

маг. инж. Ани Богданова Стефанова

МОНИТОРИНГ И УПРАВЛЕНИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНИ ПАРАМЕТРИ В БИОЛОГИЧНИ ГОРИВНИ КЛЕТКИ

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен "Доктор"

Професионално направление 4.4 Науки за земята Научна специалност: "Системи и устройства за опазване на околната среда"

Научен ръководител: доц. д-р Анатолий Ангелов

София, 2020

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Разширен катедрен съвет на катедра "Инженерна геоекология" към Геологопроучвателния факултет на Минно – геоложкия университет "Св. Иван Рилски" на 29.10.2020г, съгласно Ректорска заповед № Р - 769 от 06.10.2020г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед № Р - 882 от 09.11.2020 г. на Ректора на МГУ "Св. Иван Рилски" и ще се проведе на 28.01.2021 г. от 13:30 часа в зала 204Б на минно – технологичен факултет, МГУ "Св. Иван Рилски", София.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Сектор "Следдипломна квалификация" на МГУ "Св. Иван Рилски", Ректорат, ет. 3, стая № 79, тел. 02/ 80 60 209.

Утвърденото Научно жури е в състав:

- 1. Проф. д-р Николай Тонев Стоянов МГУ, катедра ХИГ
- 2. Доц. д-р Петя Василева Недялкова МГУ, катедра Химия
- 3. Проф. дхн Венко Николаев Бешков ИИХ, БАН
- 4. Проф. Марияна Костадинова Николова НИГГГ, БАН
- 5. Доц. д-р Георги Железов Георгиев НИГГГ БАН

Резервни членове:

- 1. Проф. д-р Владимир Христов Христов ГИ, БАН
- 2. Доц. д-р Борис Владимиров Вълчев МГУ катедра ГГИ

РЕЦЕНЗЕНТИ:

- 1. Проф. дхн Венко Николаев Бешков
- 2. Доц. д-р Петя Василева Недялкова

Дисертантът е задочен докторант към катедра "Инженерна геоекология" на Геологопроучвателния факултет.

Автор: маг. инж. Ани Богданова Стефанов

Заглавие: Мониторинг и управление на технологични параметри в биологични горивни клетки.

Тираж 20 броя

Отпечатано в Издателска къща "Св. Иван Рилски", София

въведение

Водата е основен компонент на живота и е от съществено значение за широк спектър от икономически дейности. Тя също така е ограничен ресурс. Дори в районите с високи валежи и в големите речни басейни прекомерната употреба и лошото управление на водата създават сериозни ограничения за наличността ѝ. Такива проблеми са широко разпространени и ще станат по – сериозни от увеличеното потребление на питейна вода, произтичащо от тенденциите в икономическото развитие.

Свидетели сме на глобална енергийна криза поради огромни енергийни нужди и ограничени ресурси. Не възобновяемите енергийни източници се изчерпват, а възобновяемите енергийни източници не се използват правилно. Има незабавна нужда от търсене на алтернативи за производство на енергия.

ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на темата

Технологията на микробните горивни клетки (MFC), която използва микроорганизми за трансформиране на химическата енергия на органичните съединения в електричество, се счита за обещаваща алтернатива за производство но енергия. Обширните проучвания потвърждават нови познания за MFC, които показват, че може да се използва широк спектър от въглеродни източници, включително отпадъци, като се използват различни микроби. Следователно микробната трансформация на отпадъците, използвайки нови стратегии за биоремедиация като MFC за генериране на енергия, се счита за ефективен и доброкачествен за околната среда подход.

Микробните горивни клетки (MFCs) са възобновяеми устойчиви технологии, които могат да превърнат биоразградимите отпадъци директно в електричество. Това преобразуване обикновено се осъществява от електрогенни бактерии, които могат да разграждат органичните/неорганични субстрати чрез своите метаболизми и да прехвърлят освободените електрони в твърд акцептор на електрон (електродите). Типичният MFC включва различни компоненти като анод, катод, сепаратор, електролит и електрически вериги. Всеки от тези компоненти играе ключова роля в изобразяването на цялостната производителност на MFC.

Цел на дисертационния труд

Основна цел на настоящата дисертация е да се осъществи мониторинг, контрол и анализ на основни технологични параметри в микробна горивна клетка, базирана на процеса на микробна сулфатредукция в анодната ѝ зона с цел оптимизиране на нейната ефективност.

Задачи на дисертационния труд:

 Да се конфигурират подходящи схеми на лабораторни инсталации на микробни горивни клетки, позволяващи мониторинг и контрол на технологичните параметри.

- Да се изследва влиянието на температурата като параметър за мониторинг и контрол, за микробна горивна клетка базирана на процеса на микробна сулфатредукция в анодната и зона.
- Да се изследва влиянието на рН в анолита, като параметър за мониторинг и контрол, за микробната горивна клетка.
- Да се изследва влиянието на TDS чрез промяна на концентрацията на сулфатите в анолита като параметър за мониторинг и контрол.
- Да се изследва влиянието на концентрацията на разтворими сулфиди (H₂S) в анолита като параметър за мониторинг и контрол.
- Да се изследва влиянието на разтворен кислород (pO₂) в катодната зона, като параметър за мониторинг и контрол, за микробната горивна клетка базирана на процеса на MCP.
- Да се направи регресионен анализ на факторите оказващи влияние върху ефективността на работа на MFC, базирана на процеса на MCP в зоната на анода.
- Да се анализират резултатите от работата на микробна горивна клетка интегрирана в инсталация на активна система за третиране на кисели руднични води.

Част I - Литературен обзор

В световен мащаб расте необходимостта от използване на алтернативни и възобновяеми източници за производство на електрическа енергия за сметка на класическите методи и суровини. Контрола на технологичните параметри в микробните горивни клетки е сложна задача и нейното решаване зависи от спецификата на процесите, протичащи в анодната и катодната зона на горивния елемент.

Част II - Материали и методи

2.1. Материали

За решаване на поставените задачи са изследвани три различни вида микробни горивни клетки в съответните лабораторни инсталации. Различните варианти на горивните клетки бяха тествани при идентични условия на средата при всяко едно изследване.

2.1.1. Двукамерна U – образна микробна горивна клетка, базирана на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция, конструирана с цел изследване на влиянието на различни параметри (температура, разтворен кислород, pH, сероводород) върху ефективността на МГК.



Фигура 1. Схема и снимка на лабораторната инсталация на U – образна МГК, базирана на процеса на микробна сулфатредукция. 1- Захранващ разтвор, 2 – Дозираща перисталтична помпа, 3 – Микробна горивно клетка, 4 – Сулфидогенен биореактор с корекция на pH, 5 – Потенциостат, 6 – ел. верига на товарното съпротивление, 7 – въздух, 6 – ел. товарна верига, 7 – буферен съд, 8 – персонален компютър 9 – контролер тип NI USB– 6009, 10 – съд с разтвор на 0,1N HCl, 11 – рециркулационна помпа, 12 – колекторен съд.

Обема на анодната и катодни секции е съответно по 0,48 dm³. За разделяне на анодното от катодното пространство е използвана катионнообменна мембрана тип CMI– 7000S (Membrane International Inc.) с площ – 0,0012 m². Като електроди са използвани графитни пръчки с диаметър 8 mm и дължина 9 cm. Площта на един електрод е 0,0023 m². Приблизително половината обем на буферния съд с обем 0,7 dm³ (4) е запълнена с 0,3 kg модифициран зеолит, като същия представлява сулфидогенен биореактор свързан последователно с анодната секция на горивния елемент. Поставения модифициран зеолит играе ролята на носител на биофилма от сулфат редуциращи бактерии и други метаболитно свързани групи микроорганизми. Зеолитът е наситен с NH₄CI и KH₂PO₄, поради значението на тези биогенни елементи за постигане на необходимите скорости на сулфатредукция.

Използваният природен зеолит е клиноптилолитов тип от находище Бели Пласт, Източни Родопи, България, фракция 2,5 – 5,0 mm. Елементният състав на използвания зеолит е следния: SiO₂ – 67,96; Al₂O₃ – 11,23; Fe₂O₃ – 0,83; K₂O – 2,85; Na₂O – 0,74; CaO – 3,01; MgO – 0,06; TiO₂ – 0,90. Катионообменният капацитет и обменните йони в meq/100g са съответно: CEC – 112,75; K⁺ – 33,88; Na⁺ – 21,01; Ca²⁺ – 63,48; Mg²⁺ – 2,68. По този начин в предлаганата технологична схема на U – образна микробната горивна клетка (3) и сулфидогенен биореактор, ясно се формират две зони – зона на активна микробна сулфатредукция (където е ситуиран зеолита) и анодна зона в която се извършва окислението на микробно продуцирания H₂S.

Модифицирана хранителна среда на Постгейт с обем 1,1 dm³ е добавена до запълване обема на анодната зона на клетката и сулфидогенния биореактор. Инокулацията на микробната клетка е осъществена с 50 ml смесена култура на сулфатредуциращи бактерии. След формиране на активен биофилм от сулфат редуциращи бактерии започна подаване на хранителна среда в режим на непрекъснато култивиране на бактериите. Хранителната среда от резервоар (1) постъпва в горивната клетка с регулиран дебит посредством перисталтичната помпа (2). Хомогенизирането в микробната горивна клетка е реализирано посредством рециркулацинна помпа (11) при възходящ ход на водния поток в нея.

Изходящите от утаителя разтвори се събират в колекторен резервоар (9) с обем 3 dm³. pH на входящият разтвор е 7,5. Концентрацията на сулфатите в хранителната среда е 3 g/l, при което съотношението между органичния въглерод и крайния акцептор на електрони е 0,67.

Компонент	Концентрация, g/l
Na– лактат	12,0
NH ₄ Cl	2,0
K ₂ HPO ₄	1,0
MgSO ₄ .7H ₂ O	8,0
CaCl ₂	0,2
Безводен Na ₂ SO ₄	4,0

Таблица 1. Модифицирана хранителна среда на Постгейт за култивиране на сулфат редуциращи бактерии (Разтвор 2)

Таблица 2.	Състав	на компонентите в	разтвор 1
------------	--------	-------------------	-----------

Компонент	Концентрация, g/l
NaHCO₃	1,0
Na ₂ S	4,88

По отношение състава на католита в катодния полуелемент на микробната горивна клетка е използван 100 mM разтвор на K₃[Fe(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.

В една значителна част от експериментите, изследванията са провеждани при абиотични условия в анодната зона на горивната клетка. Абиотичните условия гарантират постоянни и стабилни стойности на изследваните параметри за времето на експеримента рН, електропроводимост, концентрация на сулфати/ сулфиди и др. Експериментите са проведени в U - образна горивна клетка (фигура 29). При тази модификация на лабораторна инсталация е изследвано влиянието на сулфати, сероводород, температура и рН върху ефективността на работа на МГК.

Таблица 3. Варианти в състава на тествания анолит в микробна горивна клетка, с различни концентрации на SO4, g/l.

Вариант №	Разтвор 1, dm ³	Разтвор 2, dm ³	H ₂ O, dm ³	SO4, g/l
1	250	750	0	4,5
2	250	500	250	3
3	250	250	500	1,5
4	250	83	667	0,5

След смесване на разтвор № 1 и Разтвор № 2 рН е коригирано до 7,5 при стайна температура.

За установяване на влиянието на сулфатите в анолита са използвани различни варианти на разтвори, получени при смесване на разтвор 1, разтвор 2 и вода в различни съотношения /Таблица 3/, като по този начин се достигат съответните начални концентрации на сулфатите в изходния разтвор.

За установяване влиянието на сероводорода върху работата на МГК, анодната камера е запълнена с четири варианта на анолит, при които варира съотношението между разтвор 1 и водата с цел получаване на различни концентрации Na₂S (Таблица 4), при което са получени съответните различни концентрации на H₂S.

Таблица 4	I. Варианти	в	състава	на	тествания	анолит	в	микробна	горивна	клетка,	С
различни к	онцентраци	и на	a Na ₂ S, m	g/l.							

Вариант №	Разтвор 1, dm ³	Разтвор 2, dm ³	H ₂ S, mg/I
1	250	500	250
2	188	500	312
3	125	500	375
4	63	500	437

Проведени са експерименти при четири температурни интервала, съответно 10° С, 24° С, 32° С и 40° С (фигура 31) и при четири различни стойности на pH – 5,5; 6,5; 7,5 и 8,5. Изследвано е и влиянието върху работата и показателите на МГК при различни концентрации на разтворен O_2 в катодната зона. За целта е аерирана катодната зона (предварително запълнена с 100 mM разтвор на K₃[Fe(CN)₆]) чрез електрическа помпа с регулируем дебит в диапазона 0,5 - 2,5 dm³/60 s.

Таблица 5. Концентрации (начална и крайна)на разтворения O₂ (mg/l), в католита на микробна горивна клетка.

Дебит на въздуха,	Начална концентрация на	Крайна концентрация на
dm³/60 s	разтворен pO ₂ , mg/l	разтворен pO ₂ , mg/l
0	5,4	5,4
(без аерация)		
0,5	5,4	6,5
1,0	7,9	8,1
1,5	8,6	8,8



Фигура 2. Снимки на лабораторна инсталация на U- образна микробна горивна клетка, при изследване влиянието на температурата.

2.1.2. Технологична схема на интегрирани МГК в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води

За изследване на процесите, свързани с добив на електрическа енергия и пречистване на води от тежки метали е конструирана лабораторна инсталация (фигура 34), която ще даде възможност за изследване на процесите, свързани с добив на електрическа енергия и пречистване на води от тежки метали.

Точното дозиране на продуцирания сероводород в системата контактор– утаител, позволява ефективно утаяване на целеви метали под формата на неразтворими метални сулфиди. Друга съществена особеност на технологичната схема на тази лабораторна инсталация е рециркулационния поток на води от изхода, след утаителя към контура на биореактора. По този начин се осигуряват достатъчно високи стойности на концентрацията на сулфатите за процеса микробна сулфатредукция.

В системата са интегрирани две микробни горивни клетки с въздушен катод (фигура 3). Интегрирането им в схемата води до консумиране на излишъка от сероводород, за сметка на генерираната електрическа енергия. Първата микробна горивна клетка (MFC– 1) е интегрирана в контура на сулфидогенния биореактор (2), докато втората (MFC-2) на изхода на инсталацията (фигура 34.).

В лабораторната инсталация (фигура 34) е използван сулфидогенен биореактор (2) с геометричен обем от 550 ml, запълнен с 350 g предварително модифициран зеолит и течна фаза 330 ml, наситен с NH₄Cl и KH₂PO₄. Като анод в MГК е използвана графитна пръчка с диаметър 8 mm и дължина, контактуваща с течната фаза 100 mm. За сепаратор е използвана СЕМ тип – CMI 7001 с диаметър 56 mm и площ – 0.00246 m². За катод е използван въздушен тип, представляващ гранулиран активен въглен (дебелина на слоя 24 mm и зърнометрия на гранулите – 2÷4 mm) пресован в камера с диаметър 60 mm, непосредствено контактуваща с катйонобменната мембрана (Фигура 3).



Фигура 3. Снимка на микробни горивни клетки с въздушен катод, използвани при изследванията

В обема на тази камера е поставена графитна пръчка с диаметър 8 mm, кислорода прониква в обема на активния въглен през полимерна мрежа с размер на отворите 1 mm. В лабораторната инсталация е предвиден контактен реактор (7) с обем 500 ml, за смесване на минните отпадъчни води с разтвори с високи концентрации на H₂S, утаител за метални сулфиди с обем 1.2 dm³, рециркулационна дозираща помпа за води с високи остатъчни концентрации на сулфати. (9).

В така представената схема на лабораторна инсталация (фигури 3 и 4) е реализиран един от възможните варианти за пространствено разделяне на процесите на добив на електрическа енергия и пречистване на води от тежки метали при активно третиране на минни отпадъчни води. Чрез тази инсталация са третирани води, съдържащи SO₄² – 3 g/l, Cu – 20 mg/l, Zn – 50 mg/l с pH 5,0. В разтворът за хранителни вещества като донор на електрони е използван лактат. Минните отпадъчни води са подавани с дебити 430 и 650 dm³/24h. Всеки работен режим е поддържан за период 45 денонощия.



Фиг. 4. Снимка и Технологична схема на интегрирани микробни горивни клетки в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води.

1-перистаптична помпа дозираща източник на въглерод, азот и фосфор, 2 – биореактор с имобилизирана биомаса за МСР, 3 – първа микробна горивна клетка с въздушен катод (MFC1), 4 – перистаптична помпа, 5 – товарни вериги на горивните клетки, 6 – перистаптична помпа дозираща минни отпадъчни води, 7 – контактен реактор, 8 – утаител за метални сулфиди, 9 – рециркулационна дозираща помпа за води с високи остатъчни концентрации на сулфати, 10 – втора микробна горивна клетка с въздушен катод за отстраняване на остатъчни концентрации на H₂S (MFC2).

2.1.3. Микробна горивна клетка тип "Сандвич"

За реализация на поставената цел, бяха проведени експерименти в нова лабораторна инсталация - (Фигура 35). Конструкция е тип "сандвич" във формата на правоъгълен паралелепипед. Използвани са графитни електроди и анйонобменна мембрана тип- CMI 7001, като площта на електрода е 0,023 m², а площта на анйонобменната мембрана е 0,007 m². Инсталацията разполага със сулфидогенен биореактор, в който приблизително половината обем от 0,7 dm³ е запълнен с 0,3 kg модифициран зеолит. Реактора е свързан с анодната секция на клетката, а поставения модифициран зеолит играе ролята на носител на биофилма от сулфат редуциращи бактерии и други метаболитно свързани групи микроорганизми.



Фигура 5. Технологична схема и снимка на лабораторната инсталация с микробна горивна клетка тип "сандвич"; 1- MFC, 2 - Буферен резервоар (хранителна среда за СРБ), 3- биореактор за сулфатредуциращи бактерии, 4 - Буферен резервоар (р-р на CuSO4), 5 рециркулационни помпи, 6 - товарна верига на MEC/MFC

2.1.4. Използвани материали и реактиви при трите типа микробни горивни клетки

Използваният природен зеолит при различните варинати на микробните горивни клетки (двете, базирани на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция и едната тип сандвич) 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: SiO₂ – 67,96; Al₂O₃ – 11,23; Fe₂O₃ – 0,83; K₂O – 2,85; Na₂O – 0,74; CaO – 3,01; MgO – 0,06; TiO₂ – 0,90. Катионообменният капацитет и обменните йони в meq/100g са съответно: CEC – 112,75; K⁺ – 33,88; Na⁺ – 21,01; Ca²⁺ – 63,48; Mg²⁺ – 2,68.

По отношение състава на католита в катодниите полуелементи в две от микробните горивни клетки (U-образна и тип "сандвич") е използван 100 mM разтвор на K₃[Fe(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.

2.2. Аналитични методи

- Определяне на pH потенциометрично чрез pH електрод модел VWR pHметър 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 – 11,1 kΩ;

- Потенциостат модел АСМ 3, свързан с компютър.
- Окислително редукционния потенциал (ORP) е измерван с електроди Sen Tix ORP (WTW).
- Електропроводимостта е измервана чрез апарат- WTW LF90.

В определени точки на лабораторната инсталация са измервани параметрите pH, TDS и Eh. В същите точки на опробване са определяни спектофотометрично концентрациите на: сулфати със SPEKOL 11 чрез реагент BaCl₂ при дължина на вълната 420 nm и сероводород - спектрофотометрично със SPEKOL 11 чрез използване на Nanocolor test 1–88/05,09 при дължина на вълната 620 nm.

Максималната стойност на мощността P_{max}, е измервана чрез построяване на поляризационни криви за всеки един от изследваните варианти. Посредством контролер тип DCU-Vernier^R и програмно осигуряване на база виртуалния инструментариум на LabView^R, е направен мониторинг на параметрите - pH, T, електропроводимост, OCV and P_{max}.

• Регресионен анализ – направен е паралелно с програмите XLSTAT^R и StatPlus^R.

• За мониторинг на технологичните параметри в трите варианта на микробни горивни клетки е осигурена възможност за постоянно (online) измерване, използвани са ВТА-сензори на Vernier^R за измерване на температура, pH, електропроводимост, разтворен кислород и OCV, и визуализация и запис на данните чрез интерфейса на LabQuest^R.

• За управление на технологичните параметри - температура, pH, електропроводимост, разтворен кислород и OCV в микробните горивни клетки е използван контролер - тип DCU-BTA на Vernier^R, с възможности за управление от интерфейсите на LabQuest^R чрез програмата LoggerPro^R v.3.15. При един от вариантите на лабораторните инсталации, е използвано управление на контролирания параметър (pH), чрез контролер - тип NI USB-6009 и програмно осигуряване на база виртуалния инструментариум на LabView^R, като е направен мониторинг на параметрите - pH, T, TDS и OCV, и съгласно избраната схема е реализирано управление на стойността на pH в контура на анодната зона на горивния елемент и сулфидогенния биореактор.

Част III - РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

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

За да се реализира, основната цел на настоящата дисертация – да се осъществи мониторинг и управление на технологични параметри в МГК, е необходимо да се изследва

влиянието на различни технологични параметри върху ефективността на биологичния горивен елемент, базиран на процеса на МСР.

В настоящия раздел е разгледана серия от проведени лабораторни опити, свързани с изследване влиянието на температура, TDS, концентрацията на разтворени сулфиди в анодната зона и концентрация на разтворен О₂ в катодната зона при различни конструкции и конфигурации на лабораторни инсталации на микробни горивни клетки, базирани в анодната зона на процеса на микробна сулфатредукция.

Експериментите за установяване въздействието на различните технологични фактори са проведени основно с 2 вида МГК, съответно- 1. U-образна микробна горивна клетка и 2. микробна горивна клетка тип сандвич. Допълнително са проведени експерименти с трети вид МГК с въздушен катод, като тези опити бяха с цел доказване на възможността за интегриране на МГК (базирани в анодната зона на МСР) в инсталации за третиране на руднични отпадъчни води при постоянен мониторинг на технологичните параметри.

3.1.1. Изследвания за установяване влиянието на температурата върху ефективността на МГК

3.1.1.1 Влияние на температурата върху ефективността на U - образна абиотична горивна клетка

Целта на тази група изследвания е да се установи влиянието на температурата върху работата на микробните горивни елементи. За целта бяха проведени експерименти за установяване влиянието на температурата в U-образна МГК и МГК тип "Сандвич". Изследванията в U-образната МГК бяха проведени в абиотичен и биотичен вариант на работа на горивната клетка, докато при МГК тип сандвич, бяха направени изследвания за влиянието на температурата само в биотичен вариант.

При серия изследвания с U-образната МГК, беше установено влиянието на температурата върху работата на горивния елемент, при абиотични условия на работа. За целта беше използвана стандартна хранителна среда на Постгейт-В със съдържание на SO4²⁻, 3 g/l. Концентрацията на H₂S в анолита е поддържана около 360 mg/l, чрез добавяне на съответните количества Na₂S в анодната зона. Стойностите на основните технологични параметри при различни температури по време на експеримента са представени в таблица 6. Направена е серия от опити, с цел установяване влиянието на температурата върху ефективността на микробната горивна клетка в четири различни температурата с водна – 10-11°C, 21-24 °C, 31-32 °C, 40-41 °C, постигнати чрез поддържане на температурата с водна баня (фигура 31).

T∘C	10	24	31	40	
pН	7,54	7,54	7,54	7,54	
Eh, mV	- 372	- 376	- 411	- 412	
TDS, g/l	8,03	7,42	7,82	7,14	
OCV, mV	690	708	679	691	
SO4 ²⁻ , mg/l	3000				
H ₂ S, mg/l		350-370			

Таблица 6. Стойност на основните параметри в U – образна абиотична горивна клетка при различна температура.

Трябва да се има в предвид, че при варианта на микробна горивна клетка с процес на микробна сулфатредукция, беше използвана същата хранителна среда на Постгейт за култивиране на сулфат редуциращи бактерии, като за целта, в контура на МГК, беше използван биореактор с прикрепена биомаса запълнен със модифициран зеолит. Измерванията за построяване на поляризационните криви и цикличните VA-характеристики, бяха направени на третия ден след инокулиране със сулфат редуциращи бактерии, при установяване на стабилни постоянни стойности на напрежението на отворена верига (ОСV), до приблизително същите стойности, както при абиотичния вариант, при което се установиха концентрации на H₂S в диапазона от 350 до 380 mg/l (Фигури 8 и 9).



Фигура 6. Поляризационни криви при различни стойности на температурата при абиотични условия в анодната зона на горивната клетка

За целта бяха свалени поляризационните криви и кривите на мощността за четири различни температурни интервала при абиотичнини условия (AFC) и само при 24°С при биотичния вариант (MFC). Получените резултати представени на фигура 6, показват ясно изразена тенденция за нарастване на максималната плътност на мощността от 341 mW/m² до 511 mW/m², при повишаване на температурата от 10 до 40°С (Фигура 7).



Фигура 7. Криви на мощността при различни стойности на температурата при абиотични условия в анодната зона при U-образна горивната клетка

Последното се потвърждава и от цикличните VA-характеристики, където амплитудата на тока нараства с повишаване на температурата (Фигура 8). Същото се наблюдава и по отношение площите на цикличните VA-характеристики, които нарастват от 20 до 30 % с увеличаване на температурата. Друга съществена промяна е свързана с промяната на наклона на кривите, което е доказателство за по-големи амплитуди на тока с повишаване на температурата. Като сравнение биотичния вариант на горивната клетка (MFC-5 при 24°C, фигура 8), е с най-лоши електрохимични показатели в сравнение с останалите абиотични варианти при различните температури.

При направеното сравнение между биотичен (МГК с процес на МСР в анодната зона) и абиотичен вариант (Абиотична - сулфидна горивна клетка) на горивния елемент при температура от 24°C (фигура 9), се установява, че стойностите на електрохимичните параметри са значително занижени при наличие на биологичен процес в анолита. Максималната стойност на плътността на мощността (фигура 9) при абиотичния вариант (AFC) е 360 mW/m², докато при биотични условия (MFC) се достига до 204 mW/m², при помалки стойности на плътността на тока (65 mA/m² при МFC и 97 mA/m²).



Фигура 8. Циклична VA-характеристика на горивна клетка при абиотични (AFC) и биотични (MFC) условия в анодната зона на горивния елемент за различни температури

Тези резултати вероятно се дължат на променливия химичен състав на използваната като анолит хранителна среда, когато в нея присъстват сулфат редуциращи бактерии, увеличаване на вътрешното съпротивление на горивния елемент, натрупване на биомаса от различни групи микроорганизми както върху катйонобменната мебрана, така и върху повърхността на анода.



Фигура 9. Сравнение между поляризационните криви и криви на мощността при абиотична - сулфидна горивна клетка (AFC) и биотична-микробна горивна клетка (MFC) при 24°C.

3.1.1.2. Изследване влиянието на температурата върху ефективността на микробна горивна клетка тип сандвич.

При друга група изследвания, бяха направени подобни експерименти при различна температура, но с друга конструкция на микробната горивна клетка. За целта беше използвана конструкция тип "Сандвич", при която площа на графитните електроди в анодната и катодните зони беше приблизително с един порядък по-висока (при U-образната - 0,0022 m², при клетка тип "сандвич"- 0,022 m²). От друга страна обема на анолита респ. анодната камера при варианта на U-образната MFC, беше значително по-голям (около 400 dm³) в сравнение с обема при MFC тип "сандвич" (около 80 dm³), т.е. 5 пъти по-голям обем.

При този тип клетка експериментите са проведени отново при същите температури – 10°С, 24 °С, 32 °С, 40 °С, постигнати чрез темпериране във водна баня. В този случай се установява нарастване на напрежението на отворена верига (ОСV) от 675 до 739 mV. Както е показано на фигури 10 и 11, при клетка тип "сандвич" се получават по – добри резултати, със значително по – високи стойности на плътността на тока с повече от един порядък (45-60 mA/m², при MFC "сандвич" и 1-1.4 mA/m² при U-образна MFC). Същото може да се каже и по отношение на кривите на мощността където максималната плътност на мощноста е – 350-500 mW/m² при U-образна MFC и 17-22 W/m². По отношение влиянието но температурата, се наблюдава същата зависимост на подобряване на електрохимичните параметри при повишаване на температурата (Фигури 10 и 11).



Фигура 10. Криви на мощността при различни стойности на температурата при абиотични условия в анодната зона на горивната клетка тип "Сандвич".



Фигура 11. Поляризационни криви за различни стойности на температурата при абиотични условия в анодната зона на горивната клетка тип "Сандвич".

Изводи от експериментите за установяване влиянието на температурата върху електрохимичните параметри на МГК :

 при повишаване на температурата в МГК, нарастват и максималните стойности на мощността и напрежението на отворена верига – OCV.

 при абиотични условия на работа в катодната зона на сулфидната горивна клетка, се установяват значително по-високи стойности на електрохимичните параметри в сравнение с биотичния вариант.

 по-голямата площ на електродите и СЕМ-мембраната при МГК тип сандвич (в сравнение с U-образната МГК), води до значително по-високи стойности на мониторираните електрически параметри.

3.2. Изследване влиянието на pH в анолита, като параметър за мониторинг и контрол в микробната горивна клетка.

При тази серия от проведени опити е изследвано влиянието на pH върху ефективността на работа на МГК. Направени са два сходни експеримента – с U- образна МГК, и МГК тип "сандвич", като са тествани три варианта на pH, съответно 6,5; 7,5; 8,5.

3.2.1. Установяване влиянието на рН в анолита върху ефективността на микробната горивна клетка.

3.2.1.1. Установяване влиянието на pH в анолита върху електро-химичните параметри в U-образна микробната горивна клетка.

При тази серия от експерименти, основен акцент беше поставен върху установяване влиянието на pH, върху работата на микробната горивна клетка. Това влияние е дискутирано от различни изследователи (*Clauwaert* et al., 2008; *Rozendal, 2007 et al.*), като за целта е установено влиянието на стойността на pH в катодната зона на класическа микробна горивна клетка, където са третирани отпадъчни води с органични замърсители. При продължителна работа е наблюдавано алкализиране в катодната зона и увеличаване на разликата между стойностите на pH в анодната и катодните зони. Същия ефект на повишаване на pH се наблюдава и при процеса на микробна сулфатредукция в следствие отделяне в средата на хидроген карбонати (*Lloyd et all., 2004*). Последното води до увеличаване на загубите от свръх-потенциал между анода и катода (с около 59 mV за всяка единица на pH), което от своя страна води до намаляване на OCV (напрежението на отворена верига).

При това изследване биологичните процеси протичат в анодната зона (с биологичен процес на MCP), където ролята на медиатор се осъществява от H₂S. Високите концентрации на H₂S водят до подтискане на микрофлората и имат токсичен ефект и върху самите сулфатредуциращи бактерии. От друга страна при анодното окисление на H₂S в MFC, концентрацията му в анолита постоянно намалява. В предходни изследвания (*Angelov et al., 2012*), е доказана зависимостта на напрежението на отворена верига (OCV), от концентрацията на разтворения в средата H₂S (под формата на HS⁻). Като се има в предвид че, разтворимостта на H₂S е силно зависима от pH на средата около и под неутралния пункт (*Harper, 2005*), е ясно че pH е параметъра оказващ силно влияние върху работата на MГЕ (микробен горивен елемент) базиран на процеса на MCP.

При направен експеримент с три различни стойности на pH на анолита в МГЕ се установяват значителни отклонения между кривите на мощността и съответно при поляризационните криви (фигура 12).



Фигура 12. Поляризационни криви и криви на мощността при различни стойности на рН в U - образна микробна горивна клетка.

Съгласно представените резултати (фигура 12), се наблюдава значително снижение на плътността на мощността при намаляване на стойността на pH от 8,5 до 6,5, като снижението на максималната стойност достига до 22 %. Независимо че, напрежението на отворена верига (OCV) при трите варианта е с близки стойности, при натоварване на горивния елемент, при което са свалени поляризационните криви, се установява значително намаляване на стойностите на напрежението.



Фигура 13. Циклични VA-характеристики на U-образна микробна горивна клетка при различни стойности на pH (1 - pH=8.5, 2 - pH=7.5, 3 - pH=6.5).

Аналогични резултати са демонстрирани и при построяване на цикличните VAхарактеристики на микробния горивен елемент при различни стойности на pH (фигура 13). Наблюдава се промяна както във формата, така и в наклона на кривите, както и значително намаляване на площа на хистерезисния цикъл (варианти 1-3), като най - добри резултати по отношение електрохимичните характеристики на микробният горивен елемент са демонстрирани при pH =8,5.

За установяване поведението на горивния елемент при различни стойности на pH на средата е реализирана система за автоматично управление на този параметър съгласно използваната схема. Корекцията на pH е осъществявана в обема на сулфидогенния реактор чрез контролирано дозиране на 0.1N разтвор на HCI. Контрола на процеса е осъществяван посредством контролера NI USB-6009 управляван чрез виртуалната среда на LabView^R. За целите на изследването беше необходимо да се поддържат последователно три стойности на pH в контура на анодната зона на МГЕ и сулфидогенния биореактор. Съответно - pH=8,5; pH=7,5 и pH=6,5.



Фигура 14. Времева диаграма на OCV при различни регулирани стойности на pH (1 - pH=8,5; 2 - pH=7,5; 3 - pH=6,5).

Предварително беше установено, че системата достига до равновесие (т.е. постигат се оптималните експлоатационни параметри на МГЕ) за време от 32 до 36 час, от началото на зареждане на контура на анодната зона с модифицирана хранителна среда на Постгейт. През този период от време в системата корекция на рН не е извършвана. След установяване на равновесие в системата на приблизително 3 равни интервала от време е извършвана корекция на рН в средата на анолита. На фигура 14 е показана динамиката на параметъра ОСV в зависимост от управляемия параметър рН през интервалите 1, 2 и 3. Управлението на този параметър е осъществено едновременно с мониторинг на параметрите – ОСV, температура (постоянна по време на опита в диапазона 21 - 22 °C) и съдържание на разтворени вещества- TDS (7,02-7,56 g/l).

3.2.1.2. Изследване влиянието на рН върху ефективността на микробна горивна клетка тип "сандвич".

При друга група изследвания, бяха направени подобни експерименти при различни стойности на pH, но с микробната горивна клетка тип "Сандвич".

При този тип клетка експериментите са проведени отново при същите pH стойности, съответно pH=8,5; pH=7,5; pH=6,5, постигнати чрез коригиране с 0.1N разтвор на HCI в хранителната среда на Постгейт в анодната зона на микробната горивна клетка.



Фигура 15. Поляризационни криви при различни стойности на pH при микробна горивна клетка тип "сандвич"



Фигура 16. Криви на мощността при различни стойности на pH в микробна горивна клетка тип" сандвич"

От графиката (фигура 15) се установява, че има нарастване на напрежението на отворена верига (ОСV) от 585 до 749 mV при повишаване на pH от 5,5 до 8,5. Както е показано на фигури 15 и 16, като при сравнение с U-образна MFK, при клетка тип "Сандвич" се получават по – добри резултати, със значително по – високи стойности на плътността на тока 890-1050 mA/m², при MFC "сандвич" и 0,75-0,95 mA/m² при U образна MFC. Същото може да се каже и по отношение на кривите на мощността където максималната плътност на мощноста е – 290 - 585 mW/m² при MFC "сандвич" и 170 - 225 W/m² при U-образна MFC (фигури 49, 42 и 43). По отношение влиянието на рН, се наблюдава същата зависимост на подобряване на електрохимичните параметри при повишаване на pH от 6,5 до 8,5, което вероятно се дължи на намаляване концентрацията на HS⁻ при стойности на pH под 7,0.

3.2.1.3. Установяване влиянието на pH в анолита върху ефективността на U – образна абиотична горивна клетка

Аналогични експерименти бяха проведени и с U – образна абиотична горивна клетка (сулфидна горивна клетка), при различна стойност на pH на католита. Стойностите на основните технологични параметри са показани в таблица 7.

Таблица 7. Стойност на основните параметри в *U* – образна абиотична горивна клетка при различно pH в катодната зона.

pH	5,5	6,54	7,57	8,53		
Eh, mV	- 279	- 362	- 395	- 423		
TDS, g/l	10,78	10,22	8,70	9,71		
OCV, mV	630	710	760	840		
T~ 24ºC, SO₄~ 3g/l, H₂S~360 mg/l, pO₂ (в катодната зона)~6.8 mg/l						

Резултатите от поляризационните криви и кривите на мощността показват ясно влиянието на основните електрохимични параметри от pH на средата. Освен това и получените максимални стойности на плътностите на тока и мощността, са почти двойно повисоки при горивна клектка тип "сандвич", от абиотичния вариант на U-образната горивна клетка (фигури 17 и 18).



Фигура 17. Динамика на плътността на мощността при U-образна горивна клетка (абиотична), при изследване влиянието на pH



Фигура 18 . Спад на напрежението при U-образна горивна клетка (абиотична) при изследване влиянието на pH

Изводи от експериментите за установяване влиянието на pH върху електрохимичните параметри на MГК :

- Синтезирана е технологична схема на лабораторна инсталация позволяваща постоянен контрол и управление на базови за процеса технологични параметри - pH, T, TDS и OCV.

 Установено е влиянието на рН върху ефективността на работа на микробен горивен елемент, базиран на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция с приложение за третиране на отпадъчни води с високо съдържание на сулфати.

- Установена е ясна зависимост от стойността на pH в две конструкции на микробни горивни клетки по отношение OCV и максималните стойности на мощността и тока.

3.3. Изследвания за установяване влиянието на TDS, чрез промяна на концентрацията на сулфатите в анолита.

За изследване влиянието на електропроводимостта на анолита върху работата на MFC, са тествани четири варианта на анолитни разтвори. Като базов състав на анолита е използвана хранителна среда за сулфат редуциращи бактерии (таблица 1), в която концентрацията на SO4 е 3 g/l. За провеждане на изследванията при абиотични условия са приготвени работни анолитни разтвори, в които концентрацията на сероводорода (H₂S) беше еднаква – 500 mg/l (постигнато чрез добавяна на Na₂S във всеки анолит). За осигуряване на различни стойности на електропроводимостта беше варирана концентрацията на сулфатните йони, която се различаваше във всеки един от вариантите – вариант 1 (SO4 – 4,5 g/l), вариант 2 (SO4 - 3 g/l), вариант 3 (SO4 - 1,5 g/l), вариант 4 (SO4 – 0,5 g/l). Преди началото на експериментите, pH на всички варианти е привеждано до 7,5. Измерените стойности в анолита на Eh, SO4², електропроводимост (EC) и напрежение на отворена верига (OCV) са представени в таблица 8.

	Варианти на използвания анолит					
	1	2	3	4		
EC, mS/cm	10,13	7,82	5,20	3,67		
SO4 ²⁻ , g/l	4,5	3,0	1,5	0,5		
Eh, mV	-414	-376	-373	-342		
OCV, mV	752	710	685	620		
T, ⁰C	21-24					
рН	7,50 – 7,55					
H ₂ S. ma/l		4	85 - 505			

Таблица 8. Условия при различните варианти на анолита в U-образна микробна горивна клетка.



Фигура 19. Поляризационни криви при различни стойности на електропроводимост в анодната камера на MFC.



Фигура 20. Криви на мощността при различни стойности на електропроводимост в анодната камера на MFC.

При проведените изследвания се установява ясно изразена зависимост на повишаване на максималната стойност на плътността на мощността (с около 36,5 %) и плътността на тока при нарастване на

плътността на мощността (с около 36,5 %) и плътността на тока при нарастване на електропроводимостта (фигура 19 и 20).

Получения резултат, вероятно се дължи на намаляване на вътрешното съпротивление на горивния елемент.

Трябва да се има в предвид, че има съществена разлика в поведението на горивния елемент при абиотични и биотични условия в анодната зона, по отношение стойността на електропроводимостта. При абиотични условия - типични за т.нар. "сулфидни" горивни клетки, зависимостта от ЕС е ясно изразена (фигури 19 и 20). От друга страна при процеса на микробна сулфатредукция в анодната зона на МГК, протичат сложни биохимични трансформации на органичния субстрат и редукция на сулфатите до сероводород. Поради това, стойността на ЕС е динамична и трудно прогнозируема. Доказателство за това е показаната времедиаграма (Фигура 20А) на електропроводимостта, рН и напрежението на Uобразна МГК, с анолит- хранителна среда на Постгейт (при начално съдържание на сулфати от 3 g/l) в статичен режим (без добавяне на свежа хранителна среда). Диаграмата проследява динамиката на параметрите от момента на инокулиране със сулфат редуциращи бактерии в анодната камера, до пълната редукция на сулфатите в анолита до H₂S.



Фигура 20А. Времедиаграма на електропроводимост, pH и напрежение в U-образна микробна горивна клетка при статичен режим на работа.

Намаляването на стойността на електропроводимостта в анолита, вероятно се дължи както на консумацията на донора на електрони в хранителната среда, така и на редукцията на сулфати при процеса на МСР. При поставяне на товар на горивната клетка (от 300 Ω) започва и интензивен процес на окисление на генерирания H₂S (*Rodrigues & Leão, 2020*),

върху анодната повърхност на МГК до различни форми на сярата и основно до елементарна сяра (фигура 20А). Трябва да се има в предвид, че промяната на електропроводимостта е в зависимост от редица фактори- pH на анолита (която също се променя в диапазона 6,5 до 8,0), от процеса на МСР, от окислението на генерирания сероводород върху анода, температурата и т.н.

Изводи от експериментите за установяване влиянието на TDS върху електрохимичните параметри на МГК :

 Увеличаването на електропроводимостта на анолита в МГК, базирана на процеса на МСР, води до подобряване на ефективността и чрез установени по-високи стойности на максималната стойност на мощността и тока.

- С увеличаване на електроводимостта на горивния елемент, се намалява неговото вътрешно съпротивление, което води до подобряване на електрохимичните параметри.

 Концентрацията на сулфати оказва влияние върху електропроводимостта на анолита, но поради сложните биохимични трансформации на органичния субстрат и редукцията на сулфатите до сероводород (при процеса на МСР в анодната зона), електропроводимостта е силно променлива във времето.

3.4. Изследвания за установяване влиянието на концентрацията на разтворими сулфиди (H₂S) в анолита на U-образна абиотична горивна клетка

Един от сериозните технологични проблеми при управление на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция в микробни биореактори с фиксирана биомаса и входящо движение на потока е достигането на много високи стойности на продуцирания H₂S в средата, тъй като могат да достигнат стойности над 0,5g/dm³. Високите концентрации водят до подтискане на микрофлората и имат и токсичен ефект върху самите сулфатредуциращи бактерии (*Guo et al., 2019*). От друга страна при анодното окисление на H₂S до S⁰, в микробната горивна клетка, концентрацията на сяроводород в анолита постоянно намалява (*Rodrigues & Leão, 2020*).

При проведено лабораторно изследване за установяване влиянието на сероводорода като медиатор, върху продуктивността на микробната горивна клетка, са изследвани четири различни варианта (таблица 9) по отношение концентрацията на H₂S в анолита. За целта са тествани разтвори с четири различни концентрации на сероводород, в сулфидна горивна клетка при абиотични условия на работа. В таблица 9, са показани измерените стойности на -H₂S, pH, Eh, TDS и OCV в началото на експеримента.

Таблица 9. Стойност на основните параметри в U-образна абиотична горивна клетка при различни стойности на H₂S чрез добавяне на Na₂S в анолита.

Параметър	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4
H ₂ S, mg/I	250	312	360	437
Na ₂ S, mg/l	114	238	351	561
рН	7,45	7,52	7,53	7,57
Eh, mV	-320	-370	-405	-423
TDS, g/l	5,13	6,46	7,89	8,70
OCV, mV	705	721	744	779



Фигура 21. Поляризационни криви на U-образна горивна клетка, при изследване влиянието на концентрацията на H₂S в анолита.



Фигура 22. Криви на мощността при различни стойности на H₂S при U-образна горивна клетка, при изследване влиянието на концентрацията на H₂S в анолита.

Получените резултати, показват ясно изразено влияние на електрохимичните параметри от концентрацията на H₂S в анолита, като с увеличаване на концентрацията на разтворимия сулфид нараства както OCV, така и максималната стойност на плътността на мощността. Съответно при нарастване на концентрацията на H₂S от 250 до 437 mg/l, OCV се увеличава от 705 до 779 mV и максималната стойност на плътност на мощността от 115 до 297 mW/m² (табллица 9 и фигура 22).

Изводи от експериментите за установяване влиянието на концентрацията на H₂S върху електрохимичните параметри на MГК :

-Концентрацията на H₂S в анолита на МГК с процес на МСР , оказва съществено значение върху електрохимичните параметри на горивния елемент.

-С нарастване на съдържанието на H₂S в анолита, се увеличават стойностите на OCV и максималните стойности на тока и мощността на MГК.

3.5. Изследвания за установяване влиянието на концентрацията на разтворения кислород в катодната зона на МГК.

Влиянието на концентрацията на разтворения кислород в зоната на катода е изследвано от редица автори. Установено е, че той оказва значително влияние върху ефективността на МГК базирани на микробни процеси, както в катодната, така и в анодните им зони (*Rago et al., 2017* и *Wu et al., 2017*). При тази серия от изследвания е анализирано влиянието на степента на аерация в катодната зона на абиотична U-образна горивна клетка и микробна горивна клетка тип "Сандвич", като е направено сравнение между двата варианта.

Проведен е експеримент при четири различни стойности на разтворения кислород, като стойността варира от 5,4 mg/l до 8,8 mg/l в католита. Най-ниската стойност на разтворения кислород е получена при режим със свободен достъп на въздуха в катодната зона (open air mode - OAM, без аерация), а останалите стойности са получени при различен дебит на електрическа помпа за въздух (таблица 5 и 10). Трябва да се има в предвид, че аерирането е извършвано в буферен съд (обем 0,5 dm³) запълнен с 0,1 M разтвор на K₃[Fe(CN)₆] в 67 mM фосфатен буферен разтвор с pH 7,0. От този буферен съд с перисталтична помпа при дебит от 5 dm³/h, течната фаза е рециркулирана през катодната зона на U-образната MГК (с обем 0,3 dm³) и съответро през катодната зона на MГК тип "сандвич" (с обем 0,05 dm³).

pO ₂ , mg/l	5,4	6,5	8,1	8,8
(дебит въздух	(без аерация)	(0.5 l/min)	(1.0 l/min)	(1.5 l/min)
OCV, mV	655	682	736	757
рН (анод)	7,50			
SO ₄ ²⁻ , mg/l (анод)	3000			
H ₂ S, mg/I (анод)	360			
Температура, С ⁰			22	

Таблица 10. Стойност на основните параметри в катодната зона на микробна горивна клетка, при изследване влияниено кислорода.

Съгласно получените резултати от поляризационните криви и кривите на мощността (Фигури 23 - 26), максималната плътност на мощността при U-образната МГК нараства с увеличаване на концентрацията на кислорода (5,4 – 8,8 mg/l O₂) от 0,18 до 0,45 W/m² и от 0,21 до 0,68 W/m² при клетката тип "сандвич". Тези резултати, доказват значителното влияние на концентрацията на разтворения кислород в зоната на катода при работата на микробните горивните клетки. Това се потвърждава и от други изследванията в тази насока, където усилията са насочени към намиране на подходящи катализатори нанесени като нанослоеве върху катода (*Loukanov et al., 2019*). От друга страна отново се потвърждава и влиянието на площта на електродите, като при МГК "сандвич" (в сравнение U-образната), се получават значително по- високи стойности на ОСV, Р_{тах} и I_{тах}.



Фигура 23. Поляризационни криви на U-образна (абиотична) горивна клетка, при изследване влиянието на степента на аерация в катодната област.



Фигура 24. Криви на мощността при U-образна горивна клетка (абиотична), при изследване влиянието степента на аерация в катодната област.



Фигура 25. Поляризационни криви на микробна горивна клетка тип "Сандвич" (абиотични условия в анодната зона), при изследване влиянието на степента на аерация в катодната област.



Фигура 26. Криви на мощността на МГК тип "Сандвич" (абиотични условия в анодната зона), при изследване влиянието степента на аерация в катодната област.

Изводи от експериментите за установяване влиянието на разтворения кислород върху ел. хим. параметри на МГК :

- Влиянието на концентрацията на разтворения кислород в катодната камера на МГК е значително и води да повишаване на Р_{max} с над 70,2 % при МГК тип "сандвич" и с около 59,6 % при U-образна МГК.

- Максималната стойност на тока и OCV на горивната клетка също нарастват с увеличаване на кислородното съдържание. Съответно - I_{max} от 42% (при U-образна MГК), до 51,2 % (при МГК тип Сандвич).

3.6. Регресионен анализ на факторите, оказващи влияние върху ефективността на работа на МFC, базирана на процеса на МCP в зоната на анода.

Анализът на факторите оказващи влияние върху протичащите химични, електрохимични и биологични процеси в микробните горивни клетки е от съществено значение за оптимизиране на работата им и доказване на приложимостта на този тип горивни елементи в практиката.

Основна цел в настоящото изследване, е на база на предходните изледвания, да се направи анализ на избран набор от технологични фактори оказващи влияние върху работата на микробна горивна клетка, базирана на процеса на микробна сулфатредукция в анодната зона на горивния елемент.

За целта при условията на **планиран експеримент**, е изследвано влиянието на температурата, pH, концентрация на сулфати и H₂S в анодната зона и съдържание на кислород в катодната зона, върху напрежението на отворена верига (OCV, mV) и максималната стойност на плътността на мощността (P_{max}, mW/m²) на МГК.

Целта на поставения 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 (Не et al., 2016).

За целите на регресионния анализ беше планиран експеримент като стойностите на независимите параметри- T- 24°C; pH- 7,5; SO₄ - 3g/l; H₂S- 360 mg/l и pO₂- 6,8 mg/l, са поддържани относително постоянни, при независимата промяна на всеки един от тях. Едновременно с това са отчитани стойностите на зависимите параметри - OCV и P_{max}, които се явяват целевите функции при този многофакторен линеен регресионен анализ.

Избраните диапазони на изменение на независимите параметри съответстват на възможните им реални стойности, при работата на МГК базирана на процеса на МСР в анодната зона. Получените резултати за двете целеви функции - ОСV, Р_{тах} и избраните диапазони на вариране на независимите параметри са представени в Таблица 11. Измерените стойности на ОСV и Р_{тах} са усреднени, като са направени от 3 до 4 повторения.

pH- 7.5, SO ₄ - 3g/l, H ₂ S- 360 mg/l, pO ₂ - 5,4 mg/l									
T , °C (X ₁)	10	24	32	41					
OCV, mV (Y ₁)	650	708	758	785					
P _{max} , mW/m ² (Y ₂)	261	339	405	461					
	T- 24°C, SO4 -	3g/l, H ₂ S- 360 mg/l	, pO ₂ - 5,4 mg/l						
pH , (X ₂)	5.5	6.5	7.5	8.5					
OCV, mV (Y ₁)	620	690	749	782					
P _{max} , mW/m ² (Y ₂)	181	225	284	381					
	T- 24°C, pH- 7.5, H ₂ S- 360 mg/l, pO ₂ - 6.8 mg/l								
SO ₄ , g/l (X ₃)	0.5	1.5	3.0	4.5					
OCV, mV (Y ₁)	630	685	710	752					
P _{max} , mW/m ² (Y ₂)	210	279	341	412					
T- 24℃, pH- 7.5, SO₄ - 3g/l, pO₂- 5,4 mg/l									
H ₂ S, mg/I (X ₄)	250	312	360	437					
OCV, mV (Y ₁)	635	686	720	779					
P _{max} , mW/m ² (Y ₂)	181	245	310	392					
T- 24°C, pH- 7.5, SO ₄ - 3g/l, H ₂ S- 360 mg/l									
pO ₂ , mg/l (X ₅)	5,4	6,5	8,1	8,8					
OCV, mV (Y ₁)	655	682	736	790					
P _{max} , mW/m ² (Y ₂)	221	325	412	510					

Таблица 11. Получени данни за целевите функции OCV и *P*_{max} в лабораторната инсталация на MFC за целите на регресионния анализ.

Регресионният анализ е направен паралено с програмите- StatPlus^R и XLStat^R (Zar et al., 2007), като са получени сходни резултати. От различните възможни варианти за вида на резултантното регресионно уравнение е избрана многофакторна линейна регресия от вида:

$$Y_{1,2} = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_4 + f.X_5$$

Съответно приетите означения, са както следва: Y₁- OCV (mV), Y₂- P_{max} (mW), X₁ температура (°C), X₂- pH на анолита, X₃- концентрация на SO₄ в анолита (g/1), X₄концентрация на H₂S в анолита (mg/1), X₅- концентрация на O₂ в анолита (mg/1) Стойностите на получените основни регресионни показатели са представени в таблица 12.

	Y ₁ (OCV, mV)	Y ₂ (P _{max} , mW/m ²)
Коефициент на корелация- R	0,9121	0,9354
Коефициент на детерминация- R ²	0,8319	0,875
Коефициент на неопределеност	0.17	0.13
Стандартна грешка- S, %	26,27	39,14
Брой на наблюденията	20	20

Таблица 12. Стойностите на основните регресионни показатели.

Крайният вид на получените регресионни уравнения е следния:

$$Y_1 = -172,07 + 4,48.X_1 + 46,59.X_2 + 28,84.X_3 + 0,74.X_4 + 14,16.X_5$$

$$Y_2 = -1194,66 + 7,20.X_1 + 70,76.X_2 + 43,04.X_3 + 1,18.X_4 + 46,56.X_5$$

Получените резултати от регресионният анализ, потвърждават адекватността при избора на независимите променливи и очакваната им значимост по отношение избраните целеви функции (ОСV и Р_{max}). Стойността на коефициентите на корелация (R_{Y1}=0,91; R_{Y2}=0,93 – таблица 12) са в диапазона 0,9 – 1,0, което дава основание да се счита, че получените регресионни уравнения, дават функционални зависимости между зависимите и независимите променливи.

На база изчислените стойности на регресионните коефициенти, може да се каже, че факторите с най-голямо влияние върху стойността на OCV са pH на анолита и съдържанието на сулфати в него, като след него са концентрацията на кислород (в катодната зона), температурата и концентрацията на H₂S в анода. По отношение влиянието върху стойността на P_{max}, се установява, че влиянието на pH в анолита е най-голямо, следва разтворения кислород в католита (със съизмерима тежест), като останалите независими параметри се подреждат по същия по-горе споменат ред. Тези заключения се потвърждава и от други изследвания при които се установява влиянието на кислорода в католита, електропроводимостта на анолита, влиянието на pH и температурата (*Nikolova et al., 2013*). Трябва да се има в предвид, че за прецизно поддържане стойностите на независимите фактори, стойностите на OCV и Р_{max} са измерени при абиотични условия, и поради това влиянието на биомасата на електроактивните сулфат редуциращи бактерии и други метаболитно свързани микроорганизми не е взета под внимание.

Стойностите на коефициентите на детерминация - R^2 (83% за OCV и 87% за P_{max}), показващ какъв процент от промените в стойностите на целевата функция се дължат на избраните независимите фактори, което отново свидетелствува за силна зависимост между избраните независимите и зависими параметри. Получените регресионни уравнения, са в сила само в избраните диапазони на изменение на независимите фактори.

Изводи от направения линеен регресионен анализ на факторите оказващи влияние върху ефективността на работа на MFC:

- Получените резултати от проведените изследвания потвърждават, че върху ефективността на работа на MFC базирана на процеса на MCP в анодната зона, оказват влияние огромен набор от фактори. При направения многофакторен линеен регресионен анализ са получени модели, определящи влиянето на - температурата, pH, концентрация на сулфати и H₂S в анодната зона и съдържание на кислород в катодната зона върху стойностите на OCV и P_{max}.

3.7. Анализ на резултатите от работата на микробни горивни клетки интегрирани в инсталация на активна система за третиране на кисели руднични води.

Ефективността на работа на интегрираните в активната система (фигура 34) за третиране на минни отпадъчни води, микробни горивни клетки МГК-1 и МГК-2, зависи от комплекс от фактори – контактно време, химичен състав на постъпващите води, формиране на биофилм върху анодните повърхности и сепаратора в МГК. постъпване на сулфиди на тежки метали в МГК, температура, рециркулационни отношения на потоците и др. За реализация на тази задача е използвана схема на лабораторната инсталация съгласно фигура 4. При този експеримент, е изследвана възможността за интегриране на процесите на добив на електрическа енергия чрез МГК и пречистване на води от тежки метали в система за активно пречистване на минни отпадъчни води. За целта е конструирана лабораторна инсталация, в която се реализира процеса на МСР в сулфидогенен биореактор с имобилизирана биомаса (2), свързан в общ контур с MFC-1 с въздушен катод (3). В контура на сулфидогенния биореактор (2), потока е рециркулиран с перисталтична помпа (4) при дебит 2,0 dm³/h. Водите с висока концентрация на сероводород се подават в контактния реактор (7) към постъпващите моделни кисели руднични води (6), при което присъстващите тежки метали се утайват под формата на сулфиди в утаителя (8). След поставяне на товарно съпротивление между анода и катода на МГК-1 и МГК-2, започва окисление на микробно продуцирания H₂S до различни форми на сярата върху повърхността на анода в МГК и в анолита.

В инсталацията е интегрирана и втора МГК (идентична конструктивно с МГК-1)-МFC - 2(10), чиято роля се свежда до отстраняване на остатъчните концентрации на H₂S от водите на изхода на инсталацията. Точното дозиране на продуцирания сероводород в системата контактор-утаител, позволява ефективно утаяване на целеви метали под формата на неразтворими метални сулфиди. Друга съществена особеност на технологичната схема на тази лабораторна инсталация е наличието на рециркулационен поток от изхода на утаителя (8), към контура на сулфидогенния биореактор. Рециркулационния дебит, се постигна с перисталтична помпа (9) и беше 0,8 dm³/h при всички режими на работа. По този начин се целеше осигуряване на достатъчно високи стойности на концентрацията на сулфатите за процеса микробна сулфатредукция. Интегрирането на двете микробни горивни клетки в схемата води до консумиране на излишъка от сероводород, за сметка на генерираната електрическа енергия и пречистване на моделните води от сулфати $Zn^{\star 2}$ и $Cu^{\star 2}.$

В инсталацията са третирани моделни разтвори, съдържащи SO4²⁻ – 3 g/l, Cu – 20 mg/l, Zn – 50 mg/l с pH 5,0. В разтворът захранващ сулфидогенния реактор, като донор на електрони е използван лактат, при дебит 200 ml/24h, осигуляващ контактно време по отношение контура на CPБ- биореактора от 3 денонощия. Синтетичните минни отпадъчни води са подавани с два дебита - 430 и 650 ml/24h, осигуряващи различно контактно време през инсталацията. Микробните горивни клетки (MFC-1 и MFC-2), функционираха в 2 режима на работа – режим без натоварване и в режим на товар (при който, беше поставено външно товарно съпротивление от 300 Ω). Всеки работен режим е поддържан за период от 60 денонощия.

Данни за физикохимични и химични параметри в точките на опробване, са представени в таблици 13 и 14, при две контактни времена, без електрически външен товар на МГК в инсталацията.

Таблица 13. Основни параметри на водите в лабораторната инсталация с интегрирани микробни горивни клетки в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води при дебит на вход - 430 ml/24h, без товар на МГК (1 и 2).

		Изход от контура	Изход от
Параметър	Входящ	на сулфидогенен	лабораторната
	разтвор	биореактор	инсталация
pН	5,0	8,74 ÷ 8,83	8,41 ÷ 8,52
Eh, mV	-	-481 ÷ -497	-445 ÷ -453
SO ₄ ²⁻ , mg/l	3000	50 ÷ 64	131 ÷ 146
S ²⁻ , mg/l	-	498 ÷ 508	331 ÷ 363
Cu, mg/l	20	0,017 ÷ 0,018	0,013 ÷ 0,015
Zn, mg/l	50	0,036 ÷ 0,041	0,028 ÷ 0,040

Таблица 14. Основни параметри на водите в лабораторната инсталация с интегрирани микробни горивни клетки в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води при дебит на вход - 650 ml/24h, без товар на МГК (1 и 2).

		Изход от контура	Изход от
Параметър	Входящ	на сулфидогенен	лабораторната
	разтвор	биореактор	инсталация
pН	5,0	8,33÷ 8,53	8,17 ÷ 8,35
Eh, mV	-	-433 ÷ -488	-353 ÷ -440
SO ₄ ²⁻ , mg/l	3000	82 ÷ 95	203 ÷ 242
S ²⁻ , mg/l	-	398 ÷ 485	202 ÷ 295
Cu, mg/l	20	0,015 ÷ 0,017	0,012 ÷ 0,015
Zn, mg/l	50	0,038 ÷ 0,042	0,031 ÷ 0,041

Получените данни показват, че целевите замърсители – SO4, Zn⁺² и Cu⁺², ефективно се отстраняват и при двете контактни времена (съответно при дебит- 430 и 650 ml/24h). Концентрацията на генерирания сероводород в контура на сулфидогенния биореактор и на изхода на инсталацията достига високи стойности до 508 mg/l (таблици13 и 14), като след увеличаване на дебита (от 430 на 650 ml/d), концентрацията на сероводорода спада незначително в контура на биореактора и на изхода на инсталацията от 463 mg/l до 395 mg/l.

Таблица 15. Основни параметри на водите в лабораторната инсталация с интегрирани микробни горивни клетки в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води при дебит на вход – 430 ml/24h, с външен товар от 300 Ω на МГК(1 и 2).

	Входящ	Изход от контура на	Изход от
Параметър	разтвор	сулфидогенен	лабораторната
		биореактор	инсталация
pН	5,0	7,63 ÷ 8,12	8,01 ÷ 7,18
Eh, mV	-	-395 ÷ -454	-315 ÷ -356
SO ₄ ^{2–} , mg/l	3000	60 ÷ 95	165 ÷ 195
S²−, mg/l	-	430÷ 486	215 ÷ 296
Cu, mg/l	20	0,017 ÷ 0,038	0,013 ÷ 0,015
Zn, mg/l	50	0,024 ÷ 0,042	0,022 ÷ 0,034

Таблица 16. Основни параметри на водите в лабораторната инсталация с интегрирани МГК в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води при дебит на вход – 650 ml/24h, с външен товар от 300 Ω на МГК(1 и 2).

_	_	Изход от контура на	Изход от		
Параметър	Входящ	сулфидогенен	лабораторната		
	разтвор	биореактор	инсталация		
pН	5,0	7,51÷ 8,35	7.55 ÷ 8.05		
Eh, mV	-	-405 ÷ -435	-253 ÷ -340		
SO ₄ ^{2–} , mg/l	3000	96 ÷ 114	175 ÷ 291		
S²−, mg/l	-	344 ÷ 412	101 ÷ 284		
Cu, mg/l	20	0.016 ÷ 0,019	0.015 ÷ 0,019		
Zn, mg/l	50	0.045 ÷ 0,056	0.034 ÷ 0,048		

Резултатите от втория режим на работа на лабораторната инсталация - при натоварване на горивните клетки с външен електрически товар от 300 Ω , са показани в таблици 15 и 16. При този технологичен режим, се установява намаляване на концентрацията на сероводорода, както в контура на сулфидогенния биореактор, така и на изхода на инсталацията в сравнение с режима без товар. Това е доказателство за протичащите процеси на окисление на медиатора (H₂S) върху анодната повърхност. Отстраняването на замърсителите също протича ефективно и при двете контактни времена, но при дебит 650 ml/24h на захранващия моделен разтвор, концентрацията

на сулфати в някои случаи надвишава 200 mg/l. От друга страна и концентрацията на сероводорода на изхода на инсталацията е значителна, поради това, е необходимо изходящите води да бъдат допълнително третирани с цел отстраняване на остатъчния сероводород. Една от възможностите е да се увеличи интензивността на окисление на H₂S, чрез нарастване на анодния ток (посредством намаляване на електрическия товар) и/или добавяне на допълнителни МГК в системата.

В таблица 17 е показана промяната на основните технологични параметри, за период от 10 седмици работа на лабораторната инсталация, при входен дебит от 650 dm³/24h при режим на товар на МГК-и от 300Ω.

Седмица	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OCV, mV	588	464	607	602	472	636	453	628	626	488
pН	7.44	6.97	7.33	7.19	6.87	7.45	6.80	7.23	7.35	6.93
ORP, mV	-	-376	-330	-335	-367	-308	-355	-312	-340	-315
	327									
SO₄, mg/l	284	183	260	246	172	285	109	230	265	158
H₂S, mg/l	175	285	183	194	275	170	261	140	208	190

Таблица 17. Изменение на основните технологични параметри, при режим на товар на МГК-и, за период от 10 седмици и дебит на вход 650 dm³/24h.

Получените резултати, показват ясно изразена зависимост на OCV от концентрацията на H₂S, което е установено и при други изследвания (*Angelov et al., 2013; Dominguez-Benetto et al., 2018*). От друга страна, при по-високи стойности на H₂S, се установяват по-ниски стойности на сулфатите и обратно. Това вероятно се дължи, както на процесите на окисление на H₂S върху анодната повърхност, така и на промяната на стойността на рН в анолита.

Интерес представя и промяната на електрохимичните характеристики на микробните горивни клетки с въздушен катод, за сравнително дълъг период на работа на лабораторната инсталация от 70 денонощия (фигури 27 - 30). При продължителна работа на биологичните горивни клетки базирани на процеса на микробна сулфатредукция в анодната зона, се установява намаляване на максималните стойности на мощността от 45 до 18 mW/m², при натоварване на горивния елемент с външно съпротивление от 300 Ω и входен дебит от 650 dm³/24h.



Фигура 27. Поляризационни криви и криви на мощността при изследване на МГК интегрирани в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води на 10 ден, при дебит на вход 650 dm³/24h



Фигура 28. Поляризационни криви и криви на мощността при изследване на МГК интегрирани в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води на 25 ден, при дебит на вход 650 dm³/24h



Фигура 29. Поляризационна крива и крива на мощността при изследване на МГК интегрирани в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води на 50 ден, при дебит на вход 650 dm³/24h

Фигура 30. Поляризационна крива и крива на мощността при изследване на МГК интегрирани в "активна система" за третиране на минни отпадъчни води на 70 ден, при дебит на вход 650 dm³/24h

Тази тенденция се наблюдава основно за MFC 1, от лабораторната инсталация, където през целия период от 70 денонощия концентрацията на H₂S е с постоянно високи стойности в диапазона - 344 ÷ 412 mg/l. Влошаването на електрохимичните характеристики най-вероятно се дължи на натрупване с времето на елементарна сяра и биофилм върху анодната повърхност и CEM - мембраната. По отношение на MFC 2, не може да се отчете подобна тенденция за периода на работа на инсталацията, което най-вероятно се дължи на по-ниските стойности на анодния ток през горивния елемент и по-малките концентрации на H₂S в анолита (табл.16).

Изводи от изследванията при интегриране на МГК в инсталация за активно третиране на руднични отпадъчни води :

- При натоварване на горивния елемент с външно съпротивление концентрацията на генерирания сероводород намалява.
- Целевите замърсители се отстраняват при различните контактни времена.
- Необходимо е изходящите води да бъдат третирани допълнително като се намали електрическия товар или се добави нова МГК в системата.

Част - IV Изводи и заключения

- Конструирани са два типа микробни горивни клетки, позволяващи провеждане на планираните експерименти, базирани на процеса на микробна сулфатредукция в анодната зона. Изследванията са провеждани при абиотичнен вариянт на работа на клетката (U-образна микробна горивна клетка) и при биотичен вариянт на работа на клетката (U-образна микробна горивна клетка и клетка тип "Сандвич").
- 2. При повишаване на температурата от 10 до 40°С нараства и максималната плътност на мощността от 341 mW/m² до 511 mW/m², при U- образна микробна горивна клетка. Площите на цикличните VA характеристики нарастват с около 20 до 30 %. Направено е сравнение между биотичен и абиотичен вариант на горивния елемент при температура от 24°С и се установи, че стойностите на електрохимичните параметри са значително занижени при наличие на биологичен процес в анолита. Максималната стойност на плътността на мощността при абиотичения вариант е 360 mW/m², докато при биотични условия се достига до 204 mW/m², при по-малки стойности на плътноста на тока. Тези резултати вероятно се дължат на променливия химичен състав на използваната като анолит хранителна среда, когато в нея присъстват сулфат редуциращи бактерии, увеличаване на вътрешното съпротивление на горивния елемент с времето, натрупване на биомаса от различни групи микроорганизми както върху катйонобменната мебрана, така и върху повърхността на анода. По-голямата плош на електродите и СЕМ – мембраната при микробна горивна клетка тип "сандвич", в сравнение с U-образната микробна горивна клетка води до значителна по – високи стойности на мониторираните параметри.
- 3. При изследване влиянието на pH, се наблюдава зависимост на подобряване на електрохимичните параметри при повишаване на pH от 6,5 до 8,5, което вероятно се дължи на намаляване концентрацията на HS⁻ при стойности на pH под 7,0. Установява се зависимост на плътноста на мощността от стойноста на pH. При намаляване на pH от 8,5 до 6,5 снижението на максималната мощност намалява с до 22 %. Цикличните VA характеристики променят формата и наклона си и намаляват площта си. Най – добри резултати по отношение на електрохимичните характеристики са постигнати при pH=8,5

При сравнение на двете клетки – U- образна и тип "Сандвич" се получават по – добри резултати при клетката тип "сандвич", със значително по – високи стойности на плътността на тока 890 – 1050 mA/m² и 0,75 – 0,95 mA/m². Същото може да се каже и по отношение на кривите на мощността където максималната плътност на мощноста е – 290 - 585 mW/m² при микробната горивна клетка тип "сандвич" и 170 - 225 W/m² при U-образна MFC.

- 4. При проведени експерименти за влиянието на TDS се установява, че увеличението на електропроводимостта на анолита в микробната горивна клетка, базирана на процеса микробна сулфатредукция, води до подобряване на ефективността, поради по-високите стойности на максималната стойност на мощността и тока, което вероятно се дължи на намаляване на вътрешното съпротивление на горивния елемент. При абиотични условия, типични за "сулфидни" горивни клетки, зависимостта от EC е ясно изразена. Концентрацията на сулфати оказва влияние върху електропроводимостта, но поради протичането на сложни биохимични трансформации на органичният субстрат и редукция на сулфатите до сероводород при процеса на микробна сулфатредукция електропроводимостта е динамична и променлива величина във времето на работа на горивната клетка.
- 5. Концентрацията на сероводород в анолита на микробната горивна клетка оказва влияние върху стойностите на електрохимичните параметри на микробният горивен елемент. Увеличението на концентрацията му води до нарастване на OCV от 705 до 779 mV и увеличение на плътността на мощтността от 115 до 297 mV/m².
- 6. Влиянието на концентрацията на разтворен кислород в катодната област е изследвано в интервала от 5,4 до 8,8 mg/l. То е значително и с нарастването му се увеличава и плътността на мощността от 0,18 до 0,45 W/m² при U образната клетка и от 0,21 до 0,68 W/m² при клетката тип "сандвич". Максималната стойност на тока и ОСV на горивният елемент също нарастват с увеличаване на кислородното съдържание, като стойността на тока се увеличава с 42% при U- образната клетка и с 51,2 % при клетката тип "сандвич".
- 7. Резултатите, получени от многофакторният регресионен анализ потвърждават, че факторите с най-голяма тежест върху стойността на OCV, са pH на анолита и съдържанието на сулфати в него, като след това се нареждат концентрацията на кислород в катодната зона, температурата и концентрацията на H₂S в анодната зона. По отношение влиянието върху стойността на P_{max}, се установява, че влиянието на pH в анолита е най-голямо, следва разтворения кислород в католита (със съизмерима тежест), като останалите независими параметри се подреждат по същия горе споменат ред. За прецизно поддържане стойностите на независимите фактори, стойностите на ОСV и P_{max} са измерени при абиотични условия, и поради това влиянието на биомасата на електроактивните сулфат редуциращи бактерии и други метаболитно свързани микроорганизми не е взета под внимание.

8. Конструирана е отделна лабораторна инсталация с интегрирани микробни горивни клетки (MFC-1 и MFC-2) с въздушни катоди, функциониращи в два режима на работа – режим без натоварване и в режим на товар (от 300 Ω) с различен дебит и контактно време. Всеки работен режим е поддържан за период от 60 денонощия. Получените данни показват. че целевите замърсители – SO4, Zn+2 и Cu+2, ефективно се отстраняват и при двете контактни времена (съответно при дебит- 430 и 650 ml/24h). Концентрацията на генерирания сероводород достига високи стойности до 508 mg/l, като след увеличаване на дебита от 430 на 650 ml/d, концентрацията на сероводорода спада незначително от 463 mg/l до 395 mg/l. Има ясно изразена зависимост на OCV от концентрацията на H₂S. При по-високи стойности на H₂S, се установяват по-ниски стойности на сулфатите и обратно. Това вероятно се дължи, както на процесите на окисление на H₂S върху анодната повърхност, така и на промяната на стойността на рН в анолита. При продължителна работа на биологичните горивни клетки базирани на процеса на микробна сулфатредукция в анодната зона, се установява намаляване на максималните стойности на мощността от 45 до 18 mW/m², при натоварване на горивния елемент с външно съпротивление от 300 Ω и входен дебит от 650 dm³/24h.

V - НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Реализирани са три технологични схеми и са конструирани съответните лабораторни инсталации, позволяваща постоянен мониторинг на характеризиращите процеса, основни технологични параметри на микробни горивни клетки базирани в анодната зона на процеса на микробна сулфатредукция.

 Получени са нови данни за влиянието на различни технологични фактори- pH, температура, електропроводимост и концентрация на сероводород в анодната зона и концентрация на кислород в катодната зона за МГК базирана на процеса на микробна сулфатредукция.

 Синтезирани са 2 технологични схеми за контрол и управление на процеса на микробна сулфатредукция в контура на анодната зона на МГК по отношение параметрите pH и електропроводимост.

 Направено е сравнение между две различни конструкции микробни горивни клетки-"U-образна" и "Сандвич", по отношение факторите оказващи влияние върху ефективността им на работа.

5. Посредством планиран експеримент и регресионен анализ е получен аналитичен израз на многофакторно линейно регресионно уравнение, отчитащо влиянието на различните параметри - pH, температура, концентрация на сероводород в анодната зона и степен на аерация в катодната зона при две различни целеви функции - напрежение на отворената верига на горивния елемент (OCV) и максимална плътност на мощността на МГК. 6. Демонстрирано (в лабораторни условия) е приложение на МГК с процес на МСР в анодната секция, за пречистване на кисели руднични води в активна система за третиране на води, при което е постигнато ефикасно отстраняване на целевите замърсители при паралелен добив на електрическа енергия.

VI. Публикации по дисертационния труд

1. Angelov, Anatoliy; Bratkova, Svetlana; **Stefanova, Ani** and Nikolova, Katerina, (**2015**), 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.

2. Katerina Nikolova, Anatoliy Angelov, Svetlana Bratkova, **Ani Stefanova**, (2015), Impact of different types of separators on the efficiency of a dual-chambered MFC, Annual of the university of mining and geology "St. Ivan Rilski", Vol. 58, Part II, Mining and Mineral processing, 2015.

3. Ani Stefanova, Anatoliy Angelov, Svetlana Bratkova, Petya Genova, Katerina Nikolova, (2018), Influence of electrical conductivity and temperature in a microbial fuel cell for treatment of mining waste water, Annals of the "Constantin Brancusi" University of Targu Jiu, Engineering Series, No. 3/2018.

4. Anatoliy Angelov, **Ani Stefanova** and Katerina Nikolova, (**2019**), Regression analysis of factors affecting microbial fuel cell efficiency, Journal of Mining and Geological Sciences, Vol 62, Part II, Mining, Technology and Mineral processing, (2019) 115–118. ISSN: 2683-0027(online).

5. Rosen Ivanov, Ani Stefanova, Anatoliy Angelov, (2019), Treatment of water contamined by petroleum products throught constructed wetlands with integrated plant sediment microbial fuel cells, Journal of Mining and Geological Sciences, Vol 62, Part II, Mining, Technology and Mineral processing, (2019), 139–142. ISSN: 2683-0027(online).

 Katerina Nikolova Svetlana Bratkova, Anatoliy Angelov, Petia Genova, Rosen Ivanov, Ani Stefanova, (2020), Treatment of sulfates-rich solutions through ettringite precipitation with industrial reagents, Sustainable extraction and processing of raw materials journal, Vol 1, ISSN: 2738-1751(online).

SUMMARY

The aim of the present PhD thesis is the monitoring, control and analyses of basic technological parameters (temperature, pH, electrical conductivity, concentration of sulfides in the anolyte, concentration of dissolved oxygen in the cathodic area) of microbial fuel cells based on the process of microbial sulfate reduction in the anode in order to optimize their efficiency. Three types of microbial fuel cells are studied in the respective laboratory-scaled installations. After conducting the planned experiments, it is found that with the increase of temperature, pH and electrical conductivity, there is an improvement of the electrochemical parameters. They also improve when increasing the concentration of hydrogen sulfide in the anolyte and the concentration of dissolved oxygen in the cathodic area. A regression analysis of the factors influencing the MFC efficiency is performed. Based on the calculated regression coefficients, it is proved that the pH of the anolyte has the greatest influence on OCV and maximum power density values, and the concentration of hydrogen sulfide in the anodic chamber has the weakest impact. A new laboratory-scaled installation of an active system for treatment of acid mine drainages with integrated two microbial fuel cells, which operates in two modes, is constructed. It is found that the values of power increase in a mode with a higher flow-rate.

Topic: MONITORING AND MANAGEMENT OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS IN BIOLOGICAL FUEL CELLS Author: Ani Bogdanova Stefanova