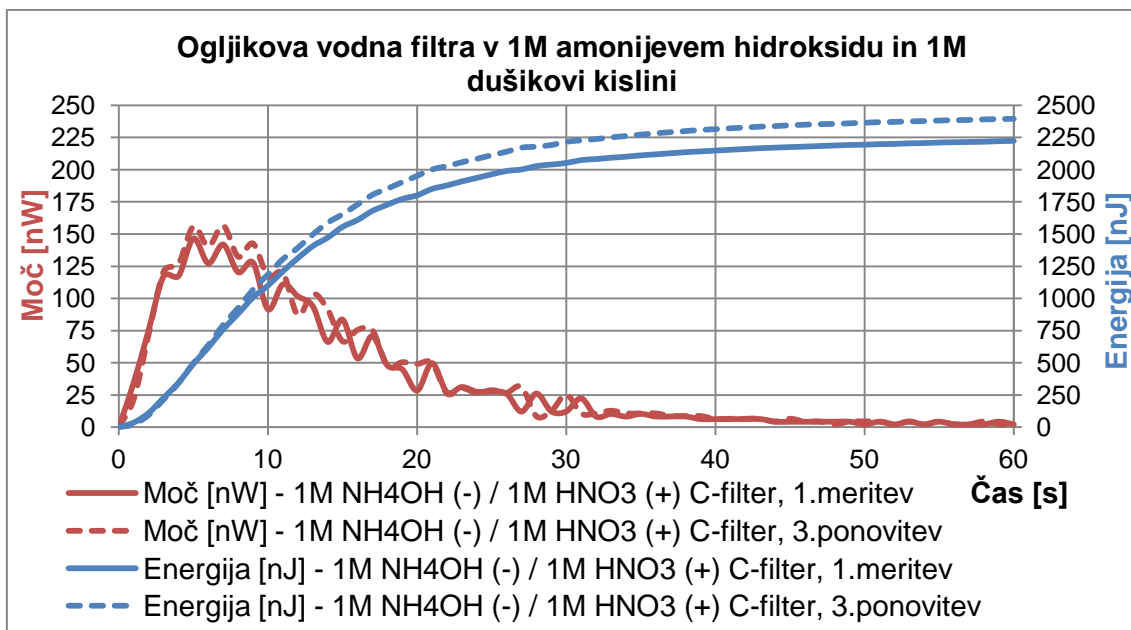
V nadaljevanju so predstavljeni rezultati merjenja potencialov med 1M raztopinami amonijevega hidroksida in dušikove kisline pri uporabi ogljikovih elektrod, ogljikovega vodnega filtra, ogljikove tkanine in nerjavečih elektrod tipa 318L.



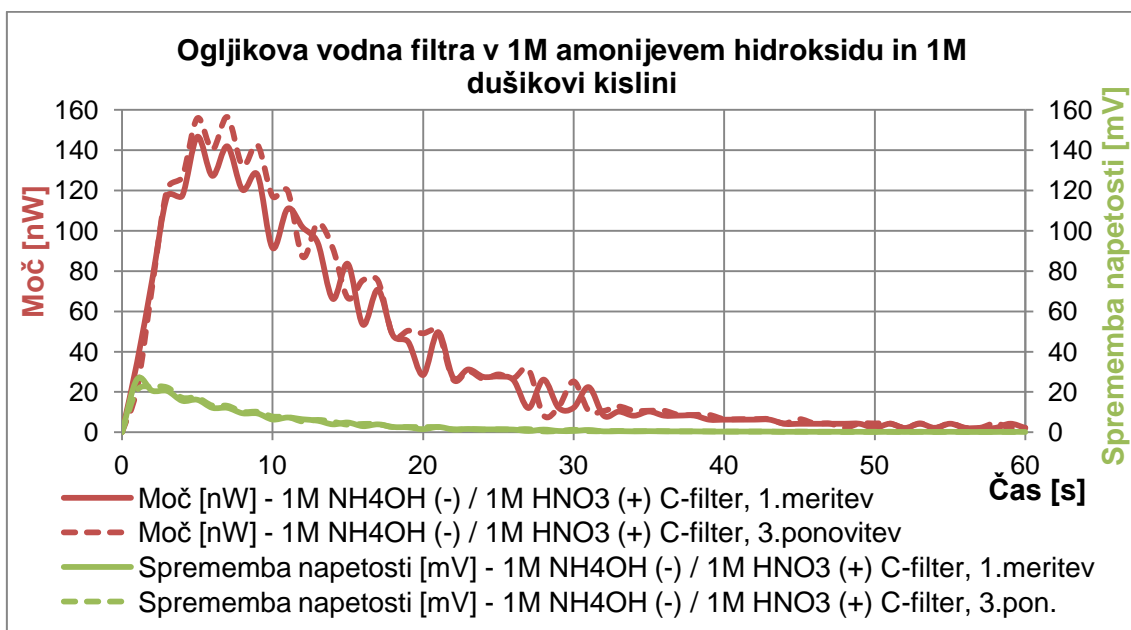
Slika 29: Rezultati merjenja potencialov med 1M raztopinami amonijevega hidroksida in dušikove kisline z uporabo različnih elektrod in kombinacij

Ogljikova tkanina je v prvi meritvi dosegala najboljše rezultate (zelena polna krivulja), vendar je v primerjavi s tretjo ponovitvijo zaznan 60 mV upad potenciala po minuti merjenja. Uporaba ogljikovega vodnega filtra podaja dobre in stabilne rezultate, kar je razvidno preko povečanega potenciala s ponovitvami (modri krivulji). Potential po minuti prvega merjenja znaša 211 mV v tretji ponovitvi pa 219 mV.

Na sliki 30 je grafično podan preračun električne moči in doprinosa energije za elektrodi iz ogljikovega vodnega filtra. Povprečna moč v prvi meritvi znaša 37 nW v tretji ponovitvi pa 40 nW. Največja moč je bila zabeležena v sedmi sekundi tretje ponovitve in znaša 160 nW. Doprinos energije znaša 2220 nJ in 2400 nJ.



Slika 30: Preračunana moč in doprinos energije za ogljikova vodna filtra v eno molarnih raztopinah amonijevega hidroksida in dušikove kisline

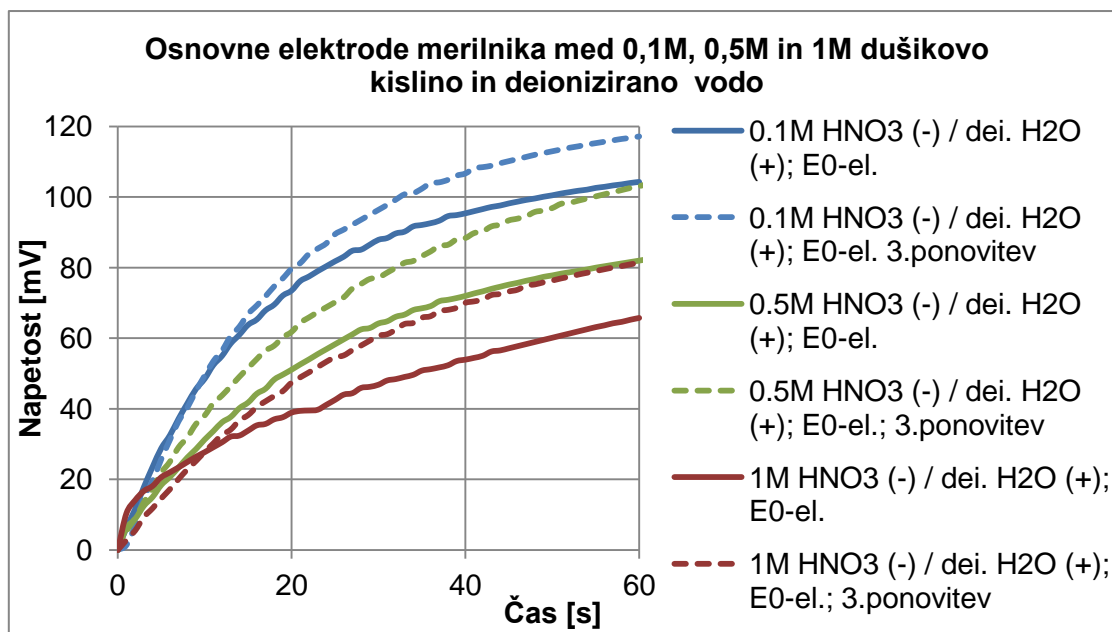


Slika 31: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč med ogljikovima vodnima filtroma v eno molarnih raztopinah amonijevega hidroksida in dušikove kisline

Slika 31 prikazuje primerjavo sekundne spremembe napetosti in preračunane moči analiziranega vira. Največja sprememba napetosti je bila zabeležena v prvi sekundi prve meritve in znaša 26 mV. Zanimivost pri tem analiziranem nizkoenergijskem viru je precejšnja skladnost krivulj spremembe potenciala in posledično krivulj moči.

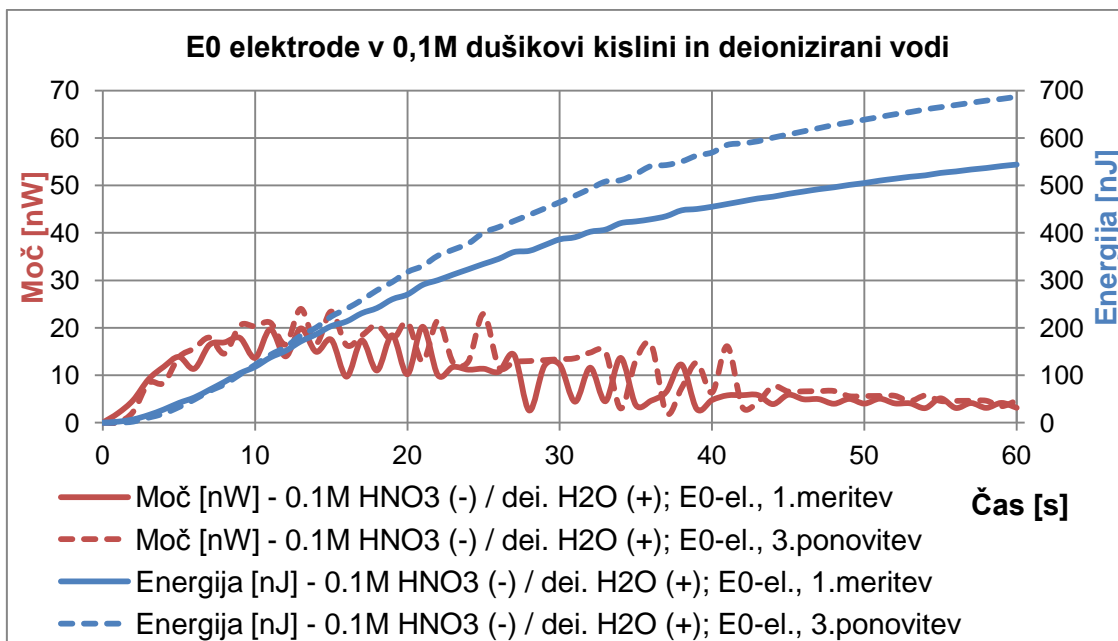
4.1.8 Osnovne elektrode merilnika v raztopinah dušikove kisline in deionizirani vodi

V nadaljevanju so predstavljeni rezultati merjenja potencialov med 0,1M, 0,5M in 1M raztopinami dušikove kisline in deionizirano vodo pri uporabi osnovnih elektrod digitalnega merilnika (E0). Poudariti je potrebno, da je aktivna površina E0 elektrod manjša od 0,5 cm² na elektrodo.



Slika 32: Rezultati merjenja potencialov med različnimi koncentracijami raztopin dušikove kisline in deionizirane vode z uporabo osnovnih elektrod merilnika (E0)

Zgoraj predstavljeni rezultati kažejo večanje napetosti ob ponovitvah. Zaznano je bilo raztapljanje osnovnih elektrod, kar lahko ključno vpliva na rezultate meritev. Zanimivost zgornjih rezultatov je tudi sorazmerno padanje napetosti z večanjem koncentracije dušikove kisline. Pomembno dejstvo je manjša aktivna površina E0 elektrod v primerjavi s površinami ostalih uporabljenih elektrod.

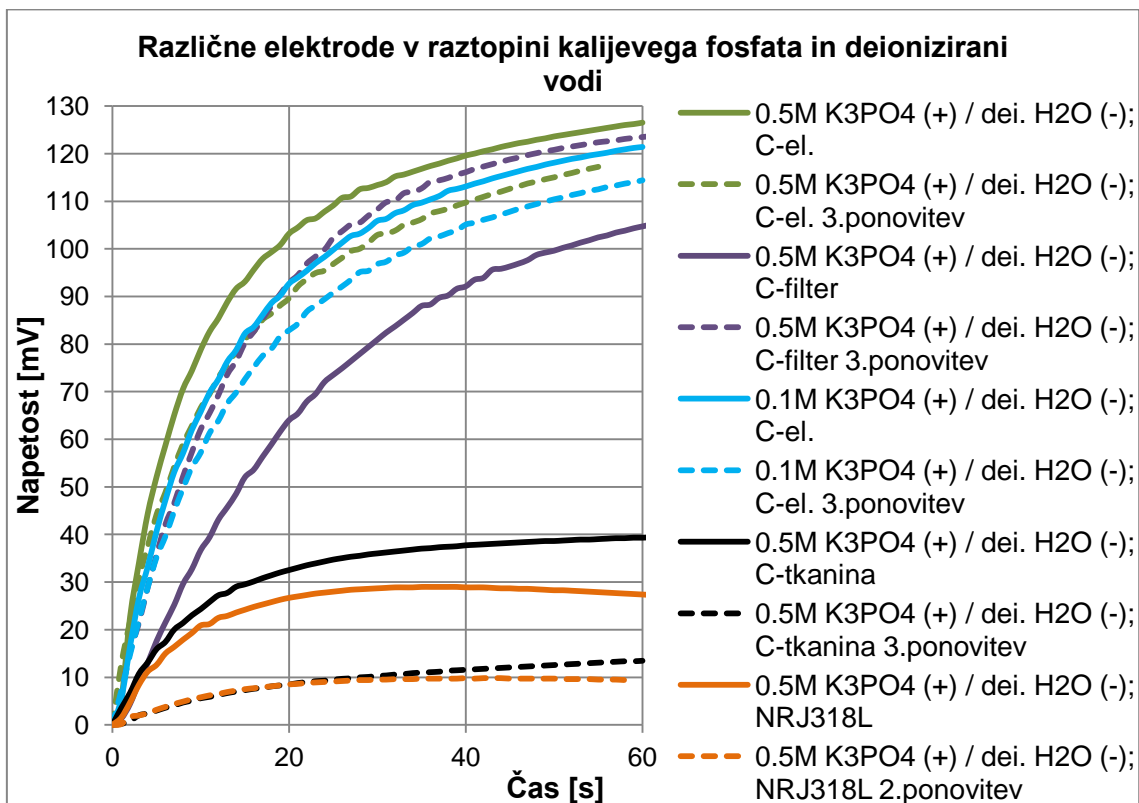


Slika 33: Moč in zbrana energija z uporabo osnovnih elektrod merilnika med 0,1M raztopino dušikove kisline in deionizirano vodo

Na sliki 33 je podana moč in zbrana energija za osnovne elektrode merilnika v 0,1M raztopini dušikove kisline. Največja zabeležena moč znaša 24 nW v trinajsti sekundi tretje ponovitve. Povprečne moči znašajo 9 nW in 12 nW, doprinosa energije pa 540 nJ in 690 nJ.

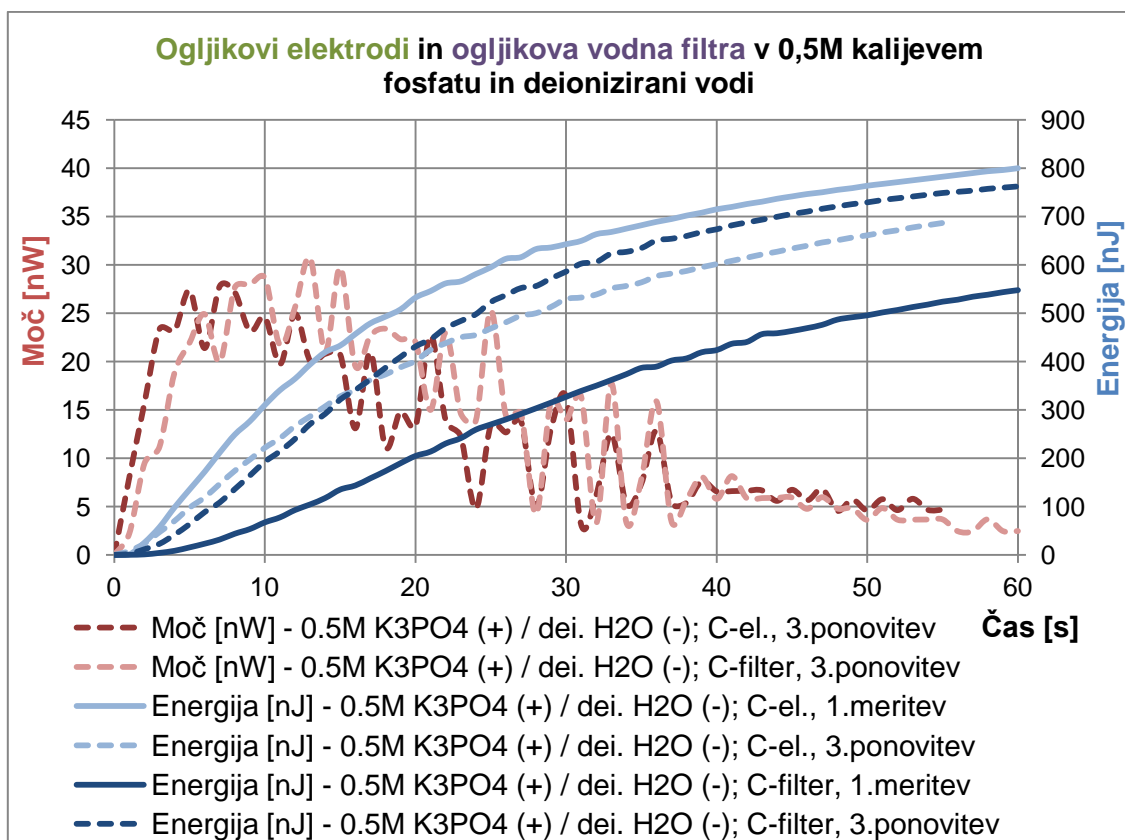
4.1.9 Različne elektrode v raztopinah kalijevega fosfata in deionizirani vodi

V nadaljevanju so predstavljeni rezultati merjenja potencialov med 0,1 in 0,5 molarnimi raztopinami kalijevega fosfata K_3PO_4 in deionizirano vodo z uporabo ogljikovih elektrod, nerjavečih elektrod, ogljikovega vodnega filtra in ogljikovo tkanino.



Slika 34: Rezultati meritev potencialov med različnimi vrstami elektrod v 0,1M in 0,5M molarni raztopini kalijevega fosfata in v deionizirani vodi

Najvišjo napetost v prvi meritvi, ta znaša 127 mV v šestdeseti sekundi merjenja med raztopinami kalijevega fosfata in deionizirano vodo, dosega ogljikove elektrode v 0,5M K_3PO_4 . Ogljikovi elektrodi v 0,1M raztopini K_3PO_4 dajeta 121 mV v prvi meritvi. Tretje ponovitve meritev razkrivajo naraščanje napetosti v primeru ogljikovega vodnega filtra, ki z 124 mV v šestdeseti sekundi merjenja dosega najboljši rezultat. Nerjaveči elektrodi in elektrodi iz ogljikove tkanine dosega slabe rezultate. Pri nerjavečih elektrodah je moč zaznati upadanje potenciala med meritvijo (oranžna krivulja od štiridesete sekunde dalje).

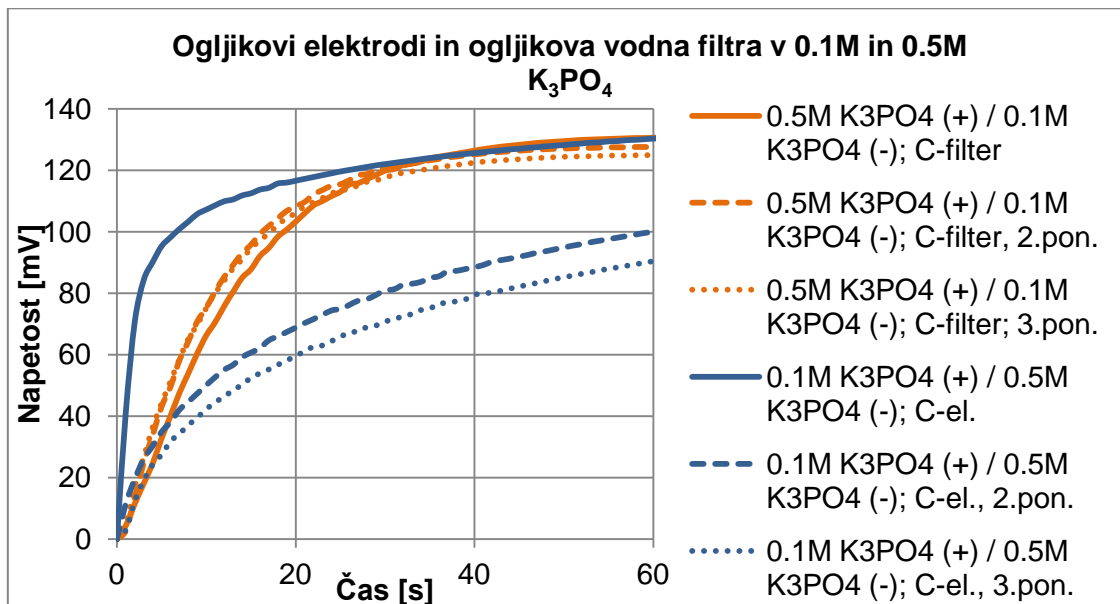


Slika 35: Primerjava moči in doprinosa energije med ogljikovima elektrodama in elektrodama iz ogljikovega vodnega filtra v 0,5M raztopini kalijevega fosfata (K_3PO_4)

Na sliki 35 so podane moči in doprinosi energij za ogljikovi elektrodi in ogljikova vodna filtra v 0,5M raztopini kalijevega fosfata in deionizirani vodi. Najvišjo povprečno moč, ki znaša dobrih 13 nW, dosegata ogljikovi elektrodi v prvi meritvi, v tretji ponovitvi pa upade na 12,5 nW. Ogljikov vodni filter ima povprečno moč 9 nW v prvi meritvi in 13 nW v tretji ponovitvi. Doprinosa energij znašata 800 nJ v prvi meritvi za ogljikovi elektrodi in 760 nJ v tretji ponovitvi za ogljikov vodni filter. Pomembno dejstvo pri primerjavi delovanja na sliki 34 je, da je aktivna površina vodnega filtra, zaradi njegove visoke poroznosti, bistveno večja od aktivne površine ogljikovih elektrod. Zanimiva je grafična podobnost med krivuljama moči ogljikovega vodnega filtra in ogljikovih elektrod.

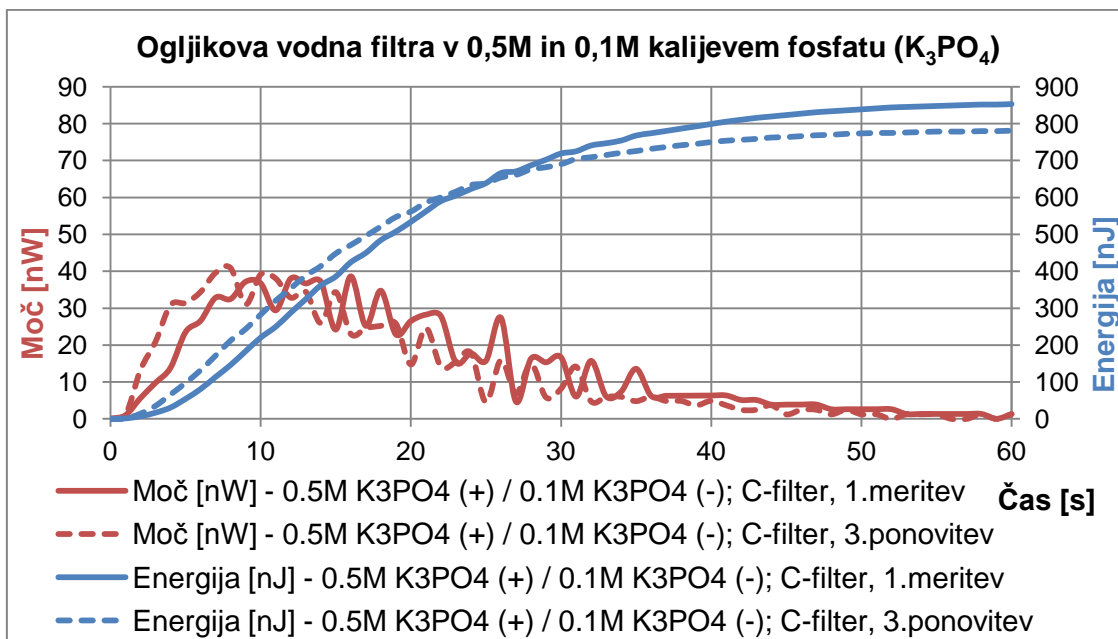
4.1.10 Ogljikovi elektrodi in ogljikova vodna filtra v raztopinah kalijevega fosfata

Sledijo rezultati meritev potencialov z uporabo ogljikovih elektrod in ogljikovega vodnega filtra med enako spojino za elektrolitski medij a z različno molarno koncentracijo.



Slika 36: Rezultati meritev napetosti med 0,1M in 0,5M raztopino kalijevega fosfata pri uporabi ogljikovih elektrod in ogljikovega vodnega filtra

Uporaba ogljikovega vodnega filtra za obe elektrodi v različnih koncentracijah raztopin kalijevega fosfata, natančneje 0,5M in 1M, podaja zelo stabilne. Nasprotno je ugotovljeno v primeru uporabe ogljikovih elektrod saj upad potenciala med prvo in tretjo meritvijo znaša 30 mV. Vzrok v stabilnejšem delovanju ogljikovega filtra je lahko tudi njegova visoka električna upornost, ki povzroči manjšo obremenitev vira v času deset sekundnega kratkostičnega praznjenja kondenzatorja. Zanimivo je, da pri ogljikovih elektrodah predstavlja pozitivni terminal čaša z 0,5M K_3PO_4 , pri ogljikovem vodnem filtru pa čaša z 0,1M K_3PO_4 .

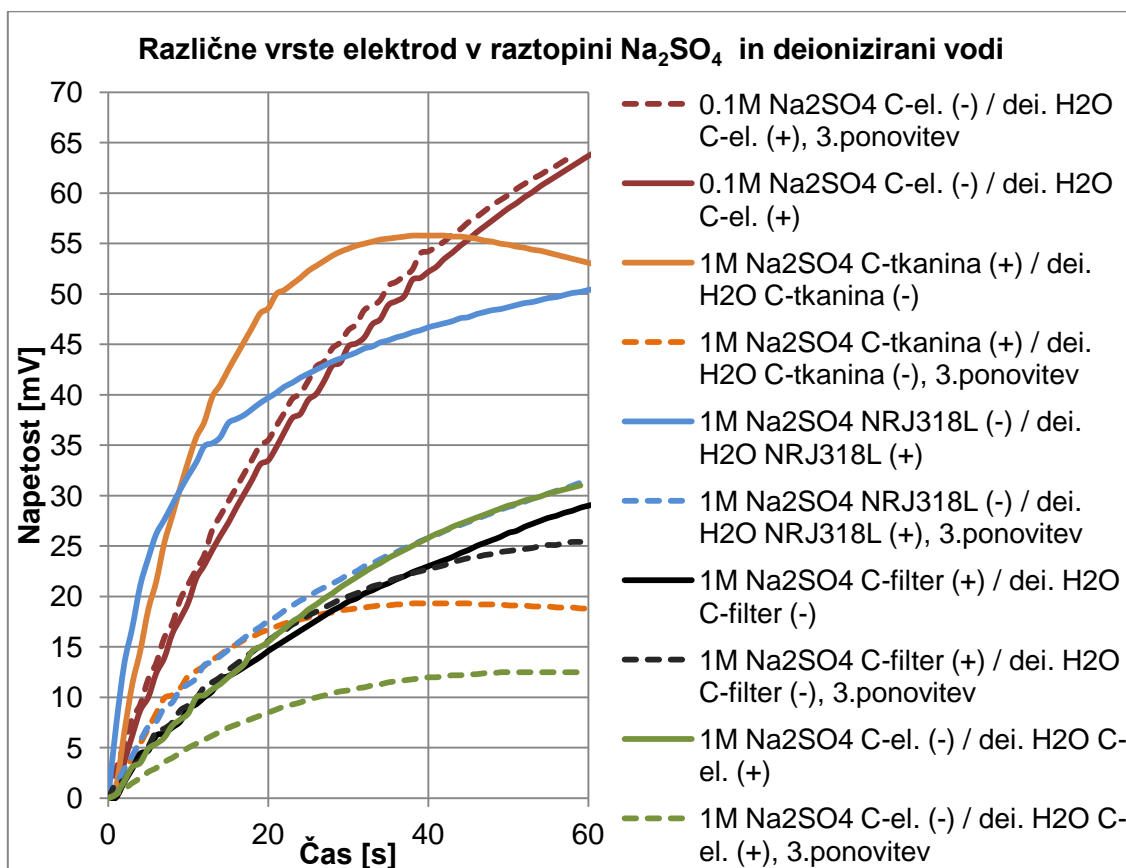


Slika 37: Moč in doprinos energije pri uporabi ogljikovega vodnega filtra za obe elektrodi v 0,5M in 0,1M raztopinama kalijevega fosfata

Kot je razvidno na sliki 37 sta si prva meritev in tretja ponovitev precej podobni, kar priča o stabilnosti analiziranega vira. Največja moč je bila zabeležena v osmi sekundi tretje ponovitve in znaša 41 nW. Povprečni moči obeh meritev znašata 14 nW in 13 nW. Zbrani energiji v šestdeseti sekundi prve meritve in tretje ponovitve znašata 850 nJ in 780 nJ.

4.1.11 Različne vrste elektrod med raztopinami natrijevega sulfata in deionizirano vodo

V nadaljevanju so predstavljeni rezultati meritev potencialov med natrijevim sulfatom in deionizirano vodo z uporabo ogljikovih elektrod, nerjavečih elektrod, ogljikove tkanine in ogljikovega vodnega filtra.



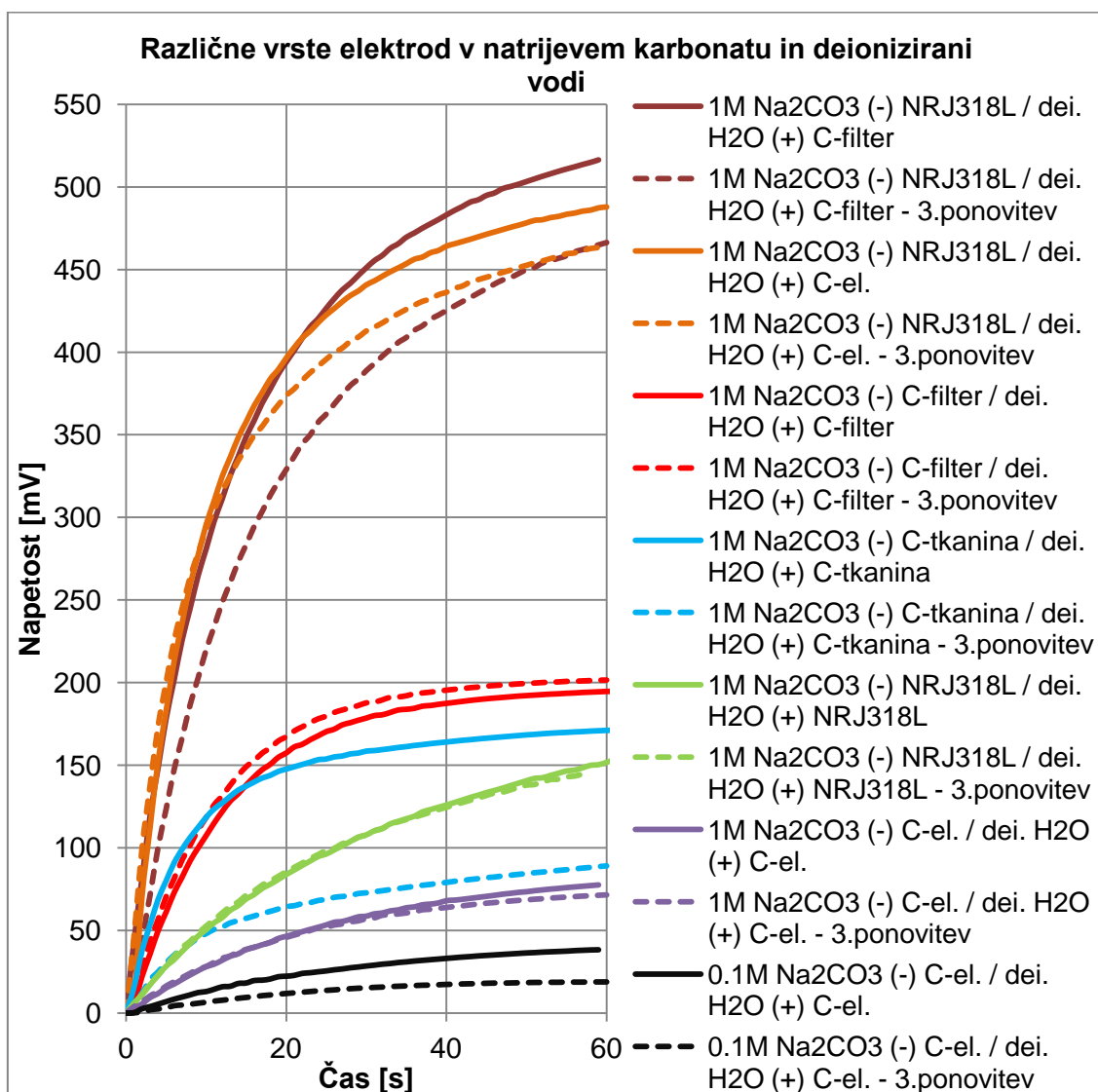
Slika 38: Rezultati meritev potencialov med raztopino natrijevega sulfata in deionizirano vodo z uporabo različnih vrst elektrod

Iz rezultatov podanih na sliki 38 je razvidno, da najboljše rezultate dosegajo ogljikove elektrode v 0,1M raztopini natrijevega sulfata, poleg tega se preko ponovitev izmerjen potencial zvišuje. Zanimivo, najslabše rezultate ravno tako dosegajo ogljikove elektrode, razlika je le v deset krat večji koncentraciji natrijevega sulfata, tj. 1M. Torej, na podlagi zgornjih rezultatov sledi ugotovitev, da pri uporabi ogljikovih elektrod velja obratno sorazmerna zveza med izmerjenim potencialom in koncentracijo raztopine natrijevega sulfata za merjeno območje koncentracij.

Ogljikov vodni filter, uporabljen za obe elektrodi v 1M raztopini natrijevega sulfata, kaže relativno stabilno delovanje vendar dosega napetost pod 30 mV v času ene minute. V primeru ogljikove tkanine je ponovno prisotno znižanje potenciala tekom meritve, kar je lepo razvidno od štiridesete sekunde merjenja dalje (oranžna krivulja). Nestabilno delovanje ogljikove tkanine v Na₂SO₄ potrdi tudi velika razlika v napetosti med prvim in tretjim merjenjem. Kvantifikacija rezultatov podanih na sliki 38 ni izvedena, zaradi izmerjenih nizkih potencialov.

4.1.12 Različne vrste elektrod v raztopini natrijevega karbonata in deionizirani vodi

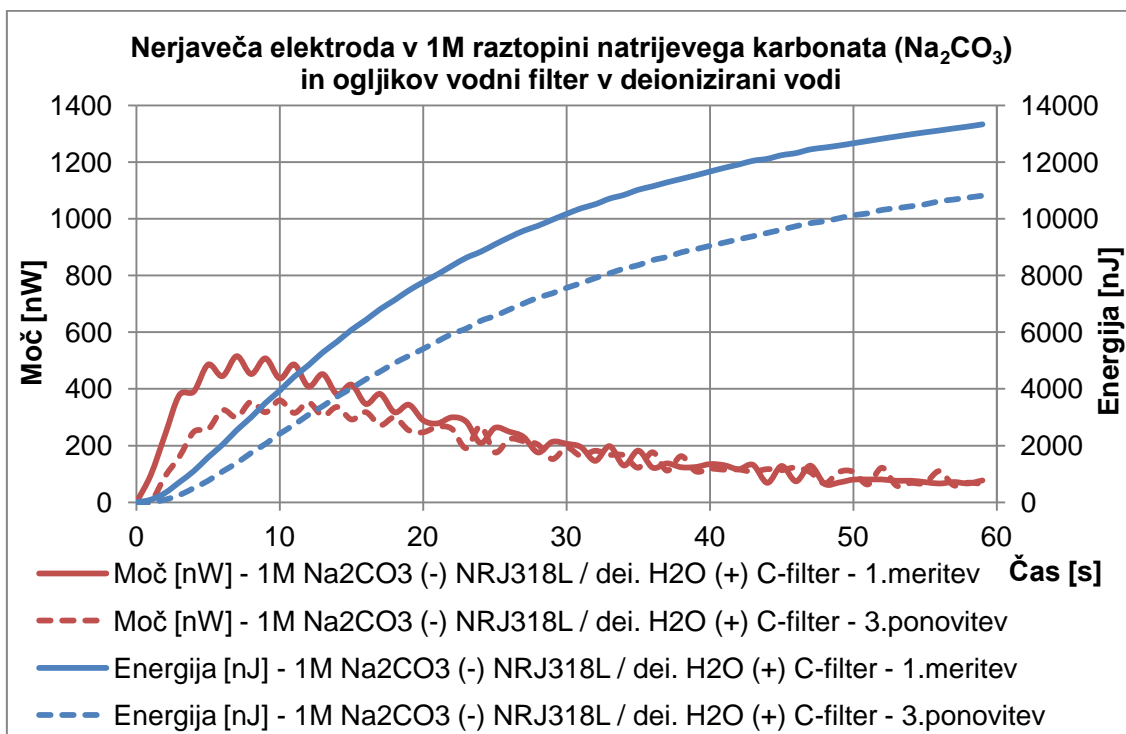
Spodaj so predstavljeni rezultati meritev potencialov med natrijevim karbonatom in deionizirano vodo z uporabo različnih vrst elektrod in njihovih kombinacij.



Slika 39: Prikazuje delovanje več vrst elektrod in njihovih kombinacij, med natrijevim karbonatom (Na₂CO₃) in deionizirano vodo

Kombinaciji elektrod iz nerjavečega jekla in ogljika oziroma nerjavečega jekla in ogljikovega vodnega filtra podajata najboljše rezultate, ki kljub zmanjšanim potencialom tekom ponovitev presegajo 450 mV v času ene minute. Pomembno dejstvo, ugotovljeno na podlagi zgoraj prikazanih rezultatov, je večja stabilnost vira pri uporabi istovrstnih elektrod, kar ne velja le v primeru ogljikove tkanine. Nerjaveči elektrodi (zeleni krivulji) in ogljikovi elektrodi (vijolični krivulji) kažejo zelo stabilno delovanje, saj se krivulji prve meritve in tretje ponovitve prekrivajo. V primeru ogljikovega vodnega filtra je ponovno znano povečanje napetosti preko ponovitev. Nižanje napetosti, z nižanjem koncentracije raztopine natrijevega karbonata, je razvidno iz primerjave

delovanja ogljikovih elektrod v 1M (vijolični krivulji) in 0,1M (črni krivulji) raztopini. Kombinacija nerjavečih elektrod in ogljikovega vodnega filtra (temno rdeča krivulja) je izvzeta, kvantificirana in predstavljena v nadaljevanju.

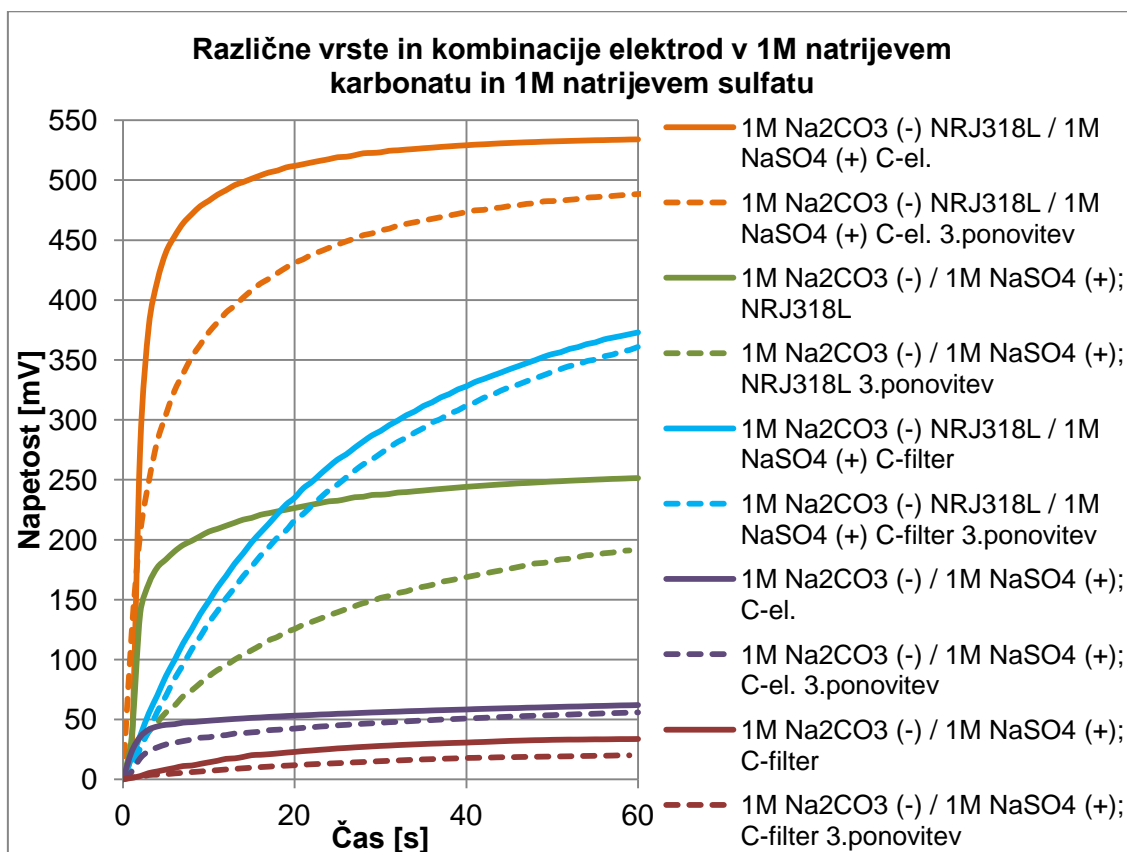


Slika 40: Moč in doprinos energije z uporabo nerjaveče elektrode v 1M Na_2CO_3 in ogljikovega vodnega filtra v deionizirani vodi

Kombinacija nerjaveče in ogljikove elektrode v 1M raztopini natrijevega karbonata je dosegla maksimalno moč 520 nW v sedmi sekundi prve meritve in 360 nW v deseti sekundi tretje ponovitve. Povprečni moči obeh meritev znašata 230 nW in 180 nW. Skupna količina zbrane energije v času ene minute je znašala 1,30 μJ v prvi meritvi in 1,10 μJ v tretji ponovitvi.

4.1.13 Različne vrste in kombinacije elektrod med 1M raztopinama Na_2CO_3 in NaSO_4

Spodaj so predstavljeni rezultati meritev potencialov med eno molarnima raztopinama natrijevega karbonata in natrijevega sulfata z uporabljenimi ogljikovimi elektrodami, nerjavečimi elektrodami in ogljikovim vodnim filtrom.

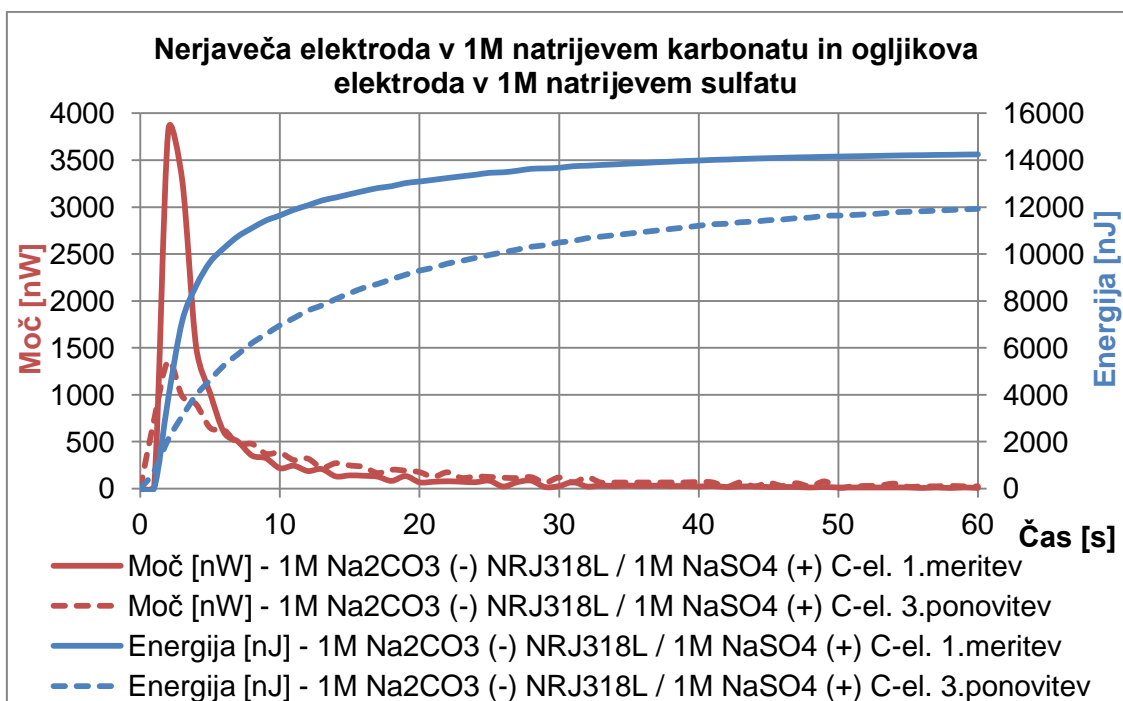


Slika 41: Rezultati merjenja potencialov med različnimi vrstami in kombinacijami elektrod v eno molarnih raztopinah natrijevega karbonata in natrijevega sulfata

Zgornji rezultati ponovno potrjujejo najboljše delovanje v primeru uporabe kombinacije nerjavečih in ogljikovih elektrod oziroma ogljikovega vodnega filtra. Slednja kombinacija (modri krivulji) razkriva razmeroma stabilno delovanje. Uporaba istovrstnih nerjavečih elektrod je podala največji potencial 250 mV v prvi meritvi in 190 mV v tretji meritvi. Ogljikovi elektrodi sta delovali najstabilnejše a je njihov potencial dosegel le 60 mV v času šestdeset sekundnega merjenja.

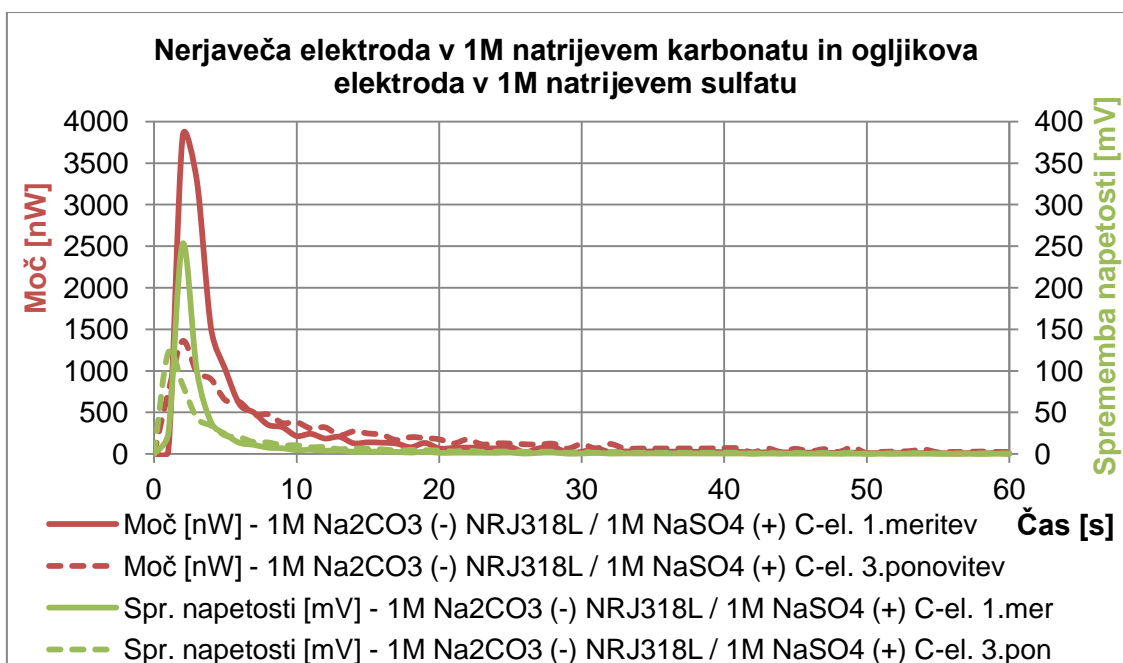
Na sliki 42 so podani rezultati moči in doprinosu energije za nerjavečo elektrodo v 1M raztopini natrijevega karbonata in ogljikovo elektrodo v 1M raztopini natrijevega sulfata. Največja moč je zabeležena v drugi sekundi prve meritve in znaša 3810 nW ali 3,8 μW . Povprečni moči znašata 240 nW za prvo meritev in 200 nW za tretjo ponovitev.

Na sliki 43 je prikazana sekundna sprememba napetosti za nerjavečo elektrodo v 1M natrijevem karbonatu in ogljikovo elektrodo v 1M natrijevem sulfatu. Največja zabeležena sprememba napetosti znaša 253 mV v drugi sekundi prve meritve in 122 mV v prvi sekundi tretje ponovitve.



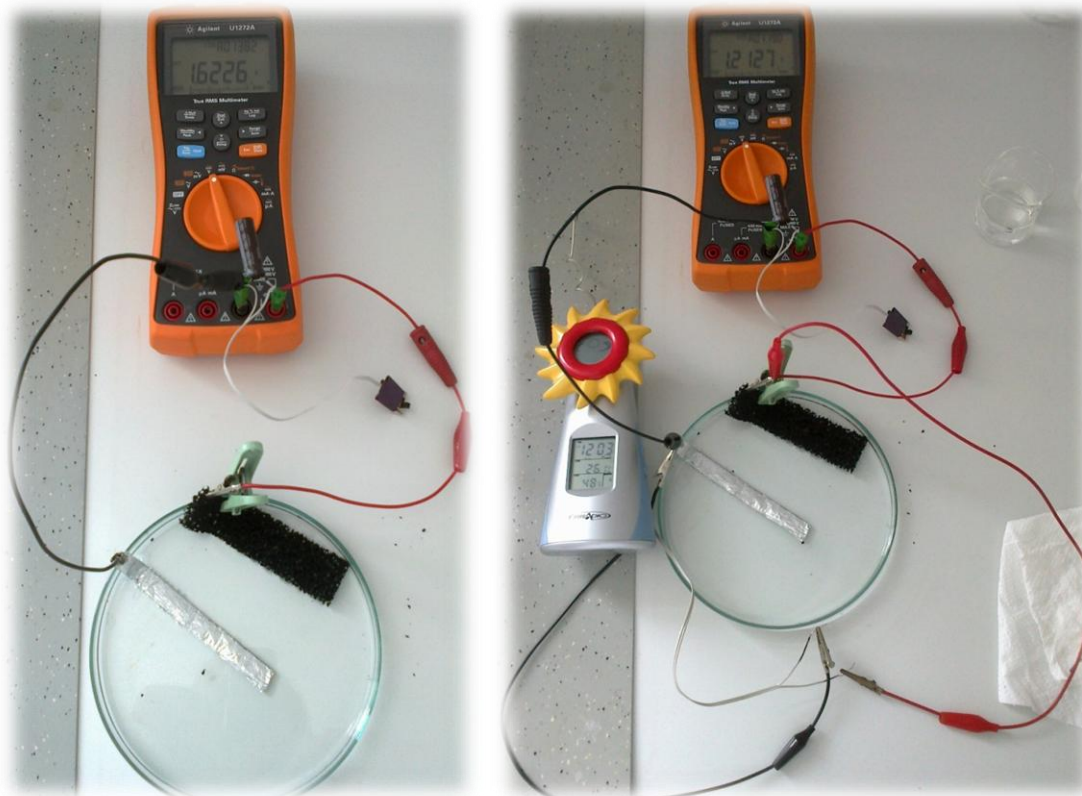
Slika 42: Moč in doprinos energije z uporabo nerjaveče elektrode v eno molarni raztopini natrijeve karbonata in ogljikove elektrode v eno molarni raztopini natrijevega sulfata

Skupna količina zbrane energije v času ene minute je znašala 1,40 μJ v prvi meritvi in 1,20 μJ v tretji ponovitvi.



Slika 43: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč za nerjavečo in ogljikovo elektrodo v eno molarnih raztopinah natrijevega karbonata in natrijevega sulfata

4.1.14 Delovanje vremenske postaje preko elektrokemičnega vira



Slika 44L in 44D: Nizkoenergijski vir energije z napetostjo 1,6 V brez obremenitve (levo) in delovanje vremenske postaje pri 1,2 V z neposrednim priklopom na vir (desno)

Sliki 44L in 44D prikazujeta delovanje vremenske postaje z energijskim virom oziroma elektrokemičnim potencialom med aluminijasto folijo in ogljikovim vodnim filtrom v 0,1M raztopini NaOH. Ustreznost zgrajenega nizkoenergijskega vira je bila ugotovljena in izmerjena z uporabo modificiranega digitalnega merilnika. Aluminijeva folija se je zaradi prisotnosti NaOH raztapljala, pri tem pa je izhajal vodik, ki ga je mogoče preko vodikove gorivne celice pretvoriti v električno energijo. Na levi je razvidna izmerjena napetost 1,6 V brez obremenitve (zgolj kondenzator 100 μ F), na desni pa upad napetosti na 1,2 V, kot posledica priklopa in delovanja vremenske postaje. Vremenska postaja potrebuje za delovanje napetost med 1,2 V in 1,5 V ter tok med 6 μ A in 9 μ A pri temperaturi nad 22 stopinj Celzija. Torej potrebna moč za delovanje zgoraj prikazane naprave je med 10,8 μ W in 13,5 μ W.

4.1.15 Povzetek rezultatov laboratorijskih meritev s sklepnimi ugotovitvami

Rezultati pridobljeni na podlagi laboratorijskih meritev potrjujejo delovanje izdelane metodologije, ki se je izkazala za hitro in učinkovito sredstvo za merjenje moči in doprinosa energije iz nizkoenergijskih virov oziroma kemičnih potencialov med različnimi vrstami elektrod v različnih elektrolitskih medijih. Laboratorijske meritve podajajo ugotovitve o kombinacijah elektrod z najboljšim delovanjem.

Preglednica 7: Kvantificirani rezultati laboratorijskih meritev potencialov.

Elektrolitska raztopina	Koncentracija [mol]	Uporabljeni elektrodi	Meritev	Energija (t=60s) [nJ]	Povprečna moč (t=60s) [nW]
NH ₄ OH	1M	C-el.	1.	1070	18
HNO ₃	1M	NRJ318L	1.	640	11
	1M	C-el.	1.	4580	75
	0,1M	C-el.	1.	4620	76
HNO ₃	0,1M	E0	3.	690	12
NH ₄ OH / HNO ₃	1M / 1M	C-filter	3.	2400	40
HNO ₃ / NH ₄ OH	1M / 1M	C-el. / NRJ318L	1.	22100	370
CH ₃ COOH / CH ₃ COONa	1M / 1M	C-filter / C-filter	3.	1020	18
CH ₄ N ₂ O	1M	C-filter	3.	580	10
K ₃ PO ₄	0,5M	C-el.	1.	800	13
K ₃ PO ₄	0,5M	C-filter	3.	760	13
K ₃ PO ₄ / K ₃ PO ₄	0,1M / 0,5M	C-filter	1.	850	14
			3.	780	13
Na ₂ CO ₃ / dei. H ₂ O	1M	NRJ318L / C-filter	1.	1330	230
Na ₂ CO ₃ / NaSO ₄	1M / 1M	NRJ318L / C-el.	1.	1430	240

Preglednica 7 zajema kvantificirane rezultate laboratorijskih meritev elektrokemičnih potencialov. V prvem stolpcu je podana uporabljena snov za elektrolitski medij. Kjer je navedena zgolj ena snov (na primer: NH₄OH) je druga čaša vsebovala deionizirano vodo za elektrolitski medij. Čaši sta bili v vseh primerih povezani z elektrolitskim ključem z 1M raztopino NaCl.

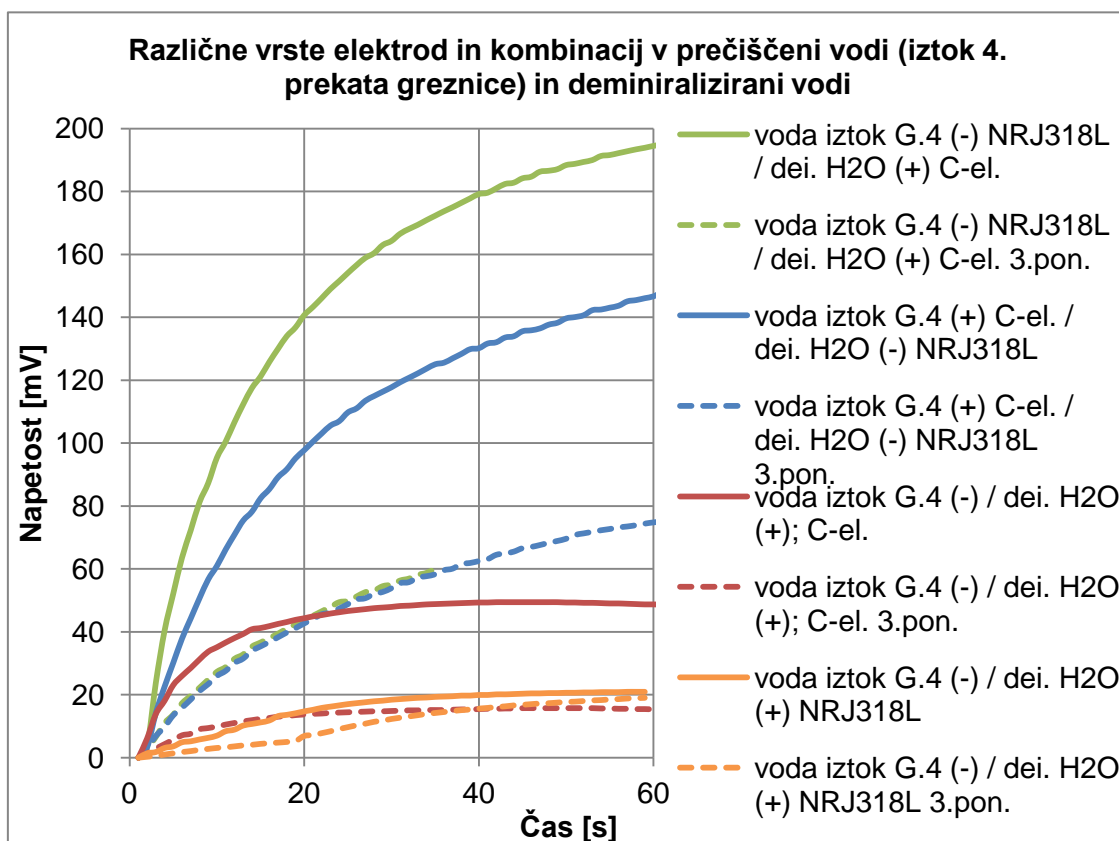
Na podlagi zbranih rezultatov laboratorijskih meritev, predstavljenih v zgornji preglednici, sem lahko določil najboljše nastavitve elektrokemijskih sistemov za namene nabiranja energije. Kot najboljša se je izkazala kombinacija nerjaveče in ogljikove elektrode. Takšno kombinacijo sem v nadaljevanju dela uporabljal za optimizacije meritev doprinosa električne energije iz elektrokemičnih potencialov, med različno prečiščenimi vodami iz HČN.

5 REZULTATI TERENSKIH MERITEV

Sledijo rezultati terenskih meritev opravljenih med prečiščeno vodo na iztoku četrtega prekata greznice in demineralizirano vodo z uporabo različnih elektrod in njihovih kombinacij. Poudarek je na kombinacijah elektrod, ki so dosegale dobre rezultate pri laboratorijskih meritvah.

5.1 Prečiščena voda na iztoku četrtega prekata greznice

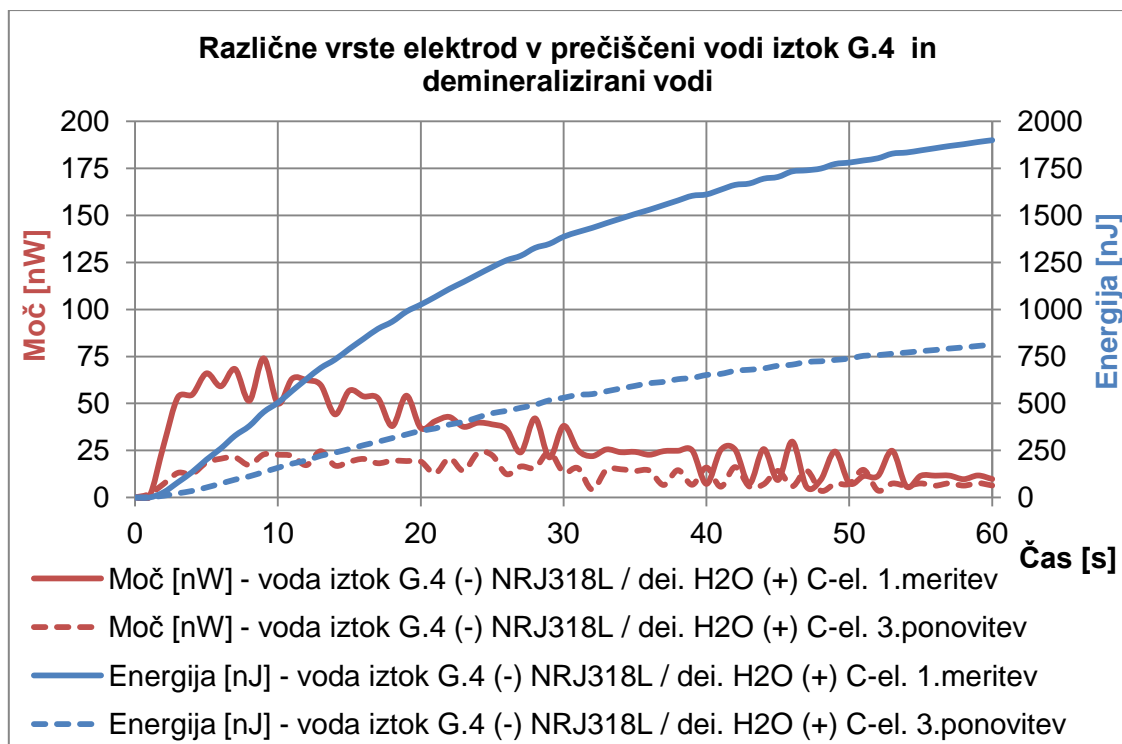
Spodnji rezultati so bili pridobljeni na podlagi meritev med demineralizirano vodo in prečiščeno vodo iz četrtega prekata klasične greznice delujoče več kot 25 let. Pomembno je poudariti dejstvo, da so vsi predstavljeni rezultati bili pridobljeni z uporabo 10 ml elektrolitskega medija v posamezni čaši in aktivno površino elektrod, ki ne presega $1,5 \text{ cm}^2$ na elektrodo. V primeru uporabe večje aktivne površine elektrod in/ali večjega volumna prečiščene vode za elektrolitski medij, bi bil doprinos energije večji in upad napetosti med ponovitvami manjši.



Slika 45: Različne vrste in kombinacije elektrod med prečiščeno vodo iz četrtega prekata greznice in demineralizirano vodo

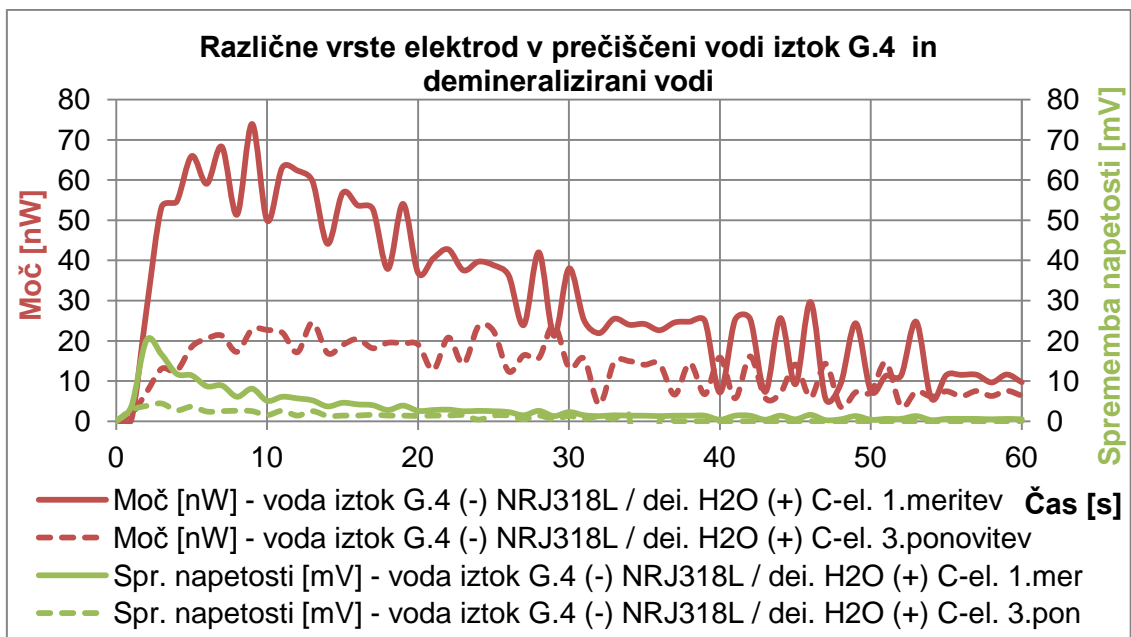
Rezultati meritev potencialov, med prečiščeno vodo na iztoku četrtega prekata greznice in demineralizirano vodo, podani na sliki 45, potrjujejo predhodne ugotovitve pridobljene na podlagi rezultatov laboratorijskih meritev. Kombinacija nerjavečega jekla v prečiščeni vodi in ogljikove elektrode v demineralizirani vodi dosega najboljše rezultate, izmerjena napetost v času ene minute pri prvi meritvi znaša 195 mV, a

močno upade po tretji ponovitvi (zeleni krivulji). V primeru obrnjene slednje kombinacije, tj. ogljikova elektroda v prečiščeni vodi in nerjaveča elektroda v demineralizirani vodi, so bile izmerjene nižje napetosti. Tretji ponovitvi obeh kombinacij podajata podobne rezultate, kar priča tudi skladnost obeh krivulj. Uporaba ogljikovih elektrod podaja najslabše končne rezultate, kot je razvidno v šestdeseti sekundi tretje ponovitve.



Slika 46: Moč in zbrana energija med nerjavečo elektrodo v prečiščeni vodi na iztoku četrtega prekata greznice in ogljikovo elektrodo v demineralizirani vodi

Zbrana energija v času ene minute merjenja znaša $1,9 \mu\text{J}$ v prvi meritvi in $0,8 \mu\text{J}$ v tretji ponovitvi merjenja potencialov. Povprečna moč v prvi meritvi znaša 32 nW , v tretji ponovitvi pa 14 nW . Največja moč je zabeležena v deveti sekundi prve meritve in znaša 74 nW . Največja sekunda sprememba napetosti znaša 20 mV v drugi sekundi prve meritve.



Slika 47: Sekundna sprememba napetosti in preračunana moč med nerjavečo elektrodo v prečiščeni vodi na iztoku četrtega prekata greznice in ogljikovo elektrodo v demineralizirani vodi

5.2 Rezultati meritev iz hišne biološke čistilne naprave v Rubijah

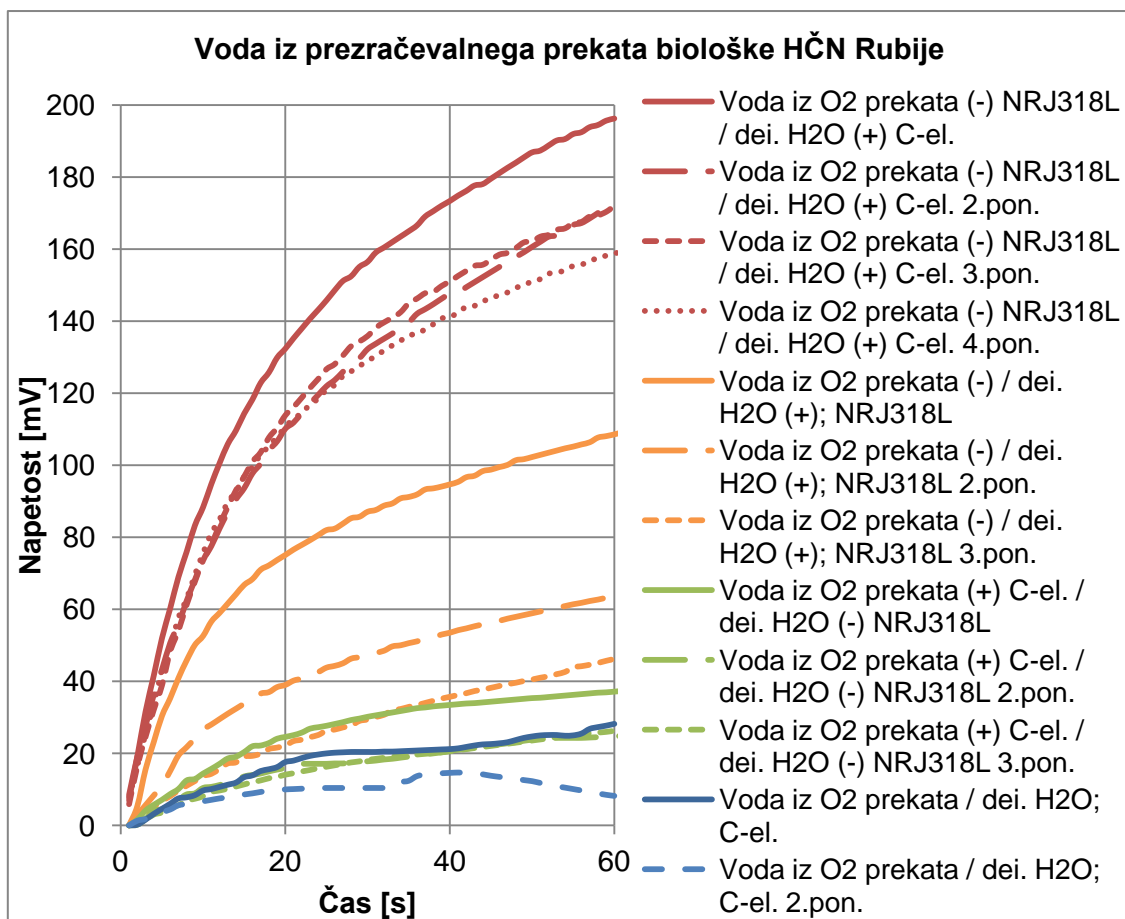
Rezultati podani v nadaljevanju so bili pridobljeni na podlagi meritev med demineralizirano vodo in vodo iz različnih faz čiščenja oziroma reaktorjev hišne biološke čistilne naprave locirane pri družini Kavčič v Rubijah na Krasu. Omenjena čistilna naprava deluje že pet let. Pomembno je poudariti dejstvo, da so vsi predstavljeni rezultati bili pridobljeni z uporabo 10 ml elektrolitskega medija v posamezni čaši in aktivno površino elektrod, ki ne presega 1,5 cm² na elektrodo, z izjemo ogljikovega vodnega filtra, ki ima zaradi poroznosti bistveno večjo aktivno površino. V primeru uporabe večje aktivne površine elektrod in/ali večjega volumna prečiščene vode za elektrolitski medij, bi bil pričakovan doprinos energije večji in upad napetosti med ponovitvami manjši.



Slika 48: Biološka hišna čistilna naprava locirana v Rubijah na Krasu

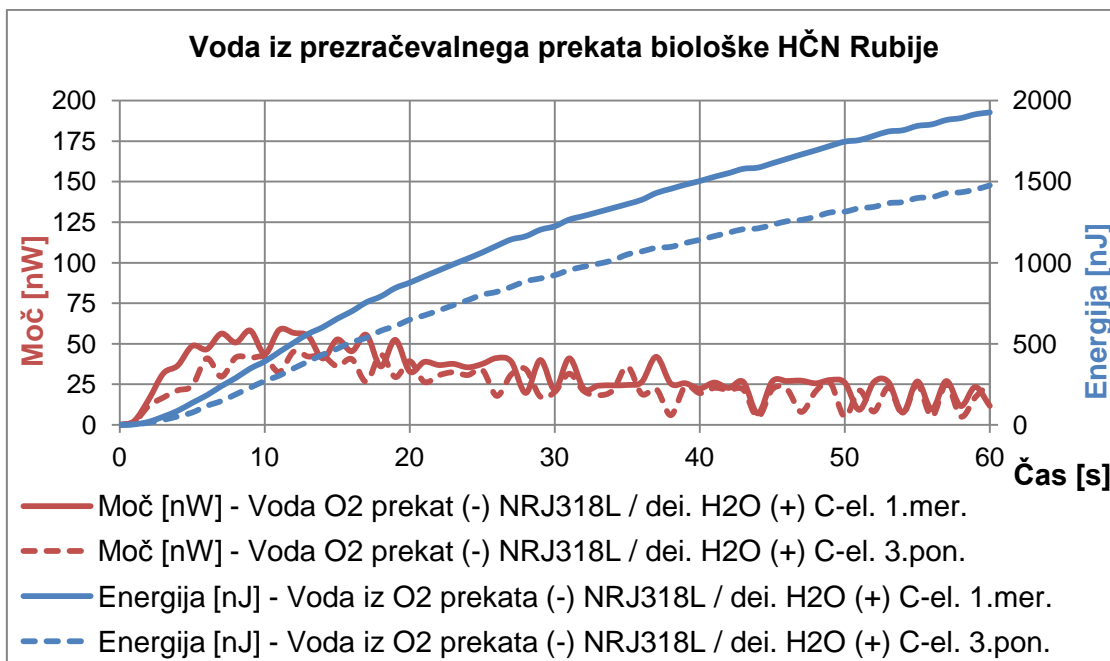
5.2.1 Rezultati meritev z uporabo vode iz prezračevalnega prekata biološke HČN Rubije

Sledijo rezultati meritev med vodo iz prezračevanega prekata biološke HČN v Rubijah in deionizirano vodo z uporabo različnih vrst elektrod in kombinacij, ki so dosegale dobre rezultate pri laboratorijskih meritvah. Prikazani so samo rezultati, ki presegajo napetosti 20 mV.



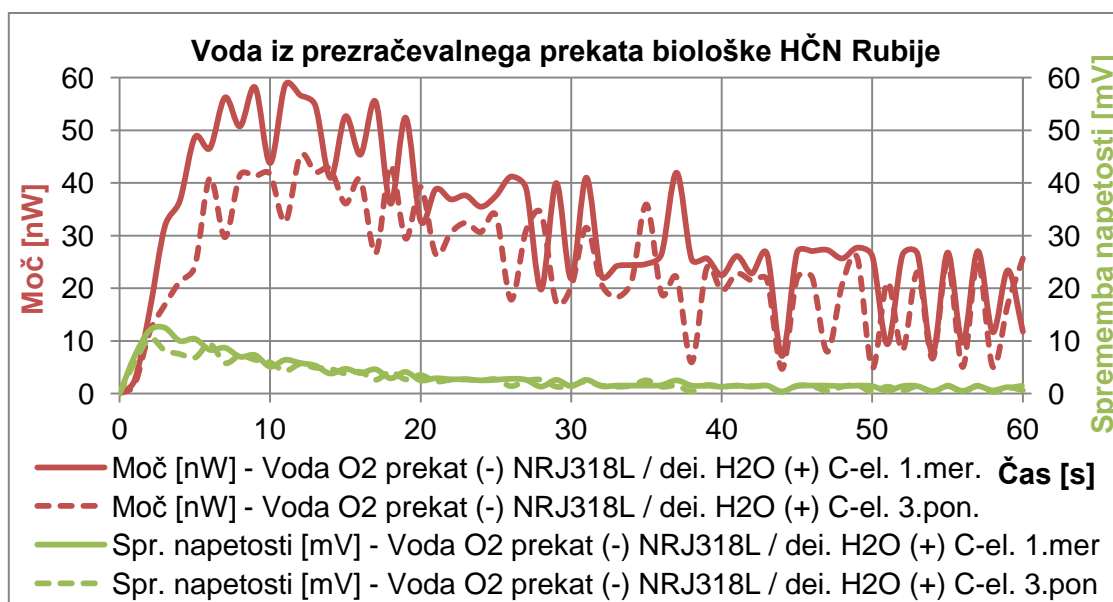
Slika 49: Rezultati meritev potencialov med vodo iz prezračevalnega prekata biološke HČN in deionizirano vodo z uporabo različnih elektrod in njihovih kombinacij

Kombinacija ogljikove elektrode v demineralizirani vodi in nerjaveče elektrode v vzorcu vode iz prezračevanega bazena biološke HČN Rubije, podaja najboljše rezultate. Izvedene so bile štiri ponovitve merjenja, ki pričajo o relativno stabilnem delovanju, z majhnim upadanjem napetosti preko ponovitev. Napetost je v šestdeseti sekundi četrte ponovitve znašala 158 mV. Pomembno je poudariti, da znaša količina odpadne vode v merilni čaši 10 mL. V primeru uporabe večje količine odpadne vode kot elektrolitski medij, je pričakovano stabilnejše delovanje. V nadaljevanju je prikazan preračun moči in doprinosu energije z uporabo izdelanega algoritma.



Slika 50: Preračunana moč in doprinos energije z uporabo izdelanega algoritma

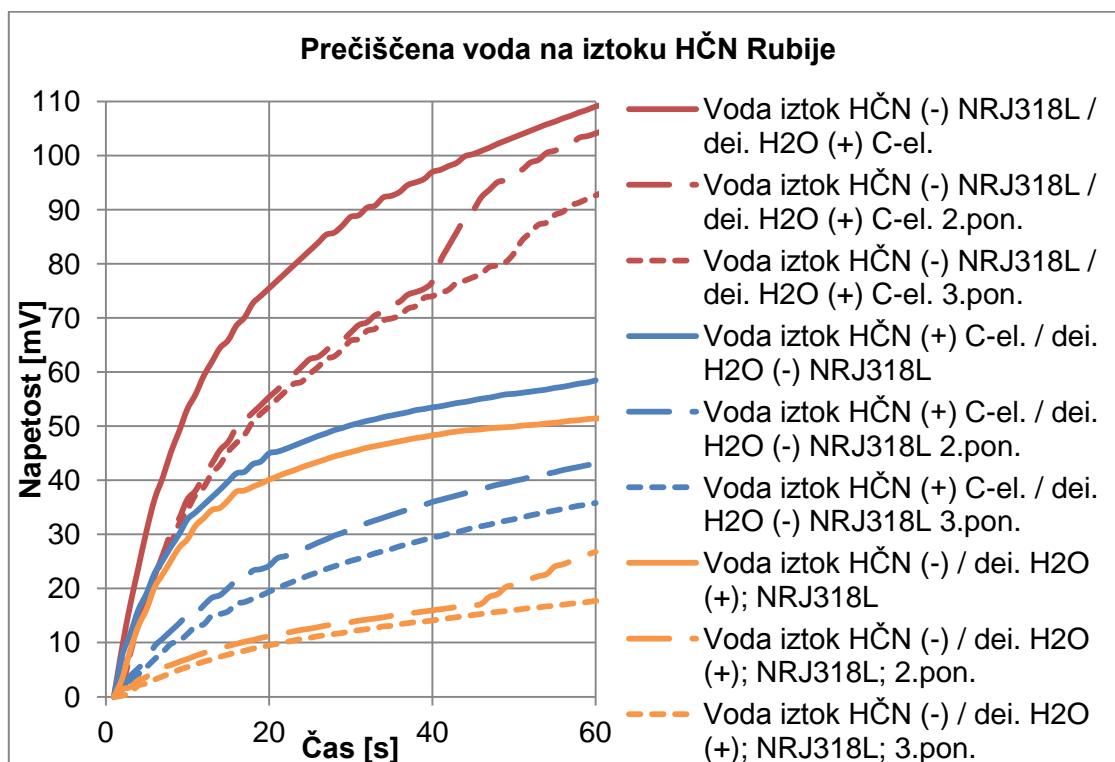
Slika 50 podaja preračunano električno moč in zbrano energijo v času prve meritve in tretje ponovitve merjenja z uporabo nerjaveče elektrode v vodi iz prezračevanega prekata HČN in ogljikove elektrode v deionizirani vodi. Povprečna moč prve meritve znaša 32 nW, tretje pa 24 nW. Največja zabeležena moč znaša 58 nW v deveti sekundi prve meritve. Količina zbrane energije v času šestdeset sekundnega merjenja znaša 1930 nJ ali 2 μ J v prvi meritvi in 1480 nJ ali 1,5 μ J v tretji ponovitvi. Na sliki 51 je podana primerjava med močjo in sekundno spremembo napetosti. Največja sekundna sprememba napetosti znaša 12,5 mV v tretji sekundi prve meritve.



Slika 51: Primerjava sekundne spremembe napetosti in moči med nerjavečo elektrodo v vodi iz prezračevalnega prekata HČN in ogljikovo elektrodo v deionizirani vodi

5.2.2 Rezultati meritev z uporabo vode iz iztoka biološke HČN Rubije

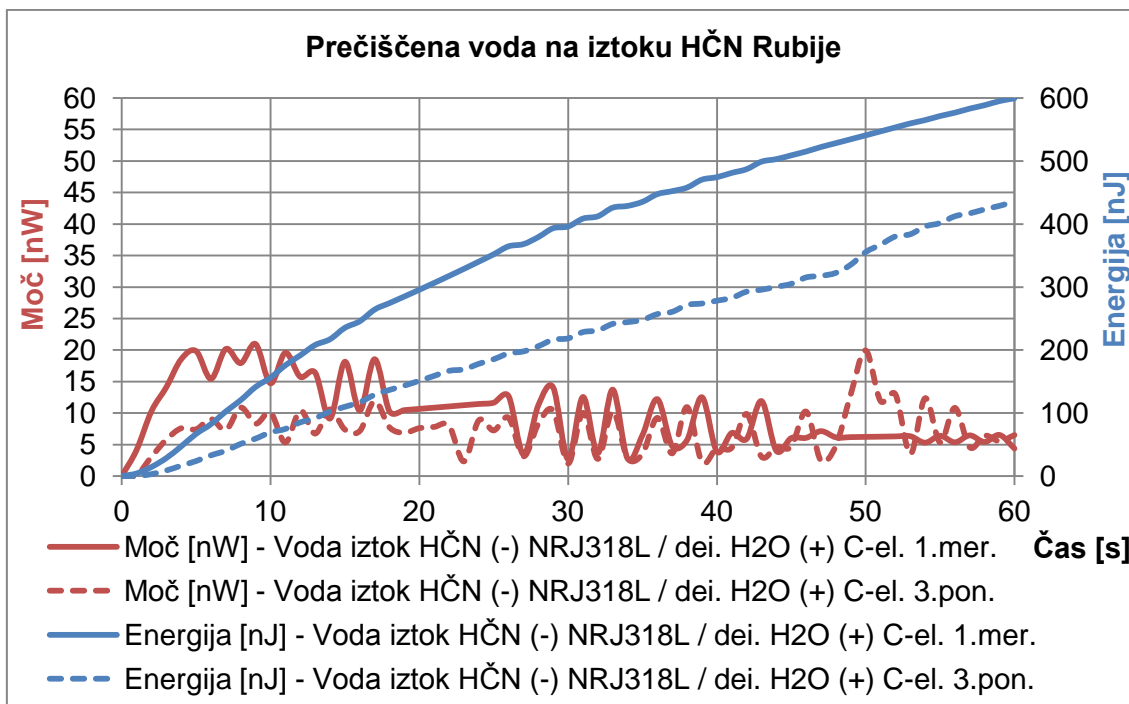
V nadaljevanju so predstavljeni rezultati meritev med prečiščeno vodo iz HČN Rubije in deionizirano vodo z uporabo različnih elektrod in kombinacij, ki so dosegale dobre rezultate pri laboratorijskih meritvah. Predstavljeni so samo rezultati meritev z napetostjo nad 20 mV. Uporaba istovrstnih elektrod v obeh čašah v primeru ogljikovega vodnega filtra, ogljikove tkanine in ogljikovih elektrod, ni podala potencialov višjih od 20 mV.



Slika 52: Rezultati meritev potencialov med vodo iz iztoka HČN Rubije in deionizirano vodo z uporabo ogljikovih in nerjavečih elektrod ter njuni kombinaciji

Rezultati meritev z uporabo prečiščene vode iz iztoka biološke HČN, dosegajo nižje napetosti kot uporaba vode iz prezračevalnega prekata iste HČN. V zgornjem primeru je najboljše rezultate dosegala kombinacija nerjaveče v vodi iz HČN in ogljikove elektrode v deionizirani vodi. Uporaba zgolj ogljikovih elektrod in ogljikovega vodnega filtra za obe čaši, ni podala napetosti višjih od 20 mV. Pri uporabi ogljikovih elektrodah je bilo zaznano obračanje polov.

Pri ponovitvi merjenja potenciala med nerjavečo elektrodo v vodi iz iztoka HČN in ogljikovo elektrodo v deionizirani vodi (rdeči črtkani krivulji) je po štirideseti sekundi zaznano povišanje napetosti. Vzrok temu je preizkušanje delovanja ob prisotnosti namernega rahlega tresenja merilnih čaš. Slednje dokazuje izboljšanje rezultatov meritev v primeru dinamičnega stanja elektrolitskega medija, kar je smiselno pri aplikaciji merilnih elektrod na pretočne dele čistilne naprave.

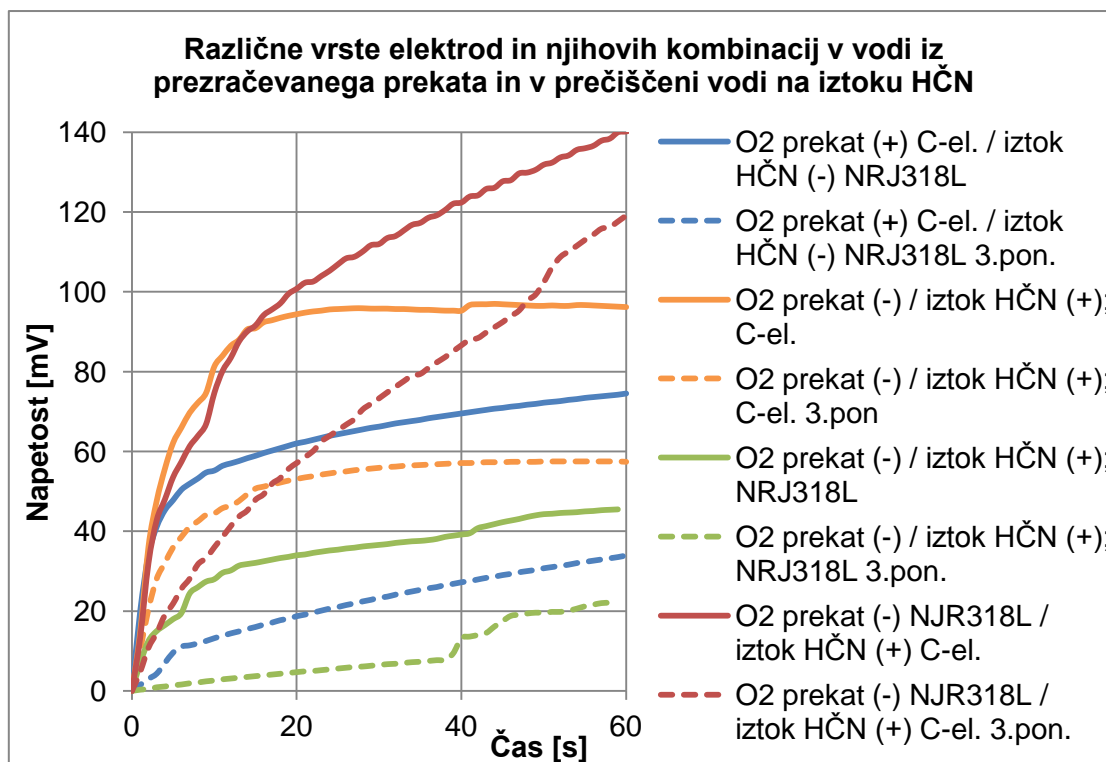


Slika 53: Moč in doprinos energije pri uporabi nerjaveče elektrode v vodi iz iztoka HČN Rubije in ogljikovo elektrodo v deionizirani vodi

Povprečna moč prve meritve znaša 10 nW, tretje ponovitve pa 7 nW. Največja moč znaša 21 nW in je zaznana v deveti sekundi prve meritve. V tretji ponovitvi v času petdesete sekunde je moč dosegla 20 nW, kar je posledica namernega tresenja merilnih čaš. Količina zbrane energije znaša 600 nJ v prvi meritvi in 435 nJ v tretji ponovitvi.

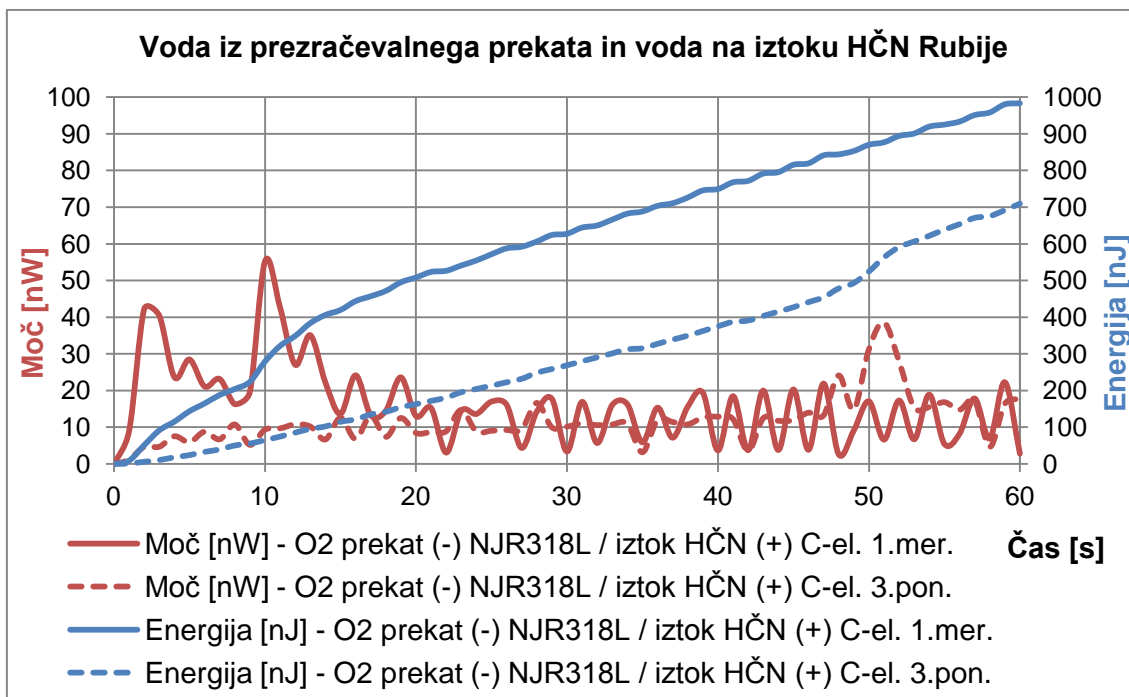
5.2.3 Rezultati meritev z uporabo vode iz iztoka in vode iz prezračevalnega prekata biološke HČN Rubije

V nadaljevanju so predstavljeni rezultati meritev potencialov med vodo iz prezračevalnega prekata HČN in prečiščeno vodo iz iztoka HČN z uporabo različnih vrst elektrod in njihovih kombinacij, ki so dosegale dobre rezultate pri laboratorijskih meritvah. Rezultati z izmerjeno napetostjo pod 20 mV so izpuščeni iz grafikona.



Slika 54: Rezultati meritev potencialov med različnimi vrstami elektrod in njihovih kombinacij v vodi iz prezračevalnega prekata HČN in prečiščeni vodi iz iztoka HČN

Rezultati podani na zgornjem grafikonu potrjujejo laboratorijske ugotovitve o kombinacij elektrod. Kombinacija, ogljikove elektrode v vodi iz prezračevalnega prekata in nerjaveče elektrode v vodi iz iztoka HČN, dosega najboljše rezultate. Napetost v času šestdesetih sekund znaša 140 mV in nakazuje naraščajoč trend tudi po minuti merjenja. Šum na krivuljah je posledica tresenja merilnih čaš, kar dokazuje izboljšanje delovanja.

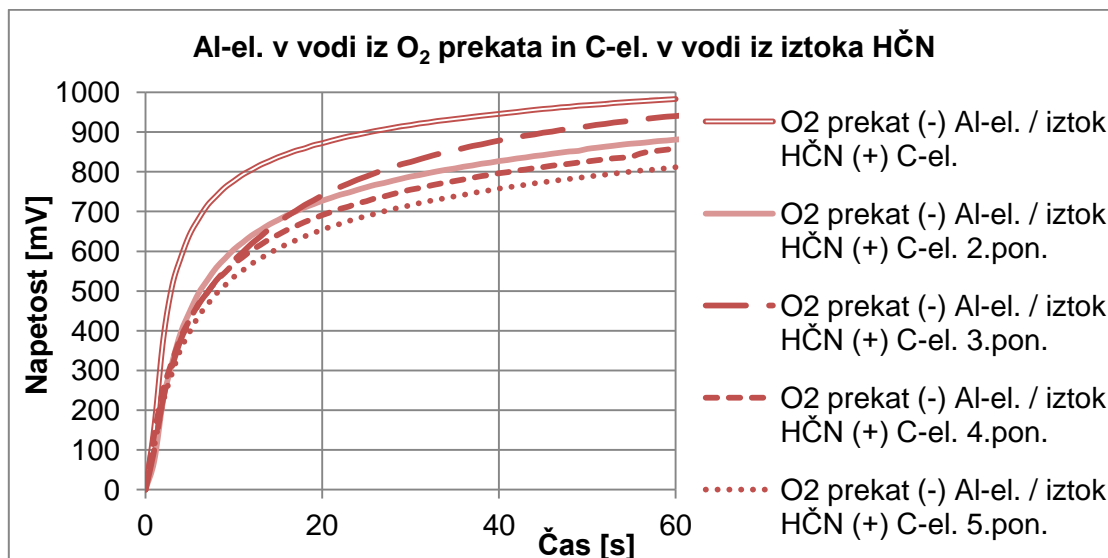


Slika 55: Moč in doprinos energije z uporabo nerjaveče elektrode v vodi iz prezračevalnega prekata HČN in ogljikovo elektrodo v vodi iz iztoka HČN

Slika 55 prikazuje kvantificirane rezultate meritev potencialov med nerjavečo in ogljikovo elektrodo v vodi iz prezračevalnega prekata in vodi iz iztoka HČN Rubije. Povprečna moč znaša 16 nW pri prvi meritvi in 12 nW pri tretji ponovitvi, največja moč pa je zaznana v deseti sekundi prve meritve in znaša 55 nW. Doprinos energije znaša 980 nJ in 710 nJ. Torej, delovanje je boljše kot v primeru pod točko 5.2.2, vendar slabše kot v primeru pod točko 5.2.1.

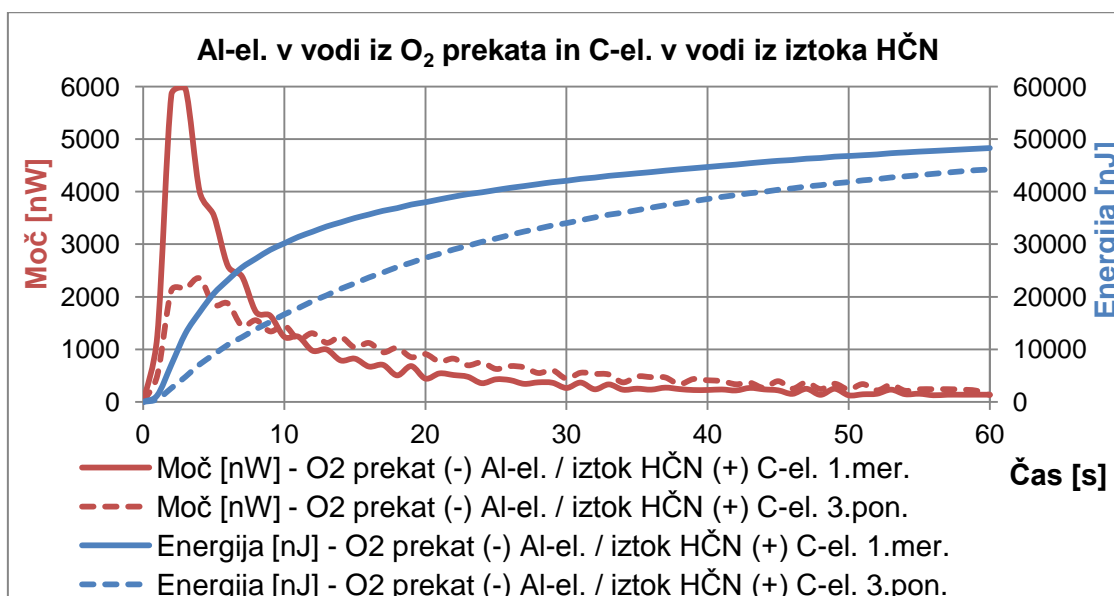
5.2.4 Rezultati meritev z uporabo aluminijeve in ogljikove elektrode v vodah iz HČN

Sledijo rezultati meritev med aluminijevo elektrodo v vodi iz prezračevanega prekata in ogljikovo elektrodo v prečiščeni vodi na iztoku HČN.



Slika 56: Rezultati meritev potencialov med različnimi vodami iz HČN z uporabo aluminijeve in ogljikove elektrode

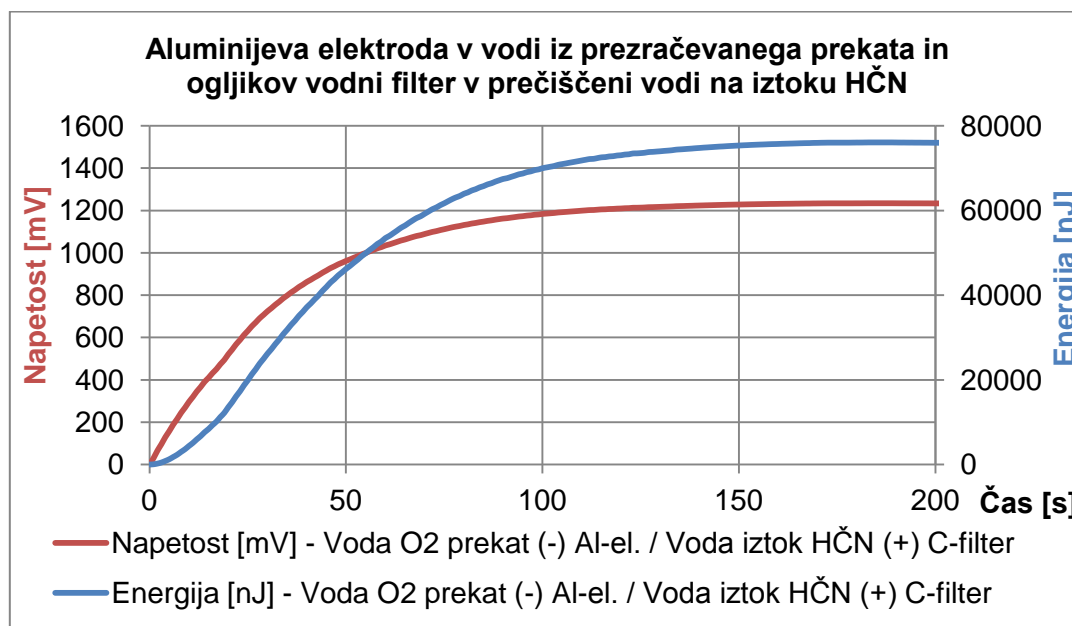
Kot je bilo pričakovano na podlagi predhodnih laboratorijskih meritev, je zgornja kombinacija dosegla najboljše terenske rezultate meritev. Izvedeno je bilo večje število ponovitev (5) kot v prejšnjih primerih. Izmerjen potencial je v peti ponovitvi dosegel 800 mV po šestdesetih sekundah merjenja. Na sliki 56 sta podana moč in doprinos energije. Povprečni moči znašata 810 nW in 740 nW. Največja zaznana moč znaša 6 μ W v tretji sekundi prve meritve. Doprinos energije znašata 48 μ J in 44 μ J.



Slika 57: Moč in doprinos energije za kombinacijo Al in C elektrod v vodah iz HČN

5.2.4 Rezultati meritev potencialov med vodami iz HČN z uporabo aluminijeve elektrode in ogljikovega vodnega filtra

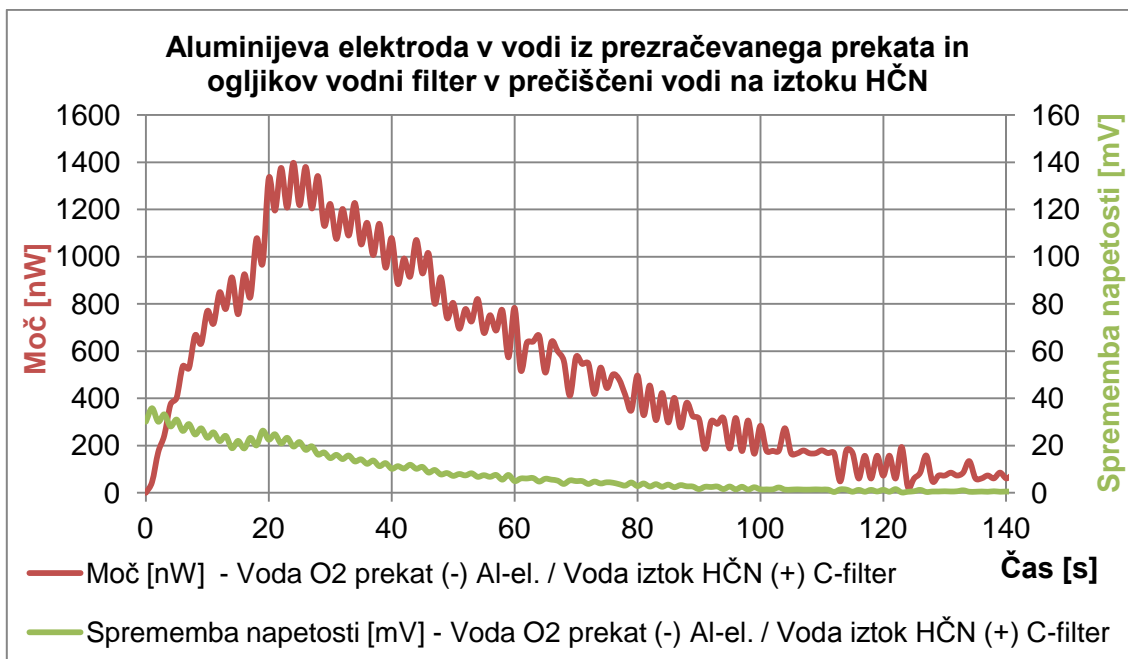
Spodaj so prikazani rezultati merjenja potencialov med aluminijevo elektrodo v vodi iz prezračevalnega prekata HČN in ogljikovim vodnim filtrom v prečiščeni vodi iz iztoka hišne biološke čistilne naprave v Rubijah. Pomembno dejstvo je, da so spodnji rezultati pridobljeni z uporabo 100 ml vzorca posamezne vode v obeh čašah in s povečano aktivno površino elektrod. Aktivna površina aluminijeve elektrode je znašala 10 cm², dimenzije ogljikovega vodnega filtra pa 25 mm * 70 mm * 50 mm.



Slika 58: Rezultati meritev potenciala in preračunan doprinos energije za aluminijevo elektrodo v vodi iz prezračevanega prekata in ogljikov vodni filter v prečiščeni vodi iz iztoka HČN

Na zgoraj podanih rezultatih je bil čas merjenja podaljšan na dvesto sekund. Potencial je bistveno naraščal prvih sto sekund merjenja in posledično tudi doprinos energije. Slednji znaša 54 μ J po šestdesetih sekundah, 70 μ J po sto sekundah in 76000 nJ oziroma 76 μ J po dvestotih sekundah merjenja.

Zbrana energija bi tako teoretično zadostovala za približno 5 sekundno delovanje vremenske postaje, ki je predstavljena na koncu poglavja laboratorijskih meritev. Praktični poskus poganjanja vremenske postaje, z neposrednim priklopom na terminala elektrod z dodanim kondenzatorjem, je razkril približno 3 sekundno delovanje in nato periodično vklapljanje LCD zaslona vremenske postaje na približno pol minute. Zanimivo je, da je med periodami, ko LCD zaslon ni deloval, postaja ohranjala spomin.



Slika 59: Sekunda sprememba napetosti in preračunana moč za izmerjen potencial med različnima vodama iz HČN z uporabo aluminijeve elektrode in ogljikovega vodnega filtra

Na sliki 59 je razvidna največja moč analiziranega vira med dvajseto in trideseto sekundo meritve. Najvišja zaznana moč znaša 1400 nW ali $1,4 \mu\text{W}$ v šestindvajseti sekundi merjenja. Povprečna moč za prvih sto sekund merjenja znaša natanko 700 nW oziroma $0,7 \mu\text{W}$. Največja zabeležena sekundna sprememba napetosti znaša 36 mV v drugi sekundi merjenja.

6 ZAKLJUČKI

Analiziral sem metodologijo za izrabo in kvantitativno merjenje kemijskih potencialov kot nizkoenergijskih virov energije, ki so primerni za razvijajočo se tehnologijo EH. Na podlagi laboratorijskih in terenskih meritev so bile ugotovljene uporabne kombinacije elektrod in ustreznega elektrolitskega medija.

6.1 Glavni zaključki raziskave

Glavni zaključek predstavljenega dela je ugotovljena uporabnost biokemičnih potencialov na čistilnih napravah za tehnologijo EH. Metodologijo merjenja potencialov, vključno z modifikacijo digitalnega merilnika, z dodanim kondenzatorjem med terminaloma elektrod, sem postopoma in v celoti razvil sam. Uspešno sem izdelal algoritem za preračun električne moči in doprinosa energije preko zabeleženih rezultatov naraščanja napetosti na modificiranem merilniku Agilent U1272A.

Rezultati laboratorijskih meritev so podali ugotovitve o najboljših kombinacijah elektrod in nastavitev elektrokemijskega sistema z namenom optimiziranja terenskih meritev. Najboljša ugotovljena kombinacija elektrod za namene EH je uporaba ogljikove elektrode in nerjaveče elektrode (NRJ318L) oziroma uporaba ogljikovega vodnega filtra in aluminijeve elektrode.

Terenske meritve so bile izvedene z uporabo različno prečiščenih odpadnih vod iz hišne biološke čistilne naprave v vasi Rubije na Krasu, ki obratuje že več kot 3 leta. Ugotovljene so bile povprečne moči do 32 nW v primeru uporabe kombinacije nerjavečih in ogljikovih elektrod in z uporabo 10 mL vzorca iz čistilne naprave za elektrolitski medij. Količine zbrane energije v času šestdeset sekundnih meritev znašajo do 2 μJ v sistemu z nerjavečo elektrodo v vodi iz prezračevanega prekata H₂CN in ogljikovo elektrodo v deionizirani vodi. Kombinacija aluminijeve in ogljikove elektrode je dosegla najboljše terenske rezultate meritev. Povprečni moči za slednjo kombinacijo elektrod znašata 810 nW in 740 nW, doprinosa energije pa znašata 48 μJ in 44 μJ . Aktivna površina posamezne merilne elektrode ni presegala 1,5 cm².

Z uporabo večjih aktivnih površin elektrod ter kombinacije aluminijeve elektrode v vodi iz prezračevanega prekata biološke čistilne naprave in ogljikovega vodnega filtra v vodi iz iztoka biološke H₂CN, so bili doseženi bistveno boljši rezultati. Doprinos energije za slednji primer znaša 54 μJ v času šestdeset sekundne meritve in 76 μJ v času sto sekundne meritve. Povprečna moč znaša natanko 0,7 μW v prvih sto sekundah merjenja. Največja zabeležena moč vira znaša 1,4 μW in je bila zaznana v šestindvajseti sekundi merjenja. Potencial je dosegel 1,03 V v času šestdesetih sekund in 1,23 V v času sto osemdesetih sekund. Aktivna površina aluminijeve elektrode je bila manjša od 10 cm², dimenzije ogljikovega vodnega filtra pa 25 mm * 70 mm * 50 mm. Zbrana energija je zadostovala za 3 sekundno delovanje vremenske postaje s porabo med 10,8 μW in 13,5 μW . V primeru priklopa vremenske postaje neposredno na vir, se je le-ta periodično vklopljala približno vsakih trideset sekund in delovala cca. 3 sekunde, pri tem pa ni izgubila spomina.

6.2 Aplikacija ugotovljenih dejstev v sodobne tehnologije

Rezultati meritev so razkrili prisotnost uporabnih elektrokemičnih potencialov na HČN za energijsko izrabo za namene EH tehnologije. Na podlagi rezultatov meritev je ugotovljeno, da je z uporabo kombinacije ogljikovih in aluminijevih elektrod s primerno aktivno površino, mogoče poganjati nizkoenergijsko napravo neposredno s priklopom na terminala elektrod. V primeru uporabe istovrstnih elektrod dosegajo najboljše rezultate elektrode na bazi ogljika, vendar so napetosti premajhne za direktno uporabo in je zato potrebno uporabiti elektronske naprave z možnostjo višanja izhodne napetosti. V primeru nezadostne napetosti za delovanje nizkoenergijske naprave, je potrebno v sistem vključiti še elektronsko tiskano vezje za višanje napetosti (povečevalnik napetosti) ali ustrezno opremljen stikalni napajalnik za povečanje napetosti, kot je na primer LTC3108-1 predstavljen v začetnem delu.

Uporaba tehnologije nabiranja energije na čistilnih napravah za napajanje merilne tehnike je možna ob uporabi elektronskih naprav z izjemno nizko porabo električne energije. Smiselno je sprogramirati razmerje med stanjem pripravljenosti in aktivnim delovanjem aplicirane merilne tehnike v prid prvemu. Praktično to pomeni periodično vklapljanje elektronske merilne naprave in izvajanje meritev, ko je zato na voljo dovolj zbrane električne energije.

Za sodobne elektronske naprave je pričakovan trend zniževanja porabe energije predvsem zaradi razvoja nanotehnologije in s tem minimaliziranja velikosti elektronskih tiskanih vezij, kar ponuja še dodatne možnosti za izrabo odkritih nizkoenergijskih virov oziroma elektrokemičnih potencialov s pomočjo predstavljene metodologije.

6.3 Priporočila za nadaljnje delo

Za nadaljnje delo na področju merjenja elektrokemičnih potencialov na čistilnih napravah je smiselno preizkusiti električno moč in doprinos energije pri uporabi večjih aktivnih površin elektrod. Smiselna je izvedba meritev na anaerobni čistilni napravi, natančneje med anaerobnim reaktorjem in aerobnim delom čistilne naprave ter ugotavljanje morebitne korelacije med delovanjem čistilne naprave in elektrokemijskim potencialom. Zanimivo bi bilo tudi preveriti uporabnost potencialov za diagnosticiranje stanja vode na vtoku in iztoku čistilne naprave.

7 VIRI IN LITERATURA

Ahn Y., Logan B.E. 2013. Domestic wastewater treatment using multi-electrode continuous flow MFCs with a separator electrode assembly design. *Appl. Microbiol. Biotechnology*: 97:409-416

Du FangZhou., Xie BeiZhen., Dong WenBo., Jia BoYang., Dong Kun., Liu Hong. 2011. Continuous flowing membraneless microbial fuel cells with separated electrode chambers. *Journal Bioresource Technology*, Vol. 102 No. 19 pp. 8914-8920.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411010066> (10.2.2013)

Energy Harvesting Forum. 2013. <http://www.energyharvesting.net/> (pregledano 4. maja 2013)

EPA, 2007. Batteries – product stewardship.
<http://www.epa.gov/epawaste/conserve/tools/stewardship/index.htm> (pregledano 15. maja 2013)

Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R., et al. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic iagenesis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 43: 107-1090

Girguis P.R., Nielsen M.E., Reimers C.E. 2010. Fundamentals of benthic microbial fuel cells: theory, development and application: 2–3
<http://www.oeb.harvard.edu/faculty/girguis/pdf/2010girguisfundamentals.pdf>
(pregledano 25. september 2013)

Harrop P. 2009. An introduction to energy harvesting. IDTechEx.
<http://media.idtechex.com/pdfs/en/R9588Z7672.pdf> str. 1 (pregledano 5. maja 2013)

IUPAC. 1997. Compendium of chemical terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by McNaught A.D., Wilkinson A. Blackwell scientific publications, Oxford.
<http://goldbook.iupac.org/S05917.html> (pregledano 20. januar 2013)

Kim Y., Hatzell M.C., Hutchinson A.J., Logan B.E. 2011. Capturing power at higher voltages from arrays of microbial fuel cells without voltage reversal. *Environ. Sci. & Technol.*, 4: 4662.
<http://www.engr.psu.edu/ce/enve/logan/publications/2011-Kim-et-al-EnergyEnvSci.pdf>
(pregledano 15. september 2013)

Linear Technology Corporation, 2013. Product: LTC3108-1
<http://www.linear.com/product/LTC3108-1> (pregledano 20. november 2013)

Luin U. 2013. Assessment of the electrochemical potentials from the environment for the applicability in to modern technologies. Samostojni projekt II. Fakulteta za znanosti o okolju. Univerza v Novi Gorici.

Reimers C.E., Tender L.M., Fertig S., Wang W. 2001. Harvesting energy from the marine sediment - water interface. *Environmental Science & Technology*, 35: 192-195

Roš M., Zupančič G.D. 2010. Čiščenje odpadnih voda. Velenje. Visoka šola za varovanje okolja: str. 96

Suslow T.V. 2004. Oxidation-reduction potential for water disinfection monitoring, control and documentation. University of California, Davis.

<http://anrcatalog.ucdavis.edu/pdf/8149.pdf> (pregledano 27. julija 2013)

Tender L.M., Reimers C.E., Stecher H.A., Holmes D.E., Bond D.R., et al. 2002. Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nature Biotechnology*, 20: 821–825

Texas Instruments. 2013. Energy harvesting. From low power to no power, TI is the driving force behind today's energy harvesting applications.

<http://www.ti.com/ww/en/apps/energy-harvesting/> (pregledano 5. Maja 2013)

Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda iz virov onesnaževanja. Ur. l. RS št. 35/96

Whitfield M. 1972. The electrochemical characteristics of natural redox cells. *Limnology and Oceanography*, 17: 383-393