

Минно-геоложки университет
“Св. Иван Рилски”

инж. маг. Катерина Татянова Николова

**ПРИЛОЖЕНИЕ НА
МИКРОБНИ ГОРИВНИ ЕЛЕМЕНТИ
ЗА ТРЕТИРАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ
ОТ МИННАТА ИНДУСТРИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд за присъждане на
образователната и научна степен “доктор”

по научна специалност
“Системи и устройства за опазване на околната среда”

НАУЧНИ КОНСУЛТАНТИ:

доц. д-р Анатолий Ангелов
доц. д-р Светлана Браткова

РЕЦЕНЗЕНТИ:

доц. д-р Иван Каназирски
доц. д-р Михай Христов

София, 2016

Дисертационният труд съдържа 165 страници текст, 98 фигури, 27 таблици, 128 литературни източници.

Защитата на дисертацията ще се състои на 08.09.2016 г. (четвъртък) от 13.30 ч. в зала 2046 “Геотехмин”, МТФ, етаж 2, МГУ.

Дисертационният труд, авторефератът, рецензиите и становищата на членовете на научното жури се намират в отдел “Следдипломна квалификация” на МГУ “Св. Иван Рилски” в сградата на Ректората, ет. 3, стая 79.

Автор: инж. Катерина Татянова Николова

Заглавие: ПРИЛОЖЕНИЕ НА МИКРОБНИ ГОРИВНИ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ТРЕТИРАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ ОТ МИННАТА ИНДУСТРИЯ

Annotation: The long-term ensuring with cheap, accessible and eco-friendly energy and the complex answer to energetical and environmental problems is a prospective new strategy that can be summarized as a conversion of "energy for waste disposal" to "energy from waste". Mine and industrial wastewaters formed during mining and ore processing cause a serious impact on the environment. A common problem is the eutrophication of water bodies caused by the discharges of effluents polluted with nitrogen compounds as a result of explosive-mining activities or TMFs. Another widespread problem is the acid mine waters with low pH and high concentrations of heavy metals and sulphates. Both, the nitrates and sulfates, are highly mobile. They migrate easily on large distances and in depths. In both cases can be lead to damages of ecosystems, with a number of negative effects on surface and groundwater basins. The idea of microbial fuel cells is relatively new - it provides the possibility of consideration of wastewater as a resource, not only for an economic and an environmental problem. MFCs enable the treatment of waste or wastewater with a simultaneous production of electricity through the vital activity of microorganisms. The scope of the present thesis is to study the role of some constructive and technological parameters on the efficiency of two types of MFCs, based on microbial processes in the anodic chambers – MFC, based on the oxidation of organic compounds, “the classic type”, and two separate MFCs, based on the process of disimilatory microbial sulfate reduction.

Тираж: 25 бр.

Печат: Издателска къща “Св. Иван Рилски” МГУ НИС

Адрес: 1700 София, Студентски град, МГУ “Св. Иван Рилски”

I. Увод

Въведение в проблема

Обезпечаването в дългосрочен план с евтина, достъпна и екологично чиста енергия и комплексното решаване на енергийните и екологичните проблеми е една нова перспективна стратегия, която може да бъде обобщена като преход от „енергия за обезвреждане на отпадъци” към „енергия от отпадъци”. Известно е, че тази стратегия вече успешно се прилага при преработката на твърди битови отпадъци.

Сериозен натиск върху околната среда оказват рудничните и производствени води, формирани при миннодобивните и рудопереработвателните процеси. Чест проблем е еутрофикацията на водни басейни, предизвикана от изпускането на води, замърсени с азотни съединения, в следствие от взривно-добивните дейности или от хвостохранилищата. Друг широко разпространен проблем са киселите руднични води, които се характеризират с ниско рН и високи концентрации на тежки метали и сулфати. Както нитратите, така и сулфатите са силно мобилни и лесно мигрират на големи разстояния и дълбочини. И в двата случая се стига до увреждане на екосистемите, с редица неблагоприятни последствия за повърхностните и подземните водни басейни.

Сравнително нова е идеята за микробните горивни клетки, които предоставят възможност за разглеждането на отпадъчните води като ресурс, а не само като икономически и екологичен проблем. Те дават възможност за третиране на отпадъци или отпадъчни води едновременно с производство на електрическа енергия посредством жизнената дейност на различни микроорганизми.

Биологичните горивни елементи са устройства, превръщащи химическата енергия директно в електричество посредством метаболизма на различни микроорганизми. Микробиологичните горивни елементи са базирани на способността на специфични микроорганизми, наречени електрогени, да катализират електрохимични реакции.

Типичната микробна горивна клетка се състои от анодна и катодна част, разделени от катионообменна мембрана. В анодното отделение електрогенните микроорганизми окисляват органиката, като се образуват въглероден диоксид, електрони и протони. В безкислородна среда микроорганизмите се нуждаят от алтернативен акцептор, който да поеме отделените от процесите на окисление електрони, и това е именно анодът. Електроните се прехвърлят от анода към катода, свързани с проводящ материал, по електрическа верига. Образуваните протони също се

трансферира до катодното отделение през обменната мембрана. Във втората камера на МГК има друг разтвор и електрод, който е положително зареден, т.е. катод. Той представлява еквивалента на кислорода в края на електронната транспортна верига, която в случая е външна за биологичната клетка. Разтворът в катодната област представлява силен окисляващ агент, който улавя електроните от катода.

Микробните горивни клетки, базирани на процеса дисимилативна микробна сулфатредукция, предоставят възможност едновременно с получаване на електроенергия да се отстраняват и част от сулфатите от постъпващите води. Не е необходимо допълнителното добавяне на медиатори, защото в случая микробно генерираният сероводород играе роля на такъв. На повърхността на анода се извършва окисление на сероводорода до елементарна сяра или други крайни продукти – тиосулфати, полисулфиди, дитионати.

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящата дисертация е да се изследва влиянието на различни технологични фактори, оказващи влияние върху ефективността на два типа микробни горивни клетки, намиращи приложение за третиране на отпадъчни води от минната индустрия, замърсени с органични съединения, сулфати и нитрати и други типични замърсители като тежки метали.

За постигането на тази цел е необходимо да бъдат решени следните задачи:

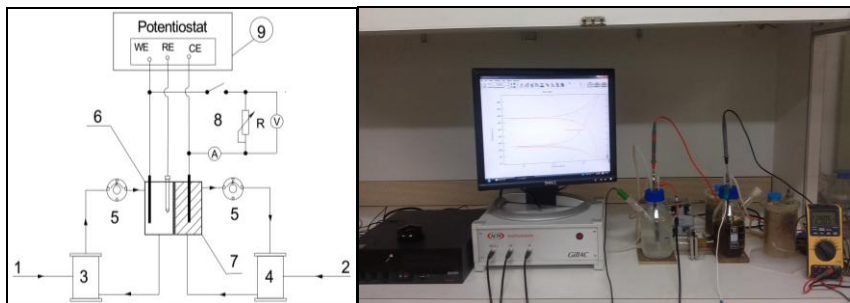
1. Конструирание на различни типове микробни горивни клетки:
 - Н-образна МГК, базирана на окислението на органични съединения в анодната камера – МГК от класически тип;
 - Двухкамерна МГК тип „тръба в тръба“, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция, протичаща в анодната камера.
 - U-образна МГК, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция, протичаща в анодната камера
2. Конструирание на три лабораторни инсталации, обезпечаващи работата на изследваните МГК, същите да дават възможност за работа в периодичен и непрекъснат режим при мониторинг на технологичните параметри.
3. Установяване на влиянието на различни технологични фактори (температура, солеви състав на анолита) по отношение ефективността на работа на МГК, класически тип.

4. Установяване на влиянието на вида и съотношението между донорите на въглерод и енергия върху ефективността на МГК, класически тип.
5. Установяване на влиянието на различни технологични фактори (температура, контактно време, съотношение на донор и краен акцептор на електрони, анодна площ, вид на анода, вид на сепаратора и степен на аерация в катодната зона) по отношение ефективността на работа на микробни горивни клетки, базирани на процеса микробна сулфатредукция.
6. Установяване на степента на влияние на основни фактори върху ефективността на микробна горивна клетка тип „тръба в тръба”, базирана на процеса на дисимилативната микробна сулфатредукция чрез мултифакторен регресионен анализ.
7. Установяване на влиянието на типичните за рудничните води замърсители (желязо, манган, хром, цинк и мед) върху ефективността на микробни горивни клетки, базирани на процеса микробна сулфатредукция, както и върху степента на пречистване на рудничните води.
8. Проследяване на процеса на формиране на биофилм върху носител зеолит и върху анодната повърхност при МГК с медиатор сероводород.

III. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ

3. 1. Н-образна микробна горивна клетка, класически тип, базирана на окислението на органични съединения в анодната камера

Този вид микробна горивна клетка (класически тип) е конструирана в 2 различни по обем секции, анодна и катодна, разделени от катионообменна мембрана. Анодната и катодната камери представляват 2 стъклени съда с еднакви обеми от 0.5 dm^3 и съединителна тръба, в която е разположена катионообменната мембрана (СЕМ). Обемът на катодната секция заедно с прилежащия буферен съд е 0.9 dm^3 , а на анодната с втория буферен съд – 0.65 dm^3 . За разделяне на анодното от катодното пространство е използвана катионообменна мембрана тип СМІ-7000 S (Membrane international Inc.) с площ 0.0007 m^2 . Като електроди са използвани графитни пръчки с диаметър 8 mm и дължина 10 cm. Анодната област е инокулирана с активна утайка от Софийската пречиствателна станция за отпадъчни води и е запълнена с хранителна среда за хетеротрофни бактерии.



Фигура 1. Лабораторната инсталация на микробната горивна клетка, класически тип

1 и 2 – храняващи разтвори, 3 и 4 – буферни съдове; 5 – рециркуляционни помпи; 6 – анодна зона на МГК; 7 – катодна зона на МГК; 8 – ел. верига на товарното съпротивление (консуматор); 9 – потенциостат, свързан с компютър.

Таблица 1. Състав на изходния анолит, храняващ анодната камера на МГК от класически тип (вариант 1 и вариант 6)

Съединение	Количество за 1000 ml	
	Изходен анолит	Модифициран анолит
глюкоза	2.5 g	2.5 g
пептон	0.5 g	0.1 g
K_2HPO_4	0.2 g	0.2 g
$MgSO_4$	0.2 g	0.2 g
$CaCl_2$	0.1 g	0.1 g
дестилирана вода	До 1000 ml	До 1000 ml

Изследванията върху влиянието на хранителната среда са проведени след формиране на активен биофилм върху природния зеолит, използван като носител на смесената култура микроорганизми. Хранителна среда с различен състав (таблица 1) е подавана в анодната секция на реактора, за да се установи динамиката на различни технологични параметри във времето. С цел определяне на влиянието на нитрати и други соли към двата вида среда са прибавени в различни концентрации KNO_3 , KCl , $NaCl$ и K_2SO_4 .

Проведени са изследвания за влиянието на съдържанието на нитрати върху процесите на окисление на органичната материя, протичащи в анодната камера на МГК от класически тип. Това е необходимо за установяване на влиянието на нитратите като алтернативен акцептор на електрони в анодната област при паралелен процес на денитрификация. Към изходен анолит (вариант 1), при различни лабораторни тестове са добавени нитрати в концентрации 1.0 и 0.5 g/l към анолита (варианти 2 и

3). От друга страна, с цел установяване на влиянието върху ефективността на МГК при изменението на проводимостта на анолита, е проведена още една серия от изследвания с добавени към анолита KCl, NaCl и K₂SO₄ в еквимоларни концентрации по отношение на катиона, съотнесени към KNO₃ при концентрация 1.0 g/l нитрати (варианти 4, 5 и 6).

С цел установяване на влиянието на донора на въглерод и енергия в анодната област върху работата на горивния елемент са проведени и допълнителни изследвания. При тях химическият състав на изходния анолитен разтвор беше модифициран (таблица 1), като се промени съотношението между глюкозата и пептона. Отново са използвани шест различни варианта, аналогични на първите: 1.0 и 0.5 g/l нитрати (8 и 9 вариант), KCl, NaCl и K₂SO₄ в еквимоларни концентрации по отношение на катиона, съотнесени към KNO₃ при концентрация 1.0 g/l нитрати (варианти 10, 11 и 12) и чиста модифицирана хранителна среда (вариант 7). Данни за вариациите в състава на модифицираната хранителна среда за хетеротрофни бактерии са дадени в таблица 2.

Таблица 2. Вариации в състава на анолита с цел установяване влиянието на вида и съотношението между донорите на въглерод и енергия, концентрацията на нитрати и солесъдържанието върху ефективността на H-образната МГК, класически тип

Вариант	Изходен анолит
1	Хранителна среда/изходен анолит
2	Хранителна среда + 1.0 g/l NO ₃
3	Хранителна среда + 0.5 g/l NO ₃
4	Хранителна среда + KCl
5	Хранителна среда + NaCl
6	Хранителна среда + K ₂ SO ₄
Вариант	Модифициран анолит
7	Модифицирана хранителна среда
8	Модифицирана хранителна среда + 1.0 g/l NO ₃
9	Модифицирана хранителна среда + 0.5 g/l NO ₃
10	Модифицирана хранителна среда + KCl
11	Модифицирана хранителна среда + NaCl
12	Модифицирана хранителна среда + K ₂ SO ₄

Целта на друга група изследвания е да се установи влиянието на температурата върху работата на микробен горивен елемент за окисление на органични съединения в анодната секция. Проведени са тестове при темпериране на клетката с водна баня на 10 °C и на 30 °C и при двата варианта на използван анолит, без и с добавени нитрати с начална

концентрация 1.0 g/l под формата на KNO_3 и при съотношение на глюкоза/пептон 2.5/0.5.

С цел установяване на влиянието на електрогенните микроорганизми върху ефективността на микробния горивен елемент са извършени два последователни опита, всеки с продължителност 24 часа. И при двата варианта анолитът е с добавени нитрати с концентрация 1.0 g/l под формата на KNO_3 , като към втория бе прибавен и консервант-биоцид Kathon CG с цел преустановяване на микробната активност.

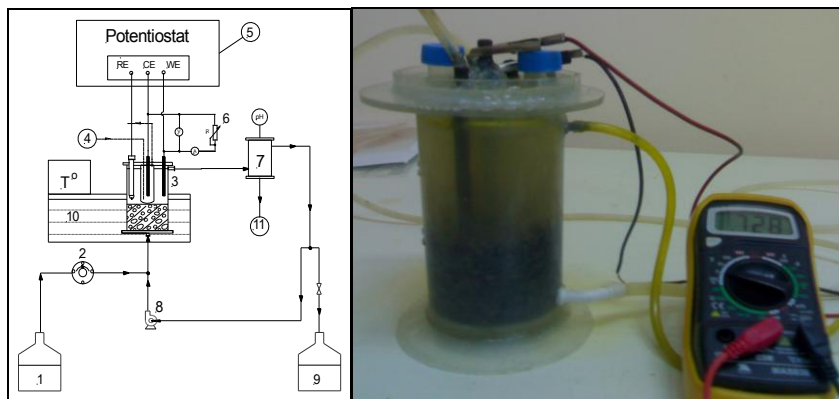
3.2. Микробни горивни клетки, базирани на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция

3.2.1. Двухкамерна микробна горивна клетка тип “тръба в тръба”, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция, конструирана с цел изследване на влиянието на контактното време, анодната площ, температурата и степента на аерация на католита върху ефективността на МГК.

Основна цел на част от настоящите изследвания е да се тества нова конструкция на двухкамерна микробна горивна клетка, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция, при което да се постигне оптималната скорост на сулфатредукцията при технологична възможност за отстраняване на сулфати и паралелна продукция на електроенергия. Лабораторната инсталация на микробната горивна клетка за сулфатредукция е представена на фигура 2. Микробната горивна клетка е конструирана в две различни по обем секции, анодна и катодна, разположени една в друга и разделени от катионообменна мембрана. Обемът на анодната секция е 0.65 dm^3 , а на катодната секция - 0.06 dm^3 . За разделяне на анодното от катодното пространство е използвана катионообменна мембрана тип CMI-7000 S (Membrane International Inc.) с площ 0.0007 m^2 . Като електроди са използвани графитни пръчки с диаметър 8 mm и дължина 9 cm, като в анодната и катодната зони са поставени съответно по един анод и един катод.

Приблизително половината обем на анодната секция е запълнен с 0.5 kg модифициран зеолит. Същият играе ролята на носител на биофилма от СРБ и други метаболитно свързани групи микроорганизми. В предлаганата конструкция на микробната горивна клетка ясно се формират две зони – зона на активна микробна сулфатредукция (където е ситуиран зеолитът) и анодна зона, в която се извършва окислението на микробно продуцирания H_2S .

Един от сериозните технологични проблеми при управление на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция в биореактори с фиксирана биомаса и възходящо движение на потока е достигането на много високи стойности на продуцирания в средата H_2S , които могат да достигнат стойности над 0.5 g/dm^3 .



Фигура 2. Лабораторна инсталация на микробната горивна клетка, базирана на процеса на ДМСР.

1 - Захранващ разтвор, 2 - Дозираща перисталтична помпа, 3 - Микробна горивна клетка, 4 –въздух, 5- Потенциостат, 6- Ел. верига на товарното съпротивление (консуматор), 7 – Буферен съд, 8 - Рециркуляционна помпа, 9 - Колекторен съд, 10 – Водна баня, 11- Течна проба.

Високите концентрации на сероводорода водят до подтискане на микрофлората и имат токсичен ефект и върху самите сулфатредуциращи бактерии. От друга страна при анодното окисление на H_2S в МГК, концентрацията му в анолита постоянно намалява. Всички тези флуктуации на концентрацията на токоносителя в анолита (H_2S) оказват влияние върху технологичните параметри на горивната клетка. Контактното време и съотношението ХПК/сулфати са едни от технологичните параметри, които оказват най-съществено влияние върху електрохимичното поведение на микробната клетка, както и върху степента на намаляване на сулфатите. Поради тази причина са направени серия опити с непрекъснат режим на култивиране за определяне на оптималното контактно време в МГК при контрол на основните технологични параметри на клетката.

С цел установяване на влиянието на площта на електродите в анодната област на МГК, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфат редукция, е извършена серия от лабораторни опити с една и съща

конструкция на горивния елемент и идентични условия за провеждане на експеримента, но с различен брой аноди (графитни пръчки с диаметър 8 mm и дължина 9 cm) – един, два и три. Катодната площ и при трите варианта е една и съща - 0.0024 m².

Проведени са опити при три различни температурни диапазона: 20 - 21°C, 29 - 30°C и 35 - 36°C, постигнати чрез темперирание на микробната горивна клетка във водна баня. При проведените изследвания с горивния елемент, базиран на процеса на ДМСП, е установено влиянието на температурата върху редица технологични параметри.

С цел установяване влиянието на степента на аерация в катодната зона е проведен лабораторен експеримент в два варианта – без аерация (при отворен достъп на кислород - open air mode) и с аерация (при интензивност на аерирането 0.15 dm³/60s).

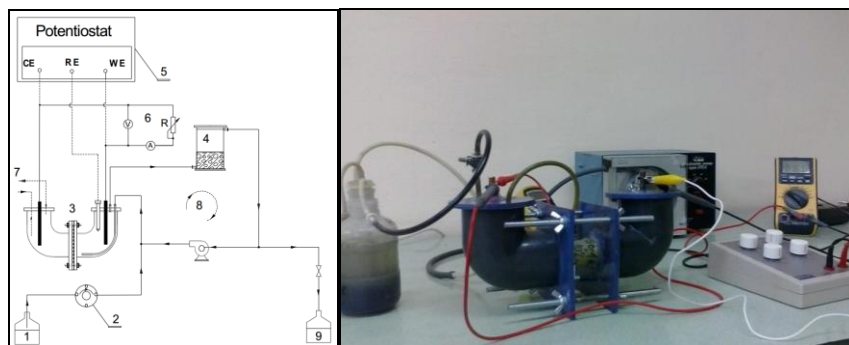
Основна цел на следващата серия от изследвания е да се установи влиянието на основни технологични параметри върху генерираното напрежение на отворена верига (OCV). Такива базови параметри са температурата, рН, съотношението между ХПК и сулфати, както и аерацията в катодната област на МГК. На основа на натрупаните експериментални данни е направен регресионен анализ, като е установена тежестта за всеки от изследваните фактори.

3.2.2. Двухкамерна U-образна микробна горивна клетка, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция, конструирана с цел изследване на влиянието на различни параметри (типа на анода, вида на сепаратора, съдържание на тежки метали в анолита и формиране на микробен биофилм) върху ефективността на МГК.

Специално за целите на последващите планирани лабораторни експерименти е конструирана двухкамерна микробна горивна клетка с U-образен дизайн, позволяващ лесна подмяна на сепаратора между двете секции – солеви мост или мембрана (фигура 31). Обемите на анодната и катодната секция са по 0.48 dm³, като обемът на анодната секция заедно с буферния съд е 1.2 dm³.

Приблизително половината обем от буферния съд към анодната секция е запълнен с 0.3 kg модифициран зеолит. Същият играе ролята на носител на биофилма от СРБ и други метаболитно свързани групи микроорганизми. Зеолитът е наситен с NH₄Cl и KН₂РO₄, поради значението на тези биогенни елементи за постигане на необходимите скорости на сулфатредукция. В предлаганата конструкция на микробната горивна клетка ясно се формират две зони – зона на активна микробна

сулфатредукция (където е ситуиран зеолитът) и анодна зона, в която се извършва окислението на микробно продуцирания H_2S .



Фигура 3. Лабораторна инсталация на U-образна микробна горивна клетка, базирана на процеса на МДСР.

1 – Захранващ резервоар, 2 – Дозираща перисталтична помпа, 3 – МГК, 4 – Буферен съд, 5 – Потенциостат, 6 – Ел. верига на товарното съпротивление (консуматор), 7 – Въздух, 8 – Рециркулираща помпа, 9 – Колекторен резервоар

Серия от лабораторни опити са проведени с цел да се изследва влиянието на класически конструктивни елементи за сепариране на двете отделения на микробния горивен елемент върху неговата работа. При тях първата цел е да се изследва приложимостта на агарозните мостове с различно солево съдържание при горивна клетка, базирана на ДМСР, а втората – да се направи сравнение на класическите сепаратори тип солеви мостове с три варианта на широко употребявани в днешно време мембрани. За разделяне на двете отделения са използвани различни катионпропускливи сепаратори, които са описани в таблица 3. Солевите мостове представляват PVC тръби с диаметър 25 mm и дължина 65 mm. Всеки един е запълнен с електролит (KCl или NaCl) и желиран с агар-агар с цел предотвратяване на смесването на анолита с католита. Трите вида мембрани са с площ от по 0.0012 m^2 - CMI-7000S, катионообменна, CMI-7000S, покрита с филм от Nafion 274704 от Sigma-Aldrich и Nylon membrane, 0.45 μm , покрита с филм от Nafion 274704, Sigma-Aldrich.

С цел установяване на влиянието на вида на електрода в анодната област на МГК, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция, е извършена серия от лабораторни опити с една и съща U-образна конструкция на горивния елемент и идентични условия за провеждане на експеримента. Трябва да се има предвид, че катодът и при петте варианта остава един и същ (графитна пръчка с площ 0.0024 m^2). Площта на анода всеки път също е еднаква - 0.0048 m^2 . Различните

варианти на анодите при изследване степента на влияние на техния вид върху работата на горивния елемент са с еднаква площ – 0.0048 m². Като катод при всеки един от проведените експерименти е използвана графитна пръчка с площ 0.0024 m².

Таблица 3. *Различни варианти на сепаратори, използвани при МГК, базирана на ДМСП*

Вариант	Вид сепаратор	Описание на вида (химичен състав) на сепаратора
1	Солеви мост	10 % агар-агар
2	Солеви мост	10 % агар-агар, 1 M KCl
3	Солеви мост	10 % агар-агар, 3 M KCl
4	Солеви мост	10 % агар-агар, 5 M KCl
5	Солеви мост	10 % агар-агар, 1 M NaCl
6	Солеви мост	10 % агар-агар, 3 M NaCl
7	Солеви мост	10 % агар-агар, 5 M NaCl
8	Солеви мост	10 % агар-агар, 3 M NaCl, 3% графит на прах
9	Мембрана	CMI-7000S, катионообменна, Membrane International Inc
10	Мембрана	CMI-7000S, покрита с филм от Nafion 274704, Sigma-Aldrich
11	Мембрана	Nylon membrane, 0.45 μ m, покрита с филм от Nafion 274704, Sigma-Aldrich

Таблица 4. *Различни варианти на аноди, използвани при U-образна МГК, базирана на ДМСП*

Вариант	Описание на вида на електрода
1	Алуминиев електрод, тип плочка
2	Стоманен електрод, тип плочка
3	Оловен електрод, тип плочка
4	Алуминиев електрод, тип плочка, покрит с филм от графит
5	Графитен електрод, тип пръчка – 3 бр.

С цел да се установи толерантността на СРБ към някои от по-често срещаните замърсители, а от там и влиянието върху ефективността на горивния елемент, са проведени редица лабораторни опити със смесени култури СРБ с добавени йони на тежки метали в нарастващи концентрации от 0.01 до 2.0 g/l под формата на: Cu (II) – CuSO₄·5H₂O, Cr (VI) – K₂Cr₂O₇, Zn (II) - ZnSO₄·7H₂O, Mn (II) - MnSO₄·H₂O и Fe (II) - FeSO₄·7H₂O. Втора серия тестове са проведени, за да се установи влиянието на различни концентрации тежки метали върху

електрохимичното поведение на U-образна МГК, базирана на процеса на ДМСР. При периодичен режим на култивиране са добавяни последователно нарастващи концентрации тежки метали в анолита и са наблюдавани основни технологични параметри за период от 7 дена.

Направено е лабораторно изследване с цел установяване на влиянието на биогенния сероводород като медиатор върху продуктивността на МГК, базирана на процеса на ДМСР. За целта са тествани два варианта на анолит (модифицирана среда на Постгейт) с добавен консервант Kathon CG с цел преустановяване на биологичната продукция на сероводород от СРБ. При първия вариант консервантът е прибавен към свежа хранителна среда, без H_2S , а при втория е добавен на 72-ия час от работата на горивната клетка, когато концентрацията на H_2S е 0.4 g/l.

3.3. Материали и реактиви, използвани и при трите типа микробни горивни клетки

Използваният природен зеолит при различните варианти на микробните горивни клетки (двете, базирани на процеса на ДМСР и едната от класически тип) е от клиноптилолитов тип от находище Бели Пласт, Източни Родопи, България, с фракция 2.5 – 5.0 mm. Елементният му състав е както следва в процентно изражение: SiO_2 - 67.96, Al_2O_3 - 11.23, Fe_2O_3 - 0.83, K_2O - 2.85, Na_2O - 0.74, CaO - 3.01, MgO - 0.06, TiO_2 - 0.90. Катионообменният капацитет и обменните йони в meq/100g са съответно: CEC – 112,75, K^+ - 33.88, Na^+ - 21.01, Ca^{2+} - 63.48, Mg^{2+} - 2.68.

По отношение състава на католита в катодните полуелементи на всеки от видовете микробни горивни клетки е използван 100 mM разтвор на $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 67 mM фосфатен буферен разтвор с pH 7.0. Краен електронен акцептор в случая се явява кислородът на въздуха, който при редукцията си заедно с протоните, намиращи се в катодното пространство, образува вода. За целта е предвидена възможност за аерация на катодното пространство с въздух – принудително с помпа с дебит 0.15 dm³/60s.

С цел блокиране на микробната активност в анолитите на H-образната МГК от класически тип и в МГК “тръба в тръба”, базирана на процеса ДМСР, е използван консервант Kathon CG. Този биоциден продукт е ефективен в много ниски концентрации на употреба (0.1% от теглото на продукта) и проявява изключителна антимикробна активност срещу Грам-положителни и Грам-отрицателни бактерии, плесени и дрожди, често срещани в горивни системи. Активните съставки на Kathon CG са два изотиазолинони, идентифицирани по IUPAC като 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one и 2-methyl-4-isothiazolin-3-one. Този консервант е избран

за добавяне в анодната област на двата горивни елемента поради съвместимостта си с вода, нисши алкохоли и гликоли.

3.4. Аналитични методи

В определени точки на лабораторната инсталация са измервани параметрите pH и Eh, mV. В същите точки на опробване са определяни спектофотометрично концентрациите на: сулфати, сероводород, нитрати, нитрити, амониеви йони и ХПК.

Химични анализи на водни проби:

- Количествено определяне на сулфати – със SPEKOL 11 при дължина на вълната 420 nm, чрез използване на BaCl₂ за спектрофотометрично измерване на мътността на пробата в резултат на получена бяла утайка от BaSO₄;
- Количествено определяне на H₂S – спектрофотометрично със SPEKOL 11 чрез използване на Nanocolor test 1-88/05.09;
- Количествено определяне на нитрати – спектрофотометрично със SPEKOL 11 при дължина на вълната 410 nm с използване на реактив натриев салицилат;
- Химично потребен кислород (ХПК) – фотометрично чрез Spectroquant на Merck;
- Концентрация на тежки метали – ICP-AES спектроскопия – метод EPA 6010C.

Електрохимични анализи

- Определяне на pH – потенциометрично чрез HANNA instruments HI 9021 microprocessor pH meter;
- Определяне на Eh, mV - потенциометрично чрез HANNA instruments HI 9032;
- Електрическите параметри на горивната клетка са измервани с цифров мултиметър тип Keithley 175, като за товарно съпротивление (консуматор) е използван прецизен потенциометър с максимална стойност 13,5 kΩ;
- Потенциостат модел АСМ 3, свързан с компютър.
-

Анализ на микрофлората

- Количествената характеристика на основни физиологични групи микроорганизми в течните проби е осъществена посредством стандартни микробиологични анализи:

- Определяне на най-вероятния брой клетки – метод на пределните разреждания;
- Преброяване на прорасналите колонии – метод на Кох.

Таблица 5. *Хранителни среди за определяне на различните групи микроорганизми.*

Физиологична група, кл/ml	Хранителна среда	Условия
Анаеробни хетеротрофни бактерии	Хр. съставки + течен парафин	37°C, 48 h
Ферментиращи бактерии с отделяне на газ	Хр. съставки + 1% глюкоза + течен парафин	37°C, 5 дни
Денитрифициращи бактерии	Среда на Гилтей	30°C, 5 дни
СРБ, използващи лактат	Среда на Постгейт	30°C, 5 дни
СРБ, използващи лактат	Среда на Пфениг	30°C, 7 дни

- Анализ на формирания биофилм - скоростта на формиране на биологични филми е изчислена чрез определяне на концентрацията на белтък по метода на Лоури.
- Проучване на устойчивостта на смесената култура сулфат-редуциращи бактерии към йони на тежки метали - с цел изследване на устойчивостта на сулфат-редуциращите бактерии към различни замърсители, към модифицирана хранителна среда на Постгейт са добавяни по отделно в концентрации 0.01; 0.02; 0.04; 0.06; 0.08, 0.1; 0.2; 0.6; 0.8; 1.0; 1.5 и 2.0 g/l елементите: Fe ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Cu ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Zn ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Cr ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Mn ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Хранителните среди с добавените елементи са разляти в 24 ямкови плаки с обем на ямката 3 ml в две повторения и са инокулирани с 0.05 ml култура сулфат-редуциращи бактерии. Добавен е 0.5 ml стерилен течен парафин за ограничаване на достъпа на кислорода. Култивирането е осъществено при температура 30 °C. За растежа се съди по формиране на утайка от сулфиди.

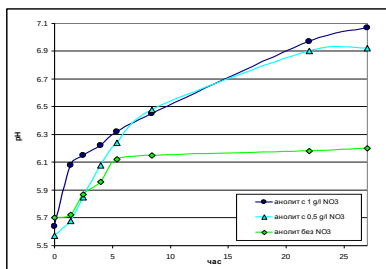
Използвани софтуерни продукти

- Контрол в реално време (OnLine) на електрохимичните параметри на клетката - LabView 11;
- Регресионен анализ – направен е паралелно с програмите XLSTAT и StatPlus 2007.

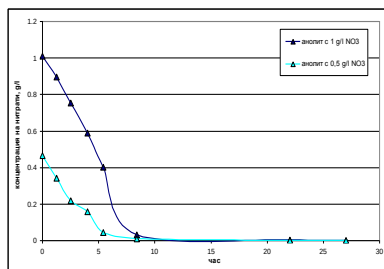
IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

4.1. Изследвания, свързани с установяване на влиянието на химическия състав на анолита върху оптималния режим на работа на класически тип МГК

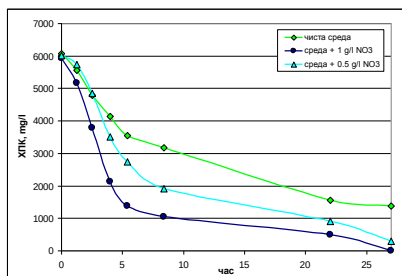
4.1.1. Изследвания, свързани с установяване на влиянието на концентрацията на нитрати върху ефективността на класически тип МГК



Фигура 4. Динамика на pH в анодната област при окисление на органичните вещества в отсъствие и присъствие на нитрати в различни концентрации (варианти 1, 2 и 3)



Фигура 5. Изменение на концентрацията на нитрати в анодната област (варианти 2 и 3)



Фигура 6. Динамика на ХПК в анодната област на МГК (варианти 1, 2 и 3)

Към вариант 1 при използвания анолит не са добавени нитрати. В този вариант МГК работи като класически микробен горивен елемент, при който окислението на органиката протича в анодната област. Промените на стойностите на параметъра химична потребност от кислород (ХПК) дават представа за динамиката на процеса (фигура 6).

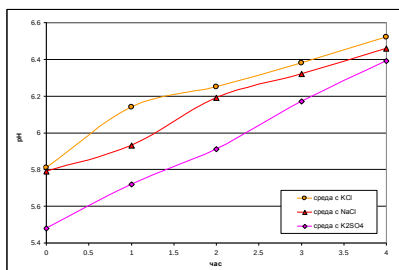
При варианти 2 и 3 като анолит е използвана хранителна среда, в която са добавени нитрати под формата на KNO_3 . Началната концентрация на нитратите е 1.0 g/l за вариант 2 и 0.5 g/l за вариант 3.

Наличието на нитрати във води, съдържащи високи концентрации органични съединения и третирани в анодната област на класическа микробна горивна клетка, ще доведе до консумация на част от донора на електрони. Този процес има като резултат по-висока скорост на окисление на органичните вещества във водите, както и пречистването им от нитратен азот. Денитрификацията има негативен ефект върху работата на горивния елемент.

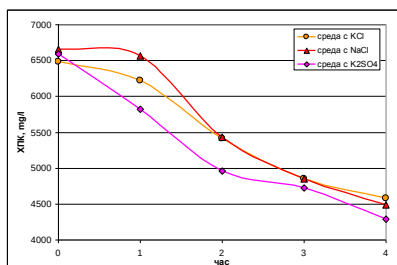
4.1.2. Изследвания, свързани с установяване на влиянието на изменението на проводимостта на анолита, върху ефективността на МГК, класически тип

При добавяне на KCl , NaCl и K_2SO_4 (варианти 4, 5 и 6) към изходната хранителна среда, захранваща анодната камера на МГК, се повишава електропроводимостта на анолитния разтвор. Това води до намаляване на вътрешното съпротивление и увеличаване на ефективността на МГК.

При трите варианта се запазва общата тенденция за повишаване на стойностите на рН за четири часа, както и спадане на стойностите на ХПК за четири часа. Това свидетелства за протичане на процеси на биологично окисление на органиката, която е разтворена в захранващия анодната камера разтвор.



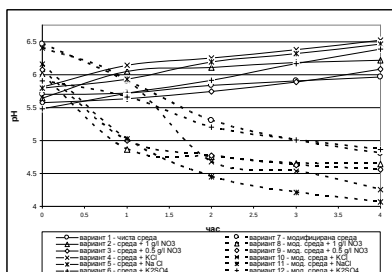
Фигура 7. Динамика на рН на анолита в микробна горивна клетка, класически тип (варианти 4, 5 и 6)



Фигура 8. Динамика на ХПК в анодната област на микробна горивна клетка, класически тип (варианти 4, 5 и 6)

4.1.3. Изследвания, свързани с установяване на влиянието на донора на електрони в анолита, върху работата на МГК от класически тип

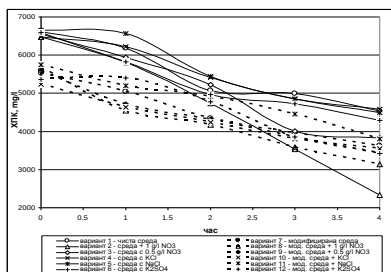
С цел установяване на влиянието на донора на въглерод и енергия в анодната област върху работата на горивния елемент, са проведени и допълнителни изследвания. При тях химическият състав на изходния анолитен разтвор беше модифициран (таблица 3), като се промени съотношението между глюкозата и пептона. Отново са използвани шест различни варианта, аналогични на първите: 1.0 и 0.5 g/l нитрати (8 и 9 вариант), KCl, NaCl и K₂SO₄ в еквимоларни концентрации по отношение на катиона, съотнесени към KNO₃ при концентрация 1.0 g/l нитрати (варианти 10, 11 и 12) и чиста модифицирана хранителна среда (вариант 7).



Фигура 9. Динамика на рН в анодната област при окисление на органичните вещества при различните варианти

От фигура 9 ясно се вижда, че при направеното сравнение в динамиката на рН от нулевия до четвъртия час на двете групи варианти на анолит, се оформят две тенденции на промяна на стойностите на рН. При анолитите със съотношение на глюкоза към пептон 2.5/0.5 рН се покачва при всички шест варианта, докато при втората серия от опити с модифициран анолит и съотношение на глюкозата към пептона 2.5/0.1 рН пада при всичките 6 варианта (вариант 7-12).

При вариант 7, т.е. модифициран анолит с намалено съдържание на пептон и добавен K₂SO₄, се забелязва, че рН в четвъртия час е с най-висока стойност от шестте варианта с модифицирана среда. Това се дължи на протичането на процеса дисимилативна микробна сулфатредукция в анодната камера (Eh = -130 mV), съпътстващо окислението на органични вещества, и съответно продуцирането на бикарбонатни йони в разтвора.



Фигура 10. Динамика на ХПК в анодната област при окисление на органичните вещества при различните варианти

Таблица 6. Степен на намаляване на ХПК за 4 часа при различни варианти на анолита в МГК, класически тип

№	Вариант	€ _{сод} , %
1	Чиста хранителна среда	31.6
2	Хранителна среда с 1.0 g/l NO ₃	54.8
3	Хранителна среда с 0.5 g/l NO ₃	41.6
4	Хранителна среда с KCl	29.3
5	Хранителна среда с NaCl	21.7
6	Хранителна среда с K ₂ SO ₄	34.9
7	Модифицирана среда	34.5
8	Модифицирана среда с 1.0 g/l NO ₃	44.5
9	Модифицирана среда с 0.5 g/l NO ₃	38.4
10	Модифицирана среда с KCl	32.4
11	Модифицирана среда с NaCl	33.8
12	Модифицирана среда с K ₂ SO ₄	36.2

Данните за динамиката на ХПК отново потвърждават, че спадът на рН с течение на времето в анолитния разтвор (при вариантите със захранваща модифицирана хранителна среда) води по подтискане на микробните процеси.

4.1.4. Изследвания, свързани с установяване на влиянието на вида на анолита върху основните електрохимични параметри на МГК, класически тип

По отношение динамиката на основните електрохимични параметри в зависимост от промяната на химичния състав на анолита, резултатите са представени на фигури 11 – 15. Представените резултати са релевантни за варианти 1, 2, 4, 5 и 6, т. е. при захранващ разтвор за анодната камера със съотношение на глюкозата към пептона 2.5/0.5 и еднаква еквимоларна концентрация на разтвора по отношение на K⁺ в 1.0 g/l KNO₃. Вариант 3 не е включен в тази група опити поради намаленото му съдържание на калиеви катиони.

От получените резултати се вижда, че в присъствие на нитрати (1.0 g/l) спада плътността на мощността W/m² в диапазона на плътност на тока 0.023 – 0.047 A/m² при максимална плътност на мощността 0.00512 W/m². При варианта без нитрати добавени към анолита се установява по-широк диапазон на плътността на тока (0.028 – 0.068 A/m²) и по-висока максимална плътност на мощността – 0.009 W/m².

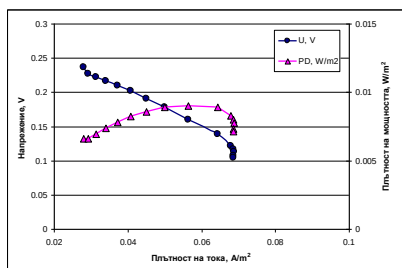
Използваната мембрана е катионообменна, но не и селективна. Възможно е през нея да преминават различни катиони. Нарастването на плътността на мощността в МГК, към анолита на която е прибавен KNO_3 , KCl , NaCl или K_2SO_4 може да се дължи на промяната на йонната сила на анолитния разтвор - възможно е преминаване на калиеви и натриеви йони през мембраната. За това свидетелстват и по-високите достигнати стойности на плътността на мощността при варианти 4 и 6 в сравнение с тези на варианта с чиста хранителна среда като анолит. Най-добри резултати бяха получени при варианта с добавен KCl към състава на анолита, при което беше увеличена проводимостта на анолита с намаляване на омичното съпротивление, за което свидетелства по-високите измерени стойности на тока при по-малък пад на напрежението върху общото съпротивление на анодната зона. Същевременно видът на катионите е от голямо значение, за което се съди по разликата във вида на поляризационните криви при вариантите с добавени KCl и NaCl (варианти 4 и 5). При вариант 4 има повече от двойно увеличение на стойността на максималната плътност на мощността до 0.013 W/m^2 , при едновременно увеличение и на диапазона на плътността на тока: от $0.026 - 0.057$ до $0.034 - 0.084 \text{ A/m}^2$.

От петте представени графики може да се направи изводът, че за електрохимичното поведение на клетката голямо значение има промяната на йонната сила на хранявания анодната камера разтвор. При добавяне на KCl , NaCl и K_2SO_4 към изходната хранителна среда, храняваща анодната камера на МГК, се повишава електропроводимостта на анолитния разтвор. Това води до намаляване на вътрешното съпротивление и увеличаване на ефективността на МГК.

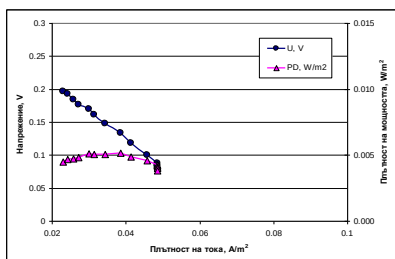
От варианти 2, 4 и 6 (т. е. с добавени съответно KNO_3 , KCl и K_2SO_4) най-лоши показатели се отчитат при варианта с добавен KNO_3 . Причината е, че протичането на денитрификацията в микробната горивна клетка се съпровожда с по-висока консумация на органични съединения. Процесът протича в анаеробни условия под действието на многобройни видове факултативни анаеробни хетеротрофни микроорганизми, които използват като акцептор на електрони нитритния и нитратния кислород. Като източници на въглерод и водород денитрифициращите бактерии използват широка гама вещества - въглеhidрати, алкохоли, органични киселини и други и по този начин протичането на денитрификация в анодната област се оказва конкурентен процес на окислението на органичните вещества. Т. е. наличието на нитрати във води, съдържащи високи концентрации органични съединения, третиран в анодната област на микробната горивна клетка ще доведат до консумация на част от донора на електрони. Същевременно нитратите се явяват алтернативен

акцептор на електрони в анодната зона, като конкурират потока на електрони през анода. Денитрификацията има негативен ефект върху работата на горивния елемент.

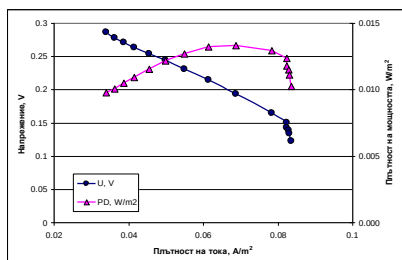
На фигури от 17 до 20 са представени разделено, съобразно двете серии опити (с изходен анолит и с модифициран такъв), изменението в стойностите на напрежението и плътността на мощността при сравняваните 10 варианта. Ясно се вижда, че електрохимичното поведение на МГК при модифицирания анолит е силно влошено поради спада на рН на анодния разтвор във времето. За това свидетелстват по-големите максимални стойности на напрежението при варианти 1-6 (от 0.3 до 0.19 V), в сравнение с тези на варинати 7-12 (0.246 – 0.148 V). Същата зависимост се запазва и при максималните стойности на плътността на мощността, които са с порядък по-високи при първата група опити с анолит със съдържание на глюкоза/пептон = 2.5/0.5.



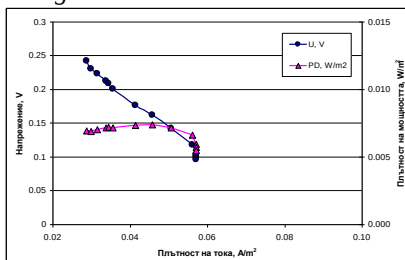
Фигура 11. Напрежение и плътност на мощността при работа на МГК с анолит без нитрати



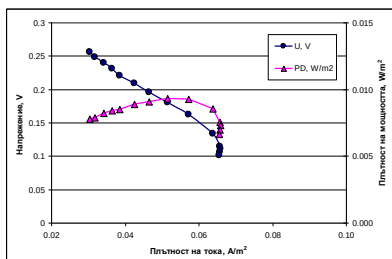
Фигура 12. Напрежение и плътност на мощността при работа на МГК в присъствие на нитрати в анолит с концентрация 1.0 g/l.



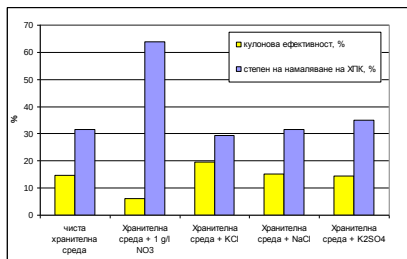
Фигура 13. Напрежение и плътност на мощността при работа на МГК с анолит в присъствие на KCl



Фигура 14. Напрежение и плътност на мощността при работа на МГК с анолит в присъствие на NaCl

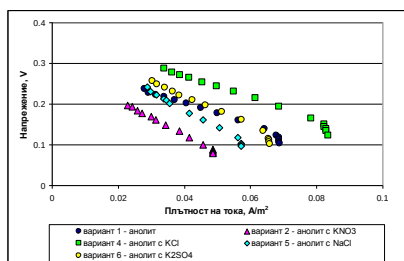


Фигура 15. Напрежение и плътност на мощността при работа на МГК с анолит в присъствие на K_2SO_4

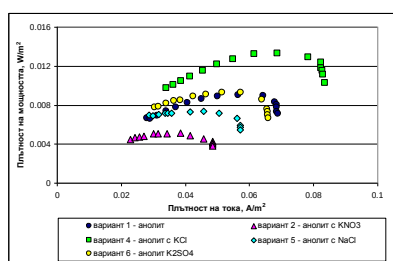


Фигура 16. Степен на намаляване на ХПК и кулонова ефективност за 4 часа при различни варианти на анолита (1, 2, 4, 5 и 6)

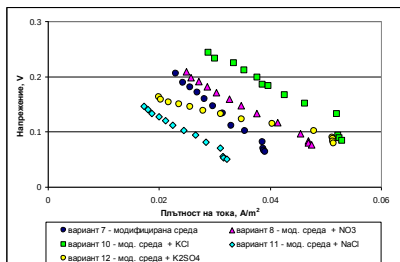
Сравнението на получените стойности на кулоновата ефективност и степента на намаляване на ХПК още веднъж потвърждават негативната роля на нитратите, оказващи пречещо влияние върху електрохимичното поведение на МГК. Денитрифициращите бактерии са конкуренти на хетеротрофните микроорганизми, окисляващи органиката в анолита и това ясно си личи по по-високата стойност на степента на намаляване на ХПК в 4-ия час при варианта с добавени нитрати към анолита в сравнение с този с чиста среда – 55% и 32 % съответно. Близко трикратно по-ниската стойност на кулоновата ефективност (от 15 на 6 %), свидетелства за възникналия конкурентен поток електрони към нитратите и нитритите и от там спада в силата на електрическия ток.



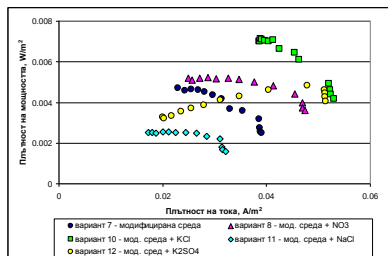
Фигура 17. Спад на напрежението при работа на МГК, класически тип, с вариации в анолита (варианти 1, 2, 4, 5 и 6)



Фигура 18. Динамика на плътността на мощността при работа на МГК, класически тип, с вариации в анолита (варианти 1, 2, 4, 5 и 6)

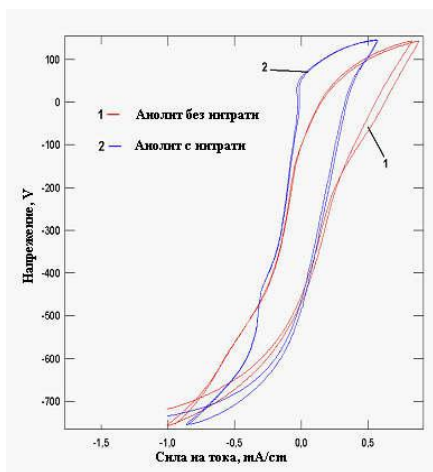


Фигура 19. Спад на напрежението при работа на МГК, класически тип, с вариации в модифицирания анолит (варианти 7, 8, 10, 11 и 12).



Фигура 20. Динамика на плътността на мощността при работа на МГК, класически тип, с вариации в модифицирания анолит (варианти 7, 8, 10, 11 и 12)

Изводите от горните експерименти по отношение на влиянието на вида на анолита върху ефективността на МГК се потвърждават от сметите CVA характеристики. В изследванията е използвана хранителна среда, съдържаща глюкоза/пептон = 2.5/0.5, като в единия вариант липсват напълно нитрати, а при втория нитрати са добавени в концентрация 1.0 g/l.



Фигура 21. Влияние на съдържанието на нитрати в анолита върху площта CVA при класическа МГК при 20°C

Експериментите са проведени при температура 20 °C. При тях се установи промяна във формата и площта на цикличната волтамперна характеристика. По-забележимите редукционни пикове при варианта с добавени нитрати в сметите CVA свидетелстват за протичане на редукционни процеси. Площта на кривата при варианта без добавени нитрати е с 8.87 % по-голяма от тази на кривата, снета при варианта с нитрати в начална концентрация 1.0 g/l. Това се дължи на сумата на капацитивните, анодните и катодните токове в МГК, което свидетелства за по-висока електрохимична активност.

Наличието на нитрати влияе върху проводимостта на анолита, което от своя страна променя максималните стойности на големината тока в МГК в права и обратна посока, но от друга страна нитратните и нитритните аниони се явяват електронен акцептор и отклоняват потока на генерираните електрони от анодната повърхност (Фигура 21).

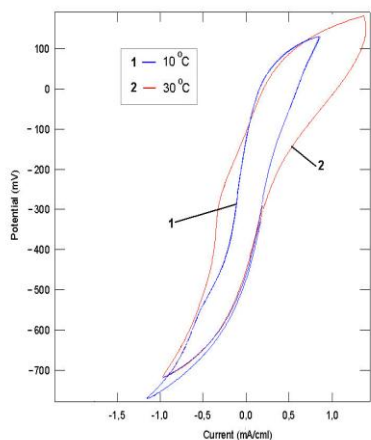
Данните от микробиологичните анализи при серията от експерименти, проведени с изходен (варианти 1-6) и модифициран хранителен разтвор (варианти 7-12) показват изключителното влияние на съотношението между въглехидрати и белтъци, използвани като източници на въглерод и енергия. В анаеробни условия протичат разнообразни ферментации на глюкозата с крайни продукти органични киселини като ацетат, бутират и др., които водят до процес на понижаване на рН на средата. Включеният в хранителната среда пептон е подложен на хидролиза и последваща амонификация на аминокиселините с участието на микроорганизми от активната утайка. При този процес в следствие отделения амониак рН на средата нараства. При баланс на двата процеса, което се наблюдава при използването на изходната хранителна среда, се поддържат оптимални стойности (рН около 6) за микробните процеси и при наличие на нитрати протича денитрификация.

Таблица 7. Динамика на основни физиологични групи микроорганизми при използване на хранителни среди с различен състав

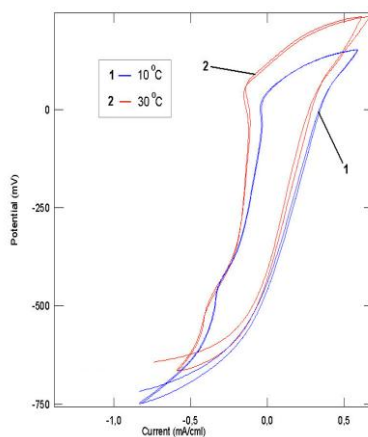
Физиологични групи	Брой, кл/ml			
	0 h	8 h	0 h	8 h
	Хранителна среда без нитрати		Хранителна среда с 1.0 g/l нитрати	
Факултативни аеробни хетеротрофни бактерии	$2,6 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^7$
Ферментиращи бактерии с отделяне на газ	$5,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^5$
Денитрифициращи бактерии	$2,5 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^7$
-	Модифицирана хранителна среда без нитрати		Модифицирана хранителна среда с 1.0 g/l нитрати	
Факултативни аеробни хетеротрофни бактерии	$2,5 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^6$
Ферментиращи бактерии с отделяне на газ	$2,5 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^7$
Денитрифициращи бактерии	$1,3 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^5$

Данните от микробиологичните анализи при серията от експерименти, проведени с изходен хранителен разтвор, захранващ анодната камера на МГК (таблица 7) показват увеличение на броя на всички изследвани групи микроорганизми с около два порядъка за 8 часа. При наличието на нитрати в средата се забелязва, че броят на денитрифициращите бактерии се повишава повече в сравнение с този на бактериите в хранителната среда без нитрати. При ферментиращите бактерии се наблюдава обратна тенденция – на 8-ия час техния брой е по-висок при използване на хранителна среда без нитрати. При вариантите с модифицирана хранителна среда се наблюдава тенденция за силно вкисляване на средата (до рН около 4.5), поради доминирането на процесите на ферментация на глюкозата. Доказателство за това е и значителното нарастване на броя на ферментиращите бактерии в среди както без, така и със NO_3^- , които достигат до 10^7 кл./ml в осмия час от началото на експеримента. При тези неблагоприятни стойности на рН денитрификацията е затруднена и броят на денитрифициращите бактерии почти не търпи съществени изменения.

4.1.5. Изследвания, свързани с установяване на влиянието на температурата върху ефективността на МГК, класически тип



Фигура 22. Влияние на температурата върху площта на цикличната волтамперна характеристика при МГК от класически тип с анолит без нитрати.

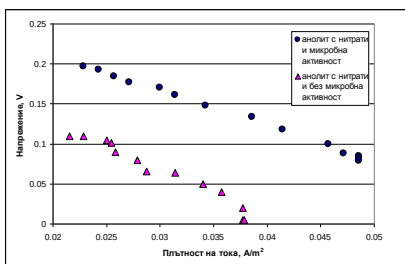


Фигура 23. Влияние на температурата върху площта на цикличната волтамперна характеристика при МГК от класически тип с анолит с добавени нитрати

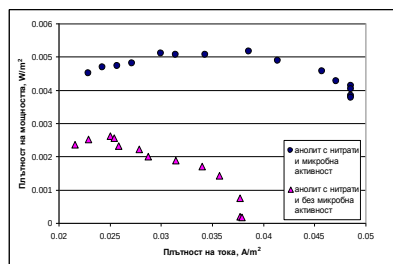
При тези опити се установява, че температурата оказва значително въздействие върху основните електрохимични параметри на МГК, като при по-високата температура се установи подобрене на електрохимичното поведение на горивния елемент. При повишаване на температурата площта на цикличната волтамперна характеристика нараства с 61.29 % при варианта без добавени нитрати към анолита. При варианта с добавени нитрати към анолита това нарастване на площта на цикличната волтамперна характеристика е с 13.33 %.

4.1.6. Изследвания, свързани с установяване на влиянието на микробната активност върху електрохимичните параметри на МГК, класически тип

Фигури 24 и 25 показват, че активността на микроорганизмите оказва съществено влияние върху електрохимичните параметри на МГК, класически тип. При варианта с инхибирана микробна дейност плътността на мощността е едва 0.005 W/m^2 , докато при протичащи микробни процеси нейната стойност е четирикратно по-висока – 0.027 W/m^2 . Това се дължи на бактериалната електрогенност - способността на хетеротрофните микроорганизми в анаеробна среда да използват анодната повърхност като алтернативен акцептор на електрони (вместо молекулярния кислород) и по този начин да генерират двойно по-високо напрежение.



Фигура 24. Влияние на микробната активност върху генерираното напрежение при МГК от класически тип с анолит с добавени нитрати в концентрация 1.0 g/l



Фигура 25. Влияние на микробната активност върху динамиката на плътността на мощността при МГК от класически тип с анолит с добавени нитрати в концентрация 1.0 g/l

4.2. Изследвания, свързани с установяване на влиянието на различни технологични параметри върху ефективността на МГК, базирана на процеса ДМСР

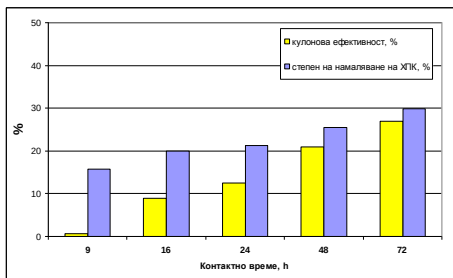
4.2.1. Установяване на влиянието на контактното време върху продуктивността на МГК, базирана на процеса ДМСР

Резултатите от това лабораторно изследване са представени в таблица 8. Съставът на моделния разтвор, захранващ горивния елемент, е представен в „Материали и методи“, като измерената стойност на ХПК (COD) на този разтвор е 8240 mgO₂/l при рН 7.0. По време на процеса корекция на рН не е правена и се установява намаляване на крайната стойност на рН при намаляване на контактното време. Изменението на ХПК варира в диапазона 28.9 до 15.7 % (таблица 16) при намаляване на контактното време. Установената скорост на микробна сулфатредукция при различните контактни времена е в диапазона 31-85 mg SO₄/l.h.

Таблица 8. Стойности на основните технологични параметри в микробната горивна клетка при различно контактено време на постъпващия разтвор.

Контактно време, h	9h	16 h	24 h	48 h	72 h
pH	7.70	7.83	8.12	8.38	8.65
Eh, mV	-228	-245	-258	-269	-276
TDS, mg/l	5714	5350	5198	4957	4798
SO ₄ , g/l	2.23	1.75	1.50	1.02	0.75
H ₂ S, g/l	0.17	0.23	0.25	0.31	0.39
ХПК, gO ₂ /l	6.95	6.59	6.49	6.14	5.78
OCV, mV	658	672	685	713	720
V _{SO₄} , mgSO ₄ /l.h	85	78	63	41	31

Друг важен параметър на МГК е напрежението на отворена верига (OCV - open circuit voltage) - установи се че, неговата стойност е пропорционално зависима от концентрацията на H₂S в анодната област. Сероводородът се явява медиатор в анодната област и неговото присъствие допринася за по-доброто функциониране на клетката и по-високите генерирани напрежения. При 72 h контактено време максимално установената стойност на OCV бе 720 mV, а концентрацията на H₂S достигна съответно 390 mg/l (таблица 8).



Фигура 26. Стойности на кулоновата ефективност и степен на намаляване на ХПК при МГК, базирана на процеса на ДМСР, в зависимост от контактното време

С увеличаване на контактното време кулоновата ефективност се покачва драстично – от под 1 % за 9 часа до 30 % за 72. Това се дължи на повишените концентрации на биологично продуцирания сероводород-медиатор, който “доставя” електроните, отделени при редукцията на сулфати, до анодната повърхност и което определя по-високата ефективност на горивния елемент.

По отношение състава на микрофлората в горивната клетка може да се заключи, че не се установява съществено влияние върху броя на различните физиологични групи микроорганизми при повишаване концентрацията на H_2S в системата до 390 mg/l. Данните от микробиологичния анализ, представени в таблица 9, показват влиянието на контактното време върху числеността на основни физиологични групи микроорганизми. Най-висок брой сулфатредуциращи бактерии, използващи лактат - $5,0 \cdot 10^7$ кл/ml са установени при поддържане на контактното време на третираните води с микробната горивна клетка 72 h. С намаляване на контактното време от 72 до 9 h броят на всички изследвани групи микроорганизми в течната фаза намалява. Процесът на микробна сулфатредукция обаче протича с най-висока скорост - 109 mg/l.h при контактното време 9 h поради факта, че по-голямата част от сулфатредуциращите бактерии са прикрепени към модифицирания зеолит.

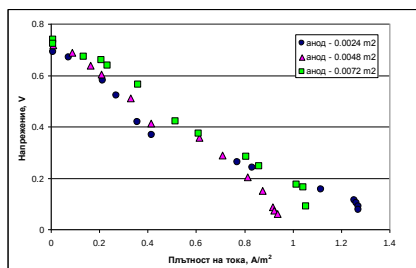
Таблица 9. Резултати от микробиологичния анализ

Физиологични групи	Брой, кл/ml		
	Контактно време, h		
	9 h	24 h	72 h
Анаеробни хетеротрофни бактерии	$1,3 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^6$
Ферментиращи бактерии с отделяне на газ	$2,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^6$
СРБ, използващи лактат	$2,5 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^7$
СРБ, използващи ацетат	$5,5 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$

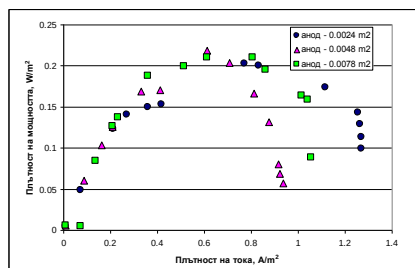
4.2.2. Влияние на анодната площ върху ефективността на МГК, базирана на процеса ДМСП

По отношение поведението на основните електрохимични параметри на МГК са представени данни за спада на напрежението и изменение на плътността на мощността (фигури 27 и 28), обобщаващи поведението на горивния елемент при различно товарно съпротивление (консумация), което варира от 0 до 13.5 k Ω .

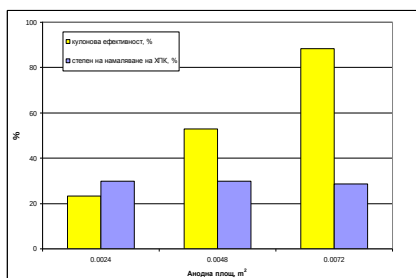
Представените криви са свалени при контактно време от 72 h по отношение скоростта на опресняване на храняващ разтвор в горивната клетка.



Фигура 27. Спад на напрежение на микробната горивна клетка базирана на процеса на ДМСП



Фигура 28. Изменение на плътността на мощността при микробната горивна клетка базирана на процеса на ДМСП



Фигура 29. Стойности на кулоновата ефективност и степен на намаляване на ХПК при МГК, базирана на процеса на ДМСП, в зависимост от площта на анода

Анодната площ не оказва съществено влияние върху генерираните максимални стойности на напрежението и не се наблюдават съществени промени и при максималната плътност на мощността, като тя остава в същия диапазон с увеличаване анодната площ. Площта на катода и при трите варианта е една и съща (0.0024 m²). Стойностите на кулоновата ефективност обаче се покачват с увеличаването на анодната повърхност.

Големината на тока и напрежението са отчетена при максимално съпротивление, тъй като горивният елемент е работил в такъв режим през периода на експериментите.

4.2.3. Влияние на температурата върху ефективността на МГК, базирана на процеса ДМСП

С нарастване на температурата се установява нарастване на съдържанието на H_2S в анолита от 390 до 511 mg/l, като паралелно с това се наблюдава и пропорционално нарастване на напрежението на отворена електрическа верига (OCV) от 695 до 740 mV. Последното потвърждава ролята на сероводорода като медиатор при този вид микробен горивен елемент.

Таблица 10. Стойности на основните технологични параметри в микробната горивна клетка при контактно време от 72 h на постъпващия разтвор и различна температура.

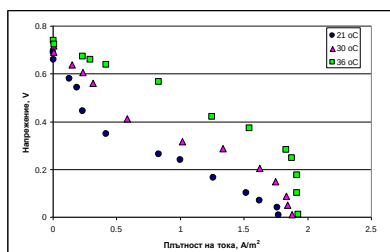
T, °C	20 - 21°C	29 - 30°C	35 - 36°C
pH	8.5	8.5	8.6
Eh, mV	-276	-295	-321
TDS, g/l	4.83	4.39	4.15
SO ₄ , g/l	0.75	0.55	0.33
H ₂ S, mg/l	390	452	511
ХПК, mgO ₂ /l	5781	5374	5147
Скорост на ДМСП, mg SO ₄ /l.h	31	34	37
OCV, mV	695	705	720

Таблица 11. Динамика на основни физиологични групи микроорганизми при различна температура.

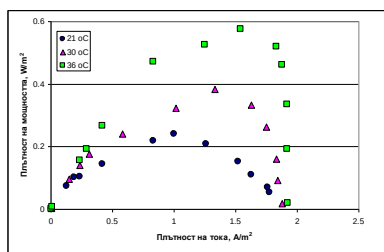
Физиологични групи	Брой, кл/ml					
	Температура, °C					
	21 °C		30 °C		36 °C	
	0 h	8 h	0 h	8 h	0 h	8 h
Анаеробни хетеротрофни б-рии	3,8.10 ⁴	5,8.10 ⁵	5,2.10 ⁴	6,1.10 ⁶	4,2.10 ⁴	1,4.10 ⁷
Ферментиращи б-рии с отделяне на газ	2,2.10 ³	3,0.10 ⁴	2,5.10 ³	5,5.10 ⁵	1,3.10 ³	6,0.10 ⁶
СРБ, окисляващи лактат	5,0.10 ⁵	5,1.10 ⁶	6,0.10 ⁵	1,3.10 ⁷	4,5.10 ⁵	6,5.10 ⁷

Данните от микробиологичния анализ, представени в таблица 11 показват влиянието на температурата върху числеността на основни физиологични групи микроорганизми. Установява се приблизително линейна зависимост на повишаване на броя на изследваните микроорганизми с нарастване на температурата.

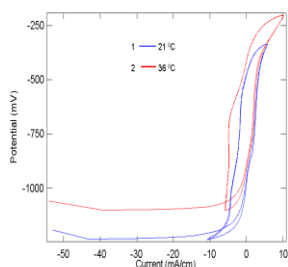
По отношение поведението на основните електрохимични параметри, оценяващи ефективността на горивния елемент при различна температура, е установена динамиката на поляризационните криви за различна плътност на тока за три различни температури (фигури 30 и 31). Получените резултати потвърждават подобряване на ефективността на МГК с повишаване на температурата, което е видно от фигура 33.



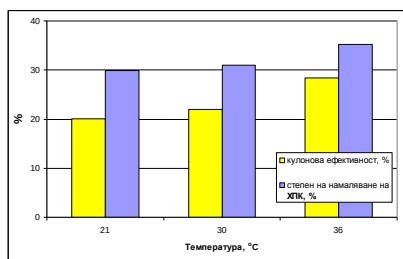
Фигура 30. Спад на напрежението при микробна горивна клетка при изследване влиянието на температурата при контактно време 72 h



Фигура 31. Динамика на плътността на мощността при микробна горивна клетка при изследване влиянието на температурата при контактно време 72 h



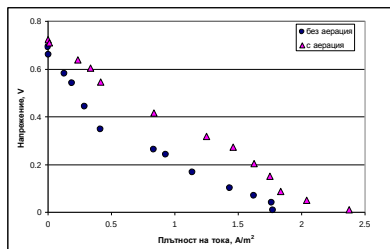
Фигура 32. Циклична VA характеристики на МГК, базирана на ДМСП при различни температури



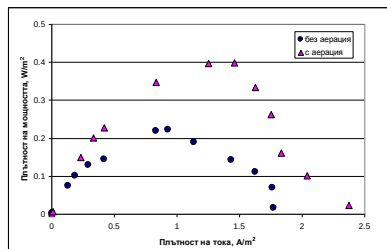
Фигура 33 Стойности на кулоновата ефективност и степен на намаляване на ХПК при МГК, базирана на процеса на ДМСП, в зависимост от температурата

Тези резултати се потвърждават и от цикличната VA характеристика, представена на фигура 32, където площта на хистерезисната крива нараства с 25 % при повишаване на температурата, като се наблюдава и отместване на характеристиката с около 200 mV.

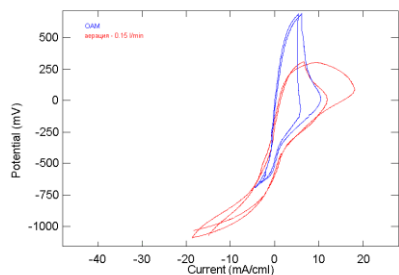
4.2.4. Установяване на степента на влияние на аерацията в катодната секция на МГК, базирана на процеса ДМСР



Фигура 34. Спад на напрежението на микробната горивна клетка при изследване влиянието на аерацията в катодната област и контактно време 72 часа



Фигура 35. Поляризационна крива на микробната горивна клетка при изследване влиянието на аерацията в катодната област и контактно време 72 часа



Фигура 36. Циклична VA характеристики на МГК, базирана на ДМСР при различна аерация в катодната зона

Максималната плътност на мощността нараства почти двойно от 0.23 до 0.41 W/m² при варианта с принудителна аерация. Експериментите са проведени при контактно време 72 часа за опресняване на анолита в анодната зона и при температура 21 °C. Повишеното съдържание на кислород в католита води до повишаване на скоростта на регенерация на окислителя в катодната секция.

Кулоновата ефективност, отчетена за период от 72 часа, е съответно 20 % при варианта със свободен достъп до кислород за католита и 33 % при принудителната му аерация.

4.2.5. Установяване на степента на влияние на различни фактори върху ефективността на микробна горивна клетка, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция

За установяване ефективността на работа на МГК е необходимо да се подберат серия от независими параметри, оказващи влияние върху различните електрохимични характеристики на клетката – катоден и аноден електродни потенциали, напрежението на отворена верига, поляризационните криви, цикличната VA характеристика и др.

В настоящото изследване е проведен планиран лабораторен експеримент при оптимално за протичане на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция, а именно:

- дебит на хранявания разтвор, осигуряващ контактно време от 72 часа в анодната зона,
- температура - 36°C,
- съотношение ХПК/сулфати в хранявания анодната зона разтвор - 2.7,
- pH $\approx$ 8.0,
- степен на аерация в катодната зона - 0.15 dm³/60s.

За целите на многофакторния регресионен анализ са избрани следните независими параметри – температура (T, °C), pH на средата в анодната област, съотношение на COD/SO₄²⁻ в хранявания разтвор, постъпващ анодната зона, и степен на аерация в катодната област.

Като зависим от тези параметри фактор (целева функция) е избрана степента на намаляване на напрежението на отворена верига (OCV) - K_{OCV}(%). Същия е определян съгласно :

$$K_{OCV} = \frac{OCV_{max} - OCV}{OCV_{max}} \cdot 100, \% \quad (1)$$

където: OCV_{max} (mV)– максималната стойност, получена при оптимални условия.

OCV (mV)– текуща стойност на напрежението на отворена верига.

Целта на този планиран експеримент е чрез подходяща обработка на получените експериментални данни посредством многофакторен регресионен анализ, да се достигне до аналитична зависимост - математически модел, който да позволи да се направи оценка на тежестта на всеки един от независимите фактори върху процеса. За получаване на коректен модел при регресионния анализ е необходимо всеки един от независимите параметри за процеса да се варира, като при това останалите се запазват постоянни.

Избраните диапазони на изменение на независимите параметри съответстват на възможните им стойности при реални условия на

експлоатация на горивния елемент. Избрани са подходящи диапазони на вариране на независимите параметри, които са представени в таблица 12. За осигуряване на подходящ диапазон на изменение на температурата, опитите се проведеха при термостатирани условия. Друг важен изследван независим параметър е съотношението между ХПК и концентрацията на сулфати в анодната зона на микробна горивна клетка (ХПК/SO₄). Различното съотношение на ХПК/SO₄ се осигури, чрез манипулиране на химичния състав на хранявания разтвор.

Избран е диапазон на изменение на рН от 8.5 до 6.5, като същият беше обезпечен чрез фино дозиране на 0.1N p-p на HCl. Степента на аерация е варирана чрез дебита на външен компресор в диапазона 0 - 0.15 dm³/60s. За постоянни стойности на независимите фактори са избрани усреднените стойности за температура - 36°C, съотношение ХПК/SO₄ в хранявания анодната зона разтвор - 2.7, рН ≈ 8.0 и степен на аерация в катодната зона 0.15 dm³/60s.

Таблица 12. *Получени данни от опитите в лабораторната инсталация на МГК, базирана на процеса на ДМСП, при условията на планирания експеримент.*

рН = 8.0; COD/SO ₄ = 2.7; Степен на аерация = 0.15 dm ³ /60s.				
T, °C (X ₁)	21	26	31	36
K _{OCV} , % (Y)	3.33	2.67	2.00	0.67
T = 36°C; COD/SO ₄ = 2.7; Степен на аерация = 0.15 dm ³ /60s.				
рН (X ₂)	6.5	7.0	7.5	8.0
K _{OCV} , % (Y)	18.67	8.67	4.00	0.67
рН = 8.0; T = 36°C; Степен на аерация = 0.15 dm ³ /60s.				
COD/SO ₄ , (X ₃)	2.1	2.3	2.5	2.7
K _{OCV} , % (Y)	7.20	5.33	4.00	0.67
рН = 8.0; COD/SO ₄ = 2.7; T = 36°C				
Степен на аерация, dm ³ /60s (X ₄)	0	0.05	0.10	0.15
K _{OCV} , % (Y)	10.67	2.67	2.00	0.67

Измерените стойности на OCV при различните варианти на експеримента са усреднени (при 3 - 5 повторения), в таблица 12 са представени представени изчислените стойности на коефициента - K_{OCV}.

От различните възможни варианти за вида на резултантното регресионно уравнение е избрана многофакторна линейна регресия от вида:

$$Y = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_4 \quad (2)$$

Съответно приетите означения са както следва: Y- степента на намаляване на напрежението на отворена верига (OCV) Кс (%), X₁ - температурата (Т, °C), X₂ - рН на хранящия разтвор, X₃ - съотношението ХПК/SO₄²⁻, X₄ - степента на аерация (O₂, mg/l). Стойностите на получените основни регресионни показатели са представени в таблица 13.

Таблица 13. Стойности на основните регресионни показатели

Коефициент на корелация - R	0.95
Коефициент на детерминация – R ²	0.91
Стандартна грешка – S, %	1.69
Брой на наблюденията	16
Коефициент на неопределеност	0.05

Таблица 14. Стойности на регресионните коефициенти

Коефициент	Стойност	Стандартно отклонение
a	34.125	4.425
b	7.813	0.443
c	2.625	0.177
d	0.131	0.044

Крайният вид на полученото регресионно уравнение е следният:

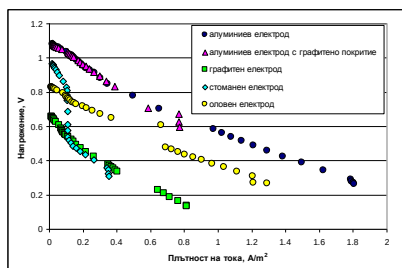
$$Y = 138,16 - 0,23.X_1 - 10,91.X_2 - 12,61.X_3 - 54,85.X_4 \quad (3)$$

Получените резултати от регресионния анализ потвърждават адекватността при избора на независимите променливи и очакваната им значимост по отношение избраната целева функция (степенна на намаляване на напрежението на отворена верига). Стойността на коефициент на корелация (R = 0.95, таблица 13) е в диапазона 0.9 ÷ 1.0, което дава основание да се счита, че полученото регресионно уравнение (3) дава функционална зависимост между зависимата и независимите променливи. На база изчислените стойности на регресионните коефициенти може да се каже, че факторът с най-голяма тежест е аерацията на средата, като след него са ХПК/SO₄²⁻ и рН и с най-малко влияние върху целевата функция е температурата. Стойността на коефициента на детерминация – R² = 91%, показващ какъв процент от промените в стойностите на целевата функция се дължат на избраните независимите фактори, отново свидетелствува за силна зависимост между независимите параметри и степента на намаляване на напрежението на отворена верига. Полученото регресионно уравнение е в сила само в избраните диапазони на изменение на независимите фактори.

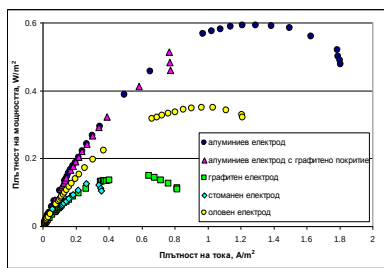
4.2.6. Установяване на степента на влияние на вида на електрода в анодната секция на U-образна МГК, базирана на процеса ДМСР

Продуктите от окислението се натрупват върху анода при продължително действие. Въглеродните материали са силно разпространени, заради тяхната развита специфична повърхност, предоставяща площ за имобилизация на електроактивен микробен биофилм. По тях съответно се натрупва и елементарна сяра, получена от окислението на сероводорода върху анодната повърхност, и ги пасивира.

Алуминиевият анод позволява трансферирането на по-голям електронен поток и генерирането на по-високи стойности на максималната плътност на мощността – над три пъти по-високи от тези, получени с графит. Вероятната причината освен разликата в електродните потенциали е и много по-слабо изразената адхезия на формираната сяра върху повърхността на електрода. Графитният филм, положен върху алуминиевия електрод, се оказва нетраен, като след 24 часа във водна среда се забелязва нарушаване на структурата на нанесеното покритие. Снетите характеристики са във 24-ия час от началото на експеримента и най-вероятно подобрението на работата на горивния елемент се дължи на откритите повърхности на алуминиевата основа на електрода.

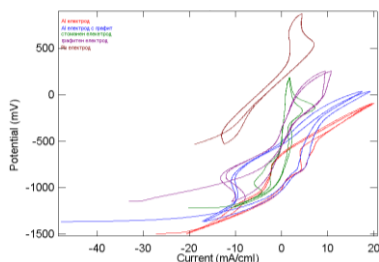


Фигура 37. Спад на напрежението при U-образна МГК, базирана на ДМСР, с различни аноди

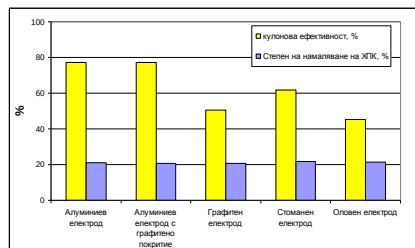


Фигура 38. Динамика на плътността на мощността при U-образна МГК, базирана на ДМСР, с различни аноди

Сравнително по-високата плътност на мощността при варианта със стоманения анод се дължи на разликите в електродния потенциал и по-високите стойности на големината на генерирания ток при различни съпротивления.



Фигура 39. Циклични волтамперни характеристики на U-образна МГК, базирана на процеса на ДМСР, при различни аноди

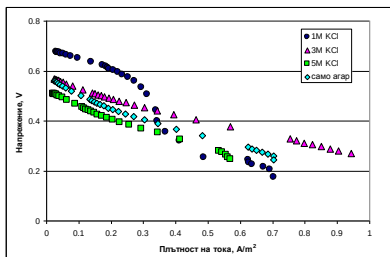


Фигура 40. Сравнение на Кулоновата ефективност и степента на намаляване на ХПК за 24 часа при варианти с различни аноди

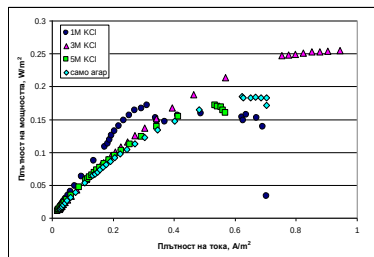
При варианта с оловния електрод не трябва да се пренебрегва и неговата токсичност към микроорганизмите, чиято жизнена дейност би могла да се повлияе негативно или да се инхибира при по-дългата му употреба. При ниски и неутрални стойности на рН оловото обаче е практически неразтворимо. В кисела среда то се разтваря и се окислява, но бързо се пасивира — образува тънка оксидна кора, която го предпазва от по-нататъшното му окисление. Формираният оксиден слой е причина за по-лошото поведение на микробната горивна клетка при варианта с оловен анод. Тези изводи се потвърждават и от стойностите на изчислената кулонова ефективност при вариантите с различни аноди. Алуминиевият и алуминиевият с графитно покритие аноди дават най-добри резултати — 77 %. Най-ниската изчислена стойност на кулонова ефективност е при оловния анод, което се дължи на неговото пасивиране с окисна кора.

4.2.7. Установяване на степента на влияние на вида на сепаратора между анодната и катодната секции на МГК, базирана на процеса ДМСР

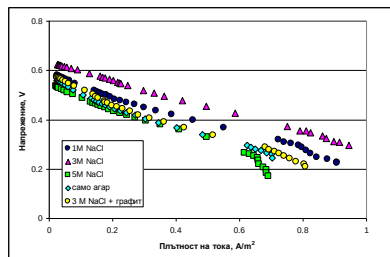
При поредица от предишни опити се установи, че солевите мостове с 10 % агар-агар поддържат най-добра ефикасност при максимална плътност на мощността. Поради тази причина за целите на настоящите експерименти е избран вариантът с тази концентрация на агара. Тъй като солевите мостове не са устойчиви при по-продължителна работа на горивния елемент, времето за всеки един отделен експеримент бе ограничено до 24 часа с цел превенция на течове от двете страни на сепаратора, анолита и католита, и смесването им.



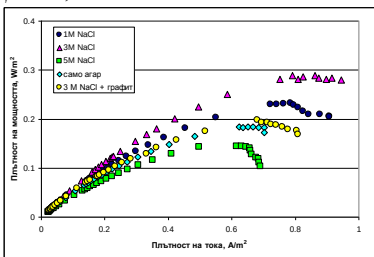
Фигура 41. Спад на напрежението при U-образна МГК, базирана на ДМСР, със солеви мостове с KCl



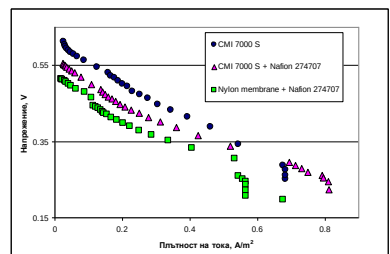
Фигура 42. Динамика на плътността на мощността при U-образна МГК, базирана на ДМСР, със солеви мостове с KCl



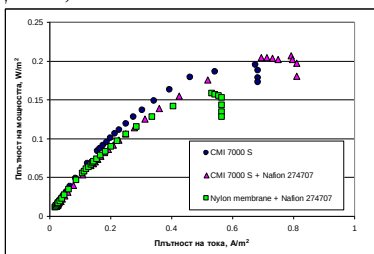
Фигура 43. Спад на напрежението при U-образна МГК, базирана на ДМСР, със солеви мостове с NaCl



Фигура 44. Динамика на плътността на мощността при U-образна МГК, базирана на ДМСР, със солеви мостове с NaCl



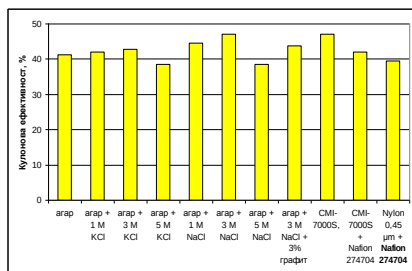
Фигура 45. Спад на напрежението при U-образна МГК, базирана на ДМСР, с различни мембрани



Фигура 46. Динамика на плътността на мощността при U-образна МГК, базирана на ДМСР, с различни мембрани

С увеличаване на концентрацията на солта от 1М на 3М съответните плътности на мощността също нарастват и при двата варианта - с NaCl и KCl. Увеличеното солево съдържание благоприятства трансферът на

повече протони от анода към катода през сепаратора и води до намаляване на активизационните загуби. Покачване на солевата концентрация в моста обаче доведе до спад на плътността на мощността. При сравнението на резултатите, получени при лабораторните експерименти с различните варианти на солеви мостове, бе установена най-висока стойност на плътността на мощността при варианта с 3 M NaCl. Този вариант бе избран да се повтори и модифицира чрез добавяне на графит на прах, 3%, с цел улеснение и на протонния транспорт в МГК и от там – ефективността на МГК. Добавянето на графитен прах към най-благоприятният вариант на солеви мост (3M NaCl) нямаше съществен ефект. Стойностите на наблюдаваните параметри останаха в същия порядък, като дори се отчете лек спад в максималната плътност на мощността. Поради тази причина други експерименти с добавен графит не се проведеха. Тези резултати се съпоставят с резултатите, получени при вариантите с трите сепаратора, изработени от съвременни материали. Особено внимание бе обърнато на мембрана тип CMI 7000 S, предпочетена и при предишните експерименти заради устойчивостта ѝ на химично въздействие от анолита и католита при продължителен период на работа на горивния елемент. Тази мембрана е катионпропусклива, но не и селективна по отношение на протоните. Този факт обяснява възможното трансфериране на различни катиони през нея, последващото влияние върху проводимостта на анолита и от там – електрохимичното поведение на клетката. Подобен ефект бе забелязан и при различните варианти със солеви мостове. Солевите мостове не са резистентни на влиянията на двата флуида (анолита и католита) и въпреки тяхната ниска цена и лесно формиране и монтиране, не са подходящи при продължително опериране на МГК. По-високата продукция на електроенергия е краткосрочна и не оправдава тяхната употреба чрез честа подмяна.



Фигура 47. Кулонова ефективност (%) за варианти с различни сепаратори

Обобщените данни за кулоновата ефективност при трите групи различни варианти дават представа за електрохимичната продуктивност на клетката.

Вариантът със солеви мост с добавен NaCl в концентрация 3 M е сравним с предпочитаната при предходните изследвания мембрана тип CMI-7000S – 47%.

Въпреки многократно по-високата си цена мембраната остава по-функционална поради добрата си издръжливост при продължителен период на работа.

4.2.8. Установяване на влиянието на концентрацията на тежки метали в анолита върху продуктивността на МГК, базирана на процеса ДМСР

Киселите руднични води се характеризират с високи концентрации сулфати, тежки метали и ниско рН. В зависимост от орудяването на находището в тях може да присъстват различни тежки метали, токсични или радиоактивни елементи (Fe, Mn, Cu, Zn, As, U, Ra и др.).

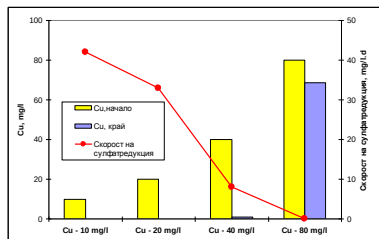
Данните за растежа на смесени култури СРБ, получени при лабораторните изследвания с добавени йони на тежки метали в нарастващи концентрации, са представени в на фигура 48.

концентрация, g/l	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.5	1.00	2.00
Mn									
Fe									
Cr									
Cu									
Zn									

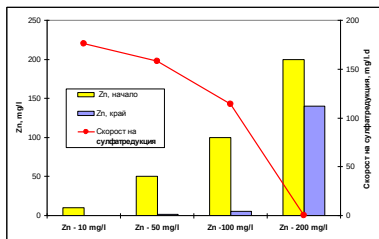
Фигура 48. Растеж на СРБ при различни концентрации на тежки метали

От получените данни може да се направи изводът, че СРБ могат да се развиват само при много ниски концентрации на Zn, Cu и Cr (съответно 0.08 g/l, 0.06 g/l и 0.02 g/l), чиято токсична концентрация за СРБ нараства в посочения ред. Значително по-слабо негативно въздействие върху растежа на смесената култура СРБ оказват йоните на Mn и Fe.

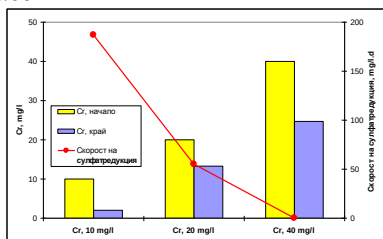
С цел установяване влиянието на тежките метали върху електрохимичното поведение на U-образна МГК, базирана на процеса на МДСР са измервани технологичните параметри рН, напрежение, концентрации на H₂S, тежки метали, сулфати, както и са снемани CVA, в началото на всеки експеримент и на седмия ден.



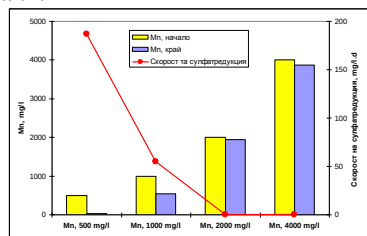
Фигура 49. Концентрации на медта и скорост на сулфатредукция при варианти с различна начална концентрация на мед



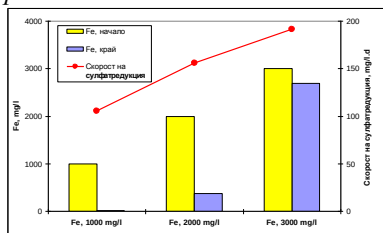
Фигура 50. Концентрации на цинка и скорост на сулфатредукция при варианти с различна начална концентрация на цинк.



Фигура 51. Концентрации на хрома и скорост на сулфатредукция при варианти с различна начална концентрация на хром



Фигура 52. Концентрации на мангана (7-и ден) и скорост на сулфатредукция при варианти с различна начална концентрация на манган



Фигура 53. Концентрации на желязото (7-и ден) и скорост на сулфатредукция при варианти с различна начална концентрация на желязо

Вариациите в концентрациите на двувалентното желязо оказват голямо влияние върху процеса на сулфатредукция. За разлика от останалите тежки метали желязото повишава активността на сулфатредуциращите бактерии. Йоните на Fe (II) реагират с токсичния за самите сулфатредуциращите бактерии H_2S и се стимулира бактериалният растеж.

Биогенно продуцираният сероводород реагира с йоните на тежките метали в ниски начални концентрации, като те се отстраняват от разтвора

под формата на сулфидни утайки с изключение на хрома, който се утаява като хидрооксид. При внасяне на тежки метали в концентрации над тези с установен инхибиращ ефект сулфатредукция не протича. Установените по-ниски концентрации на тежките метали в края на експеримента се дължат на химични процеси на утаяване и биосорбция.

При концентрации на Fe (II) до 2.0 g/l се наблюдава нарастване на скоростта на сулфатредукцията, което надвишава почти двойно скоростта на процеса в хранителна среда без добавен метал.

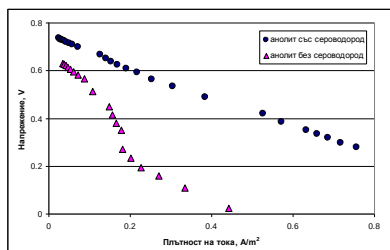
При вариантите с нарастващи концентрации на петте метала в анолита се вижда, че поради промяна на проводимостта на анолита при добавяне на съответните метали се повишават анодните токове и се намалява омичното съпротивление на клетката. Резултатите от CVA при добавено желязо се отличават значително от останалите варианти. При повишаване на концентрацията на желязото в определения диапазон (до 3.0 g/l) ефективността на работата на горивния елемент се повишава. Трябва да се отбележи, че при внасяне на разтвора на феросулфат, поради контакта с въздуха част от двувалентното желязо се окислява до тривалентно. Наличието на втори краен акцептор на електрони, освен сулфата, предполага протичането на микробни процеси, свързани с редукцията на фери- до феройони. По литературни данни фериредуциращите бактерии от р. *Geobacter* и *Shewanella* са сред най-разпространените електрогенни микроорганизми, формиращи биофилм на анодната повърхност. Възможно е щамове от горепосочените родове бактерии да присъстват в използваната смесена култура. При останалите варианти (Cu, Zn, Mn и Cr) се наблюдава главно изменения на наклона на хистерезисните криви. Въз основа на тези резултати обаче не може да се направи еднозначен извод за влиянието на изследваните тежки метали върху работата на горивния елемент. От една страна добавянето на тези метали води до повишаване на проводимостта на анолита, но от друга те оказват инхибиращ ефект върху активността на СРБ и от там до намаляване на концентрацията на медиатора – сероводород.

4.2.9. Установяване на степента на влияние на концентрацията на сероводород в анолита върху ефективността на U-образна микробна горивна клетка, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция

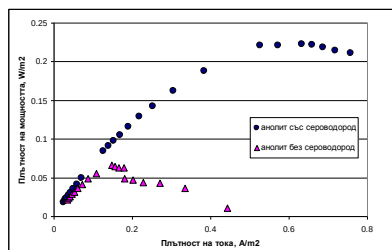
Двата тествани варианта на анолит (модифицирана среда на Постгейт) са с добавен консервант Kathon CG с цел преустановяване на биологичната продукция на сероводород от СРБ. При първия вариант

консервантът е прибавен към свежа хранителна среда, без H_2S , а при втория е добавен на 72-ия час от работата на горивната клетка, когато концентрацията на H_2S е била 0.4 g/l. Това е направено с цел да се уеднакви йонната сила и проводимостта на двата анолита и разликите в електрохимичното поведение на горивния елемент да се дължат само на присъствието/липсата на сероводорода.

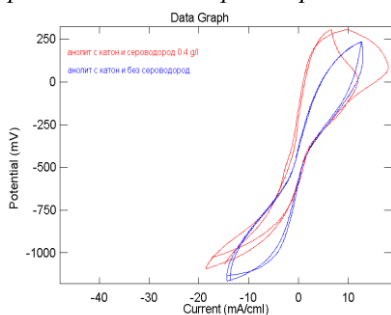
От представените поляризационни характеристики (фигури 54 и 55) се вижда, че липсата на сероводород в средата силно влошава ефективността на микробната горивна клетка. При анолита без сероводород, т.е. модифицирана хранителна среда на Постгейт с добавен консервант Kathon, максималната плътност на мощността е четирикратно по-малка от варианта на отработен за три дена анолит с 400 mg/l H_2S – съответно 0.064 W/m^2 и 0.22 W/m^2 .



Фигура 54. Спад на напрежението при U-образна МГК, базирана на процеса на ДМСР, при варианти на анолит в присъствие и без сероводород



Фигура 55. Динамика на плътността на мощността при U-образна МГК, базирана на процеса на ДМСР, с анолит с и без сероводород

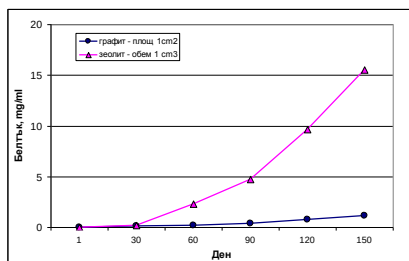


Фигура 56. Сравнение на цикличните волтамперни характеристики при варианти на анолит с и без сероводород

Видно е, че при първия вариант със сероводород има ясно изразени окислително-редукционни пикове, дължащи се вероятно на окислението на сероводорода до елементарна сяра върху повърхността на анода. Площта на CVA на варианта с биогенно продуциран сероводород е с 20 % по-голяма от тази на варианта на “свеж анолит без сероводород”, което свидетелства за по-голяма обща сума капацитивни, анодни и катодни токове в МГК.

4.2.10. Формиране на микробни биофилми върху зеолит и анод – графит

Предварително бе определена концентрацията на белтъка и числеността на бактериите в течна суспензия. Чрез използването на метода на Лоури бе установено, че концентрацията на белтък в микробната седемдневна суспензия е 0.102 mg/ml , а общата численост на микроорганизмите - $1,28 \cdot 10^8 \text{ кл/ml}$. С цел оценка на развитието на микробни биофилми върху анод-графит и зеолит е направено количествено определяне на белтък след алкална хидролиза на прикрепените микроорганизми върху двата твърди носителя. Динамиката на формиране на биофилмите за 100 дни е представена на фигура 57. Концентрацията на белтъка е отнесена съответно за площ 1 cm^2 за анод-графит и за обем 1 cm^3 за зеолит-клиноптилолит.



Фигура 57. Динамика на формиране на биофилм върху анода и зеолита при МГК, базирана на процеса ДМСП

През първите 20 дни скоростта на формиране на микробните биофилми е най-ниска. През тази първа фаза протичат процеси на адаптиране на микроорганизмите, адсорбция и имобилизация. С увеличаване на броя на бактериите във времето скоростта на формиране на биофилма нараства, което може да се отчете по увеличаването на концентрацията на белтъка.

Протичат процеси на консолидация и колонизация. В края на експеримента концентрацията на белтъка при графита достига до 1.16 mg/cm^2 , а при зеолита до 15.5 mg/cm^3 . При графита-анод броят на бактериите в имобилизирания биофилм е $1,45 \cdot 10^9 \text{ кл/cm}^2$, т. е. с 1 порядък по-висок от свободните клетки. Поради структурата си зеолитът предоставя по-голяма повърхност за микробна имобилизация. Изчисленият брой на клетките във формирания върху клиноптилолита биофилм за 100 дни е $1,94 \cdot 10^{10} \text{ кл/cm}^3$ т.е. с 2 порядъка по-висок от клетъчната суспензия.

V. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

1. Конструирани са три типа микробни горивни клетки, позволяващи провеждането на планираните експерименти, базирани на два различни микробни процеса, протичащи в анодната секция:
 - окисление на органични съединения (H-образна МГК, класически тип);
 - дисимилативна микробна сулфатредукция (два типа МГК, базирани на ДМСР, тип „тръба в тръба” и U-образна).
2. Конструирани са три отделни лабораторни инсталации с интегрирани микробни горивни клетки, позволяващи провеждане на експерименти в периодичен и непрекъснат режим с възможност за контролиране на дебита на хранявания поток и наблюдение на химични, биологични и електрохимични параметри.
3. Въз основа на данните, получени при проследяването на динамиката на основни технологични показатели (pH, Eh, TDS, ХПК, нитрати) се установи, че химичният състав на анолита (присъствие на различни неорганични соли) силно влияе върху ефективността на МГК, класически тип.
 - Повишаването на електропроводимостта на анолитния разтвор води до намаляване на вътрешното съпротивление и увеличаване на ефективността на горивния елемент.
 - Нарастването на плътността на мощността в МГК, към анолита на която са прибавени соли може да се дължи на промяната на йонната сила на анолитния разтвор и евентуален трансфер на калиеви и натриеви йони през мембраната.
 - Протичането на процес на денитрификация води до намаляване на ефективността на МГК, тъй като нитратите се явяват алтернативен на анода краен акцептор на електрони.
 - Повишаването на температурата води до увеличаване на площта на цикличните волтамперни характеристики.
4. Съотношението между донорите на въглерод и енергия – глюкоза/пептон, оказва значително влияние върху работата на горивния елемент.
 - При баланс на процесите на ферментация и амонификация се поддържат оптимални стойности на pH (около 6), формира се

богата микробна ценоза, като при наличие на нитрати протича денитрификация.

- При намаляване на концентрацията на пептона в хранителната среда се наблюдава тенденция за силно кисляване на средата (до рН около 4.5), поради доминирането на процесите на ферментация на глюкозата. Електрохимичното поведение на МГК при модифицирания анолит също е силно влошено, поради спада на рН на анодния разтвор във времето.

5. Факторите рН, контактното време, съотношение между донор и краен акцептор на електрони, температура, анодна площ и степен на аерация са изследвани при непрекъснат режим на работа на МГК, базирана на процеса на ДМСР (тип „тръба в тръба“).

- В микробните популации присъстват основно СРБ, окисляващи непълно органичните съединения до ацетат.
- Установява се, че напрежението на отворена верига е пропорционално зависимо от концентрацията на H_2S в анодната област.
- При 72 h контактното време се установяват максимални стойности на ОСВ и H_2S .
- Анодната площ не оказва съществено влияние върху максималната плътност на мощността, като същата остава в диапазона на максимално възможната за дадената конструкция МГК.
- С нарастване на температурата от 21 на 36 °С се наблюдава ускорение на процеса на ДМСР, съответно нарастване на концентрацията на H_2S в анолита и пропорционално нарастване на ОСВ.
- При принудителна аерация в катодната зона максималната плътност на мощността нараства почти двойно.
- От изследваните пет вида материали за аноди най-добри резултати са получени при използването на алуминиев електрод.
- Ефективността на МГК е най-висока при използването на агаризиран солеви мост за сепаратор с концентрация 3 М NaCl, който вариант е съпоставим с катионпропускливата мембрана тип CMI-7000 S.

6. За оценяване на степента на влияние на различни фактори върху ефективността на работа на МГК тип „тръба в тръба“, базирана на ДМСР, са подбрани независимите параметри температурата, рН, съотношение между ХПК и сулфати, както и аерацията в катодната област на МГК. На основа на натрупаните експериментални данни е

направен регресионен анализ, като е установено, че факторът с най-голяма тежест е аерацията на средата, като след него са $\text{ХПК}/\text{SO}_4^{2-}$ и рН, а с най-малко влияние върху целевата функция (OCV) е температурата.

7. Различните тежки метали и металоиди имат различна токсичност по отношение на СРБ.
 - Най-токсичен елемент е хромът, следван от медта и цинка, като съответно растеж се наблюдава при максимални концентрации съответно 0.02, 0.06 и 0.08 g/l. Значително по-слабо негативно влияние върху СРБ оказват йоните на Mn и Fe, като растеж се наблюдава и при концентрации от 2.0 g/l.
 - При добавяне на съответните метали в анодното пространство поради промяна на проводимостта на анолита се повишават анодните токове и се намалява омичното съпротивление на клетката.
 - Еднозначен извод за повишаване на ефективността на горивния елемент може да бъде направен само по отношение на желязото.
8. Установено е, че за период от 100 дни се формират микробни биофилми върху използвания носител зеолит и повърхността на графитения анод на горивния елемент. Въз основа на получената зависимост между концентрацията на белтъка и броя на микробните клетки в клетъчната суспензия е направен изводът, че при графит-анод броят на бактериите в имобилизирания биофилм е с 1 порядък по-висок от този на свободните клетки. Изчисленият брой на клетките във формирания върху клиноптилолита биофилм за 100 дни е с 2 порядъка по-висок от клетъчната суспензия.

VI. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Реализирани са три технологични схеми и са конструирани съответните лабораторни инсталации, позволяващи постоянен мониторинг на характеризиращите процеса основни технологични параметри на микробни горивни клетки за генериране на електроенергия с третиране на води, замърсени с нитрати, сулфати и тежки метали.

2. Предложени са конструкции на два типа микробни горивни клетки (тръбен тип и U-образна) позволяващи провеждането на експерименти, базирани на различни микробни процеси, протичащи в анодната секция.
3. Посредством планиран лабораторен експеримент и регресионен анализ е получен аналитичен израз на многофакторно линейно регресионно уравнение, отчитащо влиянието на различните параметри (температура, рН, съотношение ХПК/SO₄²⁻, степента на аерация в катодната зона при целевата функция напрежение на отворената верига на горивния елемент (OCV).
4. Доказано е влиянието на състава на анолита (съотношение между донори на въглерод и енергия, наличие на различни катиони – K⁺, Na⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cr⁶⁺ и аниони – NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) върху протичащите микробни процеси и е изчислена кулоновата ефективност на МГК при различните условия.
5. Получени са нови данни за влиянието на различни типове конструктивни елементи (аноди и сепаратори) върху ефективността на микробна горивна клетка, базирана на процеса дисимилативна микробна сулфатредукция.
6. Разработен е метод за количествена оценка на формирани биофилми в обема на микробни горивни клетки върху зеолит и анодна повърхност.

VIII. ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. **Nikolova, Katerina**; Angelov, Anatoliy; Bratkova, Svetlana; Genova, Petia. *Influence of various factors on the efficiency of MFC based on the process of microbial dissimilatory sulfate-reduction, Annals of the „Constantin Brancusi” University of Targu Jiu, Engineering Series, No.3, 2013.*
2. Angelov, Anatoliy; Bratkova, Svetlana; Stefanova, Ani and **Nikolova, Katerina**. *Development of a system for management and monitoring of technological parameters in a MFC with an application in the mining wastewaters treatment, Proceedings of the XIII National conference with international participation of the open and underwater mining of minerals, Varna, Bulgaria, 2015.*
3. **Nikolova, Katerina**; Angelov, Anatoliy; Bratkova, Svetlana; Stefanova, Ani. *Impact of different types of separators on the efficiency of a dual-chambered MFC, Годишник на МГУ “Св. Иван Рилски, Том 58, Св. II, 2015.*