

**Минно-геоложки университет**  
**“Св. Иван Рилски”**

**инж. Росен Валериев Иванов**

**ИНТЕГРИРАНЕ НА  
МИКРОБНИ ГОРИВНИ КЛЕТКИ  
В ПАСИВНИ СИСТЕМИ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ  
НА РУДНИЧНИ ВОДИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

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

**НАУЧНИ КОНСУЛТАНТИ:**

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

**РЕЦЕНЗЕНТИ:**

София, 2017

Дисертационният труд съдържа:

- 156 страници текст;
- 143 фигури;
- 35 таблици;
- 194 литературни източници.

Защитата на дисертацията ще се състои на ..... от ..... в зала ....., 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, етаж 3, стая 79.

Автор: инж. маг. Росен Валериев Иванов

Заглавие: ИНТЕГРИРАНЕ НА МИКРОБНИ ГОРИВНИ КЛЕТКИ В ПАСИВНИ СИСТЕМИ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕНА РУДНИЧНИ ВОДИ

Annotation:

The generation of acid mine drainages with high contents of heavy metals, radioactive elements, sulfates and other pollutants is one of the most urgent environmental problems, related to mining and ore-processing industries. The common technologies for mining wastewaters treatment need significant investments and electricity consumption. In recent years the interest in passive wastewater treatment systems has grown as a cheaper alternative technology.

The application of microbial fuel cells in wastewater treatment is still developing, as their efficiency continuously increases. Due to the increasing need for alternative and renewable energy sources, combined with an opportunity for wastewater treatment, the subject of this thesis is to study the possibilities of integrating microbial fuel cells into aerobic and anaerobic passive systems for mine drainages treatment. The development of such a technology would lead to a significant reduction in costs for mining wastewaters treatment in parallel with an energy production and an environmental quality improvement.

Тираж: 25 бр.

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

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

## I. УВОД

Минно-добивната и минно-преработвателната промишленост са от основните източници на замърсяване на околната среда. Един от най-сериозните проблеми, вследствие на тези дейности, е генерирането на кисели води с високо съдържание на тежки метали, радиоактивни елементи, сулфати и други замърсители. Ограничаване формирането и разпространението на кисели руднични води (КРВ) подпомага решаването на проблема, но трябва да се вземат мерки и за третиране на генерираните КРВ. Най-често прилаганите технологии за пречистване на руднични отпадъчни води изискват значителна консумация на електроенергия. Поради това новите технологии с ниска консумация на енергия и възможност за възстановяване на ценни ресурси от отпадъчни води са от изключително голям интерес.

Пасивните системи предлагат по-евтина алтернативна технология за пречистване на разнообразни по състав отпадъчни води, като изискват минимална човешка намеса. Те са конструирани така, че да оптимизират протичането на естествените биогеохимични процеси, свързани с отстраняването на замърсителите. Водната и почвена химия, както и съдържанието на кислород, определят дали процесите ще протичат в окислителни (аеробни) или редуционни (анаеробни) условия.

Микробната горивна клетка е технология за възобновяема енергия, която може да генерира такава от различни отпадъчни води. Възможностите за генериране на енергия от седиментни микробни горивни клетки са широко изследвани, но едва в последните години започват опитите за приложение на СМГК при пречистване на отпадъчни води. В повечето седиментни микробни горивни клетки, използвани за пречистване на отпадъчни води, вегетира водолюбива растителност, като по този начин се наподобяват условията в конструирани влажни зони. Растителните седиментни микробни горивни клетки (РСМГК) трансформират слънчевата енергия по екологично чист и ефективен начин, чрез интегриране на корените на живо растение в анодната област на седиментна микробна горивна клетка. В последните години част от изследванията върху СМГК са насочени към приложението на водорасли в тях, за подобряване тяхната ефективност.

В настоящата работа са разгледани възможностите за интегриране на микробни горивни клетки в пасивни системи за пречистване на руднични води. За целта са конструирани няколко вида МГК, включващи: микробни горивни клетки на базата на процеса дисимилативна микробна сулфат редукция, седиментни микробни горивни клетки, растителни седиментни микробни горивни. С помощта на конструирани лабораторни инсталации са изследвани различни технологични фактори, които оказват влияние върху пречиствателните процеси и ефективността на интегрираните микробни горивни клетки.

Приложението на микробни горивни клетки при пречистване на отпадъчни води тепърва се развива, като непрекъснато се повишава тяхната ефективност. Усъвършенстването на една такава технология би довела до значително намаляване разходите за пречистване на руднични води, паралелен добив на енергия и подобряване качеството на околната среда.

## II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящата дисертация е да се изследват възможностите за интегриране на биологични горивни клетки в анаеробни и аеробни пасивни системи за пречистване на руднични води и да се изследва влиянието на различни фактори, върху тяхната ефективност.

За постигане на целта е необходимо да се решат следните задачи:

1. Да се конструират микробни горивни клетки, подходящи за интегриране в анаеробни пасивни системи (анаеробни камери), в които доминира процесът микробна сулфат-редукция.
2. Да се анализира работата на микробни горивни клетки, базирани на процеса дисимилативна микробна-сулфат редукция (ДМСР) по отношение влиянието на контактното време и температурата върху скоростта на процеса ДМСР и електрохимичните параметри на микробните горивни клетки. Да се установи влиянието на съотношението ХПК:сулфати върху ефективността на микробна горивна клетка, базирана на процеса сулфат-редукция.
3. Да се установи влиянието на концентрацията на замърсителите в третираните води върху ефективността на микробна горивна клетка, базирана на процеса сулфат-редукция.
4. Да се установи влиянието на периода на експлоатация върху ефективността на различните компоненти в микробните горивни клетки, интегрирани в анаеробни камери за третиране на руднични отпадъчни води.
5. Да се конструират седиментни микробни горивни клетки (СМГК) и да се изследва влиянието на състава на субстрата върху ефективността на горивните елементи.
6. Да се конструират растителни седиментни микробни горивни клетки (РСМГК), подходящи за вегетация на водолюбива растителност.
7. Да се направи анализ на работата на различни варианти РСМГК по отношение на видовия състав на вегетиращата растителност и йонната сила на разтвора.
8. Да се изследва влиянието на различни анаеробни микробни процеси в анодната област върху ефективността на растителните седиментни микробни горивни клетки.
9. Да се установи влиянието на тежки метали върху работата на растителни седиментни микробни горивни клетки.

### III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

#### 3.1 Конструкция на микробни горивни клетки, интегрирани в анаеробни камери

Първата лабораторна инсталация се състои от три последователно свързани анаеробни камери. Камерите са с форма на паралелепипед с дължина 190 мм, ширина 150 мм и височина 5600 мм (фигура 1). Съдовете са запълнени със смес от 4,5 кг твърда органичен субстрат (говежда тор, сено и дървени стърготини в съотношение 4:1:1) и два килограма варовик (размер на частиците 5 – 10 мм). Водата постъпва в анаеробната камера чрез PVC тръба (диаметър 50 мм) достигайки дъното на контейнера. По този начин е осигурен възходящ поток на третираната вода и обемът на субстрата се използва оптимално. Изходящите води преминават през перфорирана PVC тръба (диаметър 50 мм) поставена на дълбочина 10 см в субстрата. Тази тръба представлява анодната камера на микробната горивна клетка. Катодната камера е цилиндър с обем 0.06 дм<sup>3</sup>, потопен в обема на анодната камера. Двете камери са разделени с 0.0007 м<sup>2</sup> катион-обменна мембрана (CMI – 7000S, Membrane International Inc.). Мембраната е третирана предварително, като е потопена в 5% разтвор на натриев хлорид при 40 °C за 24 часа, съгласно указанията на производителя. Като електроди са използвани въглеродни пръчки (TX185, Qingdao Tennry Carbon Co.,Ltd) с диаметър 8 мм и дължина 90 мм. Спецификация на въглеродните пръчки е представена в таблица 1. Геометричната площ на всеки от електродите е 0.0024 м<sup>2</sup>. Катодната камера е запълнена с 100 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] в 67 mM фосфатен буфер с рН 7.0.

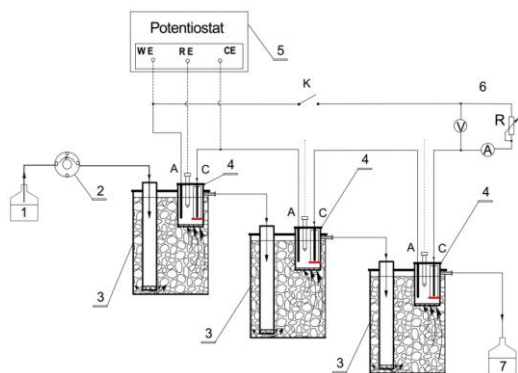
**Таблица 1.** Спецификация на въглеродните пръчки, използвани като електроди в микробните горивни клетки

| Модел | Плътност, g/cm <sup>3</sup> | Съпротивление, μΩm | Якост на натиск, МПа | Пепелно Съдържание, % | Зърнистост, mm | Чистота, % |
|-------|-----------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|----------------|------------|
| TX185 | 1.85                        | 7.0                | 36.0                 | 0.2                   | 0.045          | 99.5       |

Анаеробните камери са запълнени с разтвор съдържащ (в г/л) MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O - 3,85 и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0,74 и са инокулирани със смесени култури сулфат редуциращи бактерии. Инокулатът съдържа родове, принадлежали на видовете *Desulfotomaculum*, *Desulfovibrium*, *Desulfomicrobium* и *Desulfobacterium*. В продължение на един месец от култивирането при температура 20 – 22 °C се създаде стабилна микробна ценоза.

С цел адаптиране на микробната ценоза към конкретни замърсители и постигане на динамично равновесие в системата започна непрекъснато подаване

на води с pH 5.5, Cu – 60 mg/l ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2 g/l. ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )



**Фигура 1.** Схема на лабораторната инсталация на микробни горивни клетки, интегрирани в анаеробни камери.

1 – Разтвор на отпадъчни води; 2 – Перисталтична помпа; 3 – Анаеробна камера; 4 – Микробна горивна клетка; 5 – Потенциостат; 6 – Мултицет; 7 – Изходящи от анаеробните камери води; A – Анод; C – Катод; WE –

Работен електрод; RE – Сравнителен електрод (каломелов); CE – Противоелектрод; R – Съпротивление; K – Ключ.

### 3.2 Влияние на контактното време върху ефективността на микробни горивни клетки, базирани на процеса ДМСР, интегрирани в анаеробни камери

С цел адаптиране на микробната ценоза към конкретни замърсители и постигане на динамично равновесие в системата, непрекъснато са подавани води с pH 5.5, Cu – 60 mg/l ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2 g/l ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). След достигане на динамично равновесие в системата (два месеца след пускане на инсталацията) са измерени основни технологични параметри при различни контактни времена (4, 6 и 8 денонощия) в анаеробните камери за микробна сулфат-редукция.

### 3.3 Влияние на температурата върху ефективността на МГК, интегрирани в анаеробни пасивни системи за пречистване на руднични води

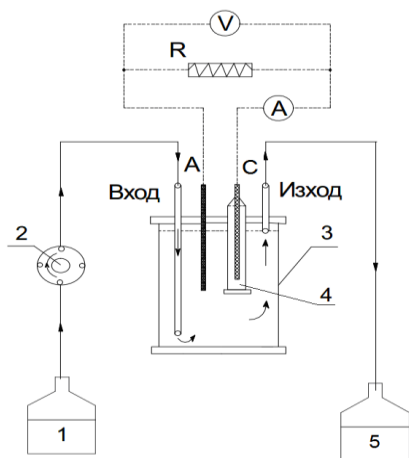
След 8 месеца работа на анаеробната пасивна система са осъществени изследвания върху влиянието на температурата върху процеса микробна сулфат-редукция. Изборът на период е свързан с факта, че бързо разградимите органични полимери са изчерпани, работата на системата е преминала в динамично равновесие и набогатяването на течната фаза с нискомолекулни органични съединения е на базата на трансформации на бавно разградими в анаеробни условия макромолекули. Изследванията са проведени при среднодневни температури 0, 8 и 20 °C.

### 3.4 Изследване съотношението ХПК:Сулфати върху ефективността на микробните горивни клетки, базирани на процеса микробна сулфат-редукция

За целите на изследването е използвана една от трите микробни горивни клетки. Горивният елемент е поставен в пластмасов съд с обем 1l, с осигурена възможност за работа в непрекъснат режим (Фигура 2).

С цел поддържане за продължителен период от време на съотношението на двата изследвани параметъра е направен извлек с обем 20l от субстрат, аналогичен на използвания за предходните експерименти. Полученият богат на органични вещества разтвор се характеризира със следните параметри: ХПК - 466,5 mg/l, перманганатна окисляемост - 206,4 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 3 mg/l,  $\text{NH}_4^+$  - 26,25 mg/l,  $\text{NO}_3^-$  - 5,21 mg/l,  $\text{PO}_4^{3-}$  - 3,16 mg/l, като pH на разтвора е 7.05. Така приготвения разтвор е

съхраняван в хладилник. В експеримента е изследвано влиянието на четири съотношения ХПК: $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,93, 0,47, 0,23 и 0,16, като към 5l от извлека са добавяни сулфати в концентрации 0,5, 1,0, 2,0 и 3,0 g/l. Сулфатите са внесени в разтвора под формата на  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Посредством перисталтична помпа всеки от подготвените разтвори е подаван към анодната област на микробната горивна клетка, като е поддържано контактно време 7 денонощия. В началото на всеки експеримент зоната за микробна сулфат-редукция е инокулирана с 50 ml смесена култура сулфат-редуциращи бактерии.

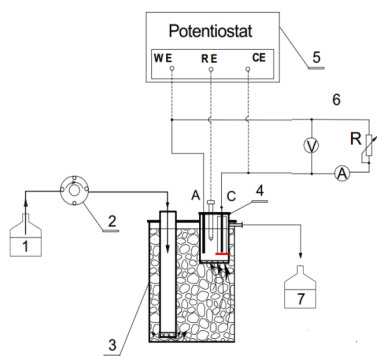


**Фигура 2.** Схема на лабораторната инсталация на горивен елемент за изследване на влиянието на съотношението ХПК:Сулфати

1 – Входящ разтвор; 2 – Перисталтична помпа; 3 – Анаеробна камера;  
4 – Микробна горивна клетка; 5 – Изходящи от анаеробните камери води; А – Анод; С – Катод; R – Съпротивление

### 3.5 Изследване влиянието на различни концентрации тежки метали при пасивно третиране на руднични води върху работата на интегрирани МГК-и

За постигане целите на експеримента са използвани четири синтетични разтвора на руднични води с химичен състав представен в таблица 2. Разтворите са подавани към една от анаеробните камери (Фигура 3) в непрекъснат режим на работа при поддържане на контактно време 6 денонощия.



**Фигура 3.** Схема на лабораторната инсталация за установяване влиянието на различни концентрации тежки метали върху работата на МГК

1 – Разтвор на отпадъчни води; 2 – Перисталтична помпа; 3 – Анаеробна камера; 4 – Микробна горивна клетка; 5 – Потенциостат; 6 – Мултицет; 7 – Изходящи от анаеробните камери води; А – Анод; С – Катод; WE – Работен електрод; RE – Сравнителен електрод (каломелов); CE – Противоелектрод R – Съпротивление

**Таблица 2.** Химичен състав на синтетичните разтвори на руднични води

| Параметър                                                                  | Синтетичен разтвор на руднични води |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------|------|------|
|                                                                            | №1                                  | №2   | №3   | №4   |
| pH                                                                         | 2,7                                 | 2,7  | 2,7  | 2,7  |
| Fe об., mg/l, FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                         | 9                                   | 85   | 170  | 350  |
| Zn, mg/l, ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                             | 5                                   | 10   | 20   | 40   |
| Cu, mg/l, CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O                             | 2,5                                 | 4    | 10   | 15   |
| Pb, mg/l, Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                             | 1,2                                 | 1,8  | 2,8  | 3,5  |
| Cd, mg/l, CdCl <sub>2</sub>                                                | 0,75                                | 1    | 1,5  | 2    |
| As, mg/l, K <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>                                 | 1,5                                 | 2    | 2,5  | 3    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/l, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 2000                                | 2000 | 2000 | 2000 |

След период от две седмици е направен химичен анализ на изходящите от анаеробната камера води и са свалени електрически параметри на интегрираната микробна горивна клетка.

### 3.6 Влияние на периода на експлоатация върху различни компоненти в МГК-и интегрирани в анаеробна камери за третиране на руднични отпадъчни води

След една година работа на инсталацията – юли 2015 г., са измерени основни електрически параметри на интегрираните горивни елементи. Направено е сравнение на поляризационни криви и циклични волт-амперни (VA) характеристики, преди и след почистване на анода и след смяна на катион-обменната мембрана.

### 3.7 Конструкция на седиментни микробни горивни клетки

Конструирани са общо пет седиментни микробни горивни клетки. СМГК се състои от пластмасов съд с обем 1000 см<sup>3</sup>. Запълнени са със субстрат с обем 800 см<sup>3</sup>. Разработени са пет варианта с различно съотношение на седимент от влажна зона и торф в субстрата. След поставяне на субстрата, клетките са запълнени с вода. На дъното на клетката е поставен електрод от неръждаема стомана AISI 304 (18% Cr, 10% Ni) с площ 0.0040м<sup>2</sup>. На повърхността във водния слой е разположен втори електрод от неръждаема стомана AISI 304 (18% Cr, 10% Ni) с площ 0.0030 м<sup>2</sup>.

#### Химичен състав на торфа

|                                        |                        |
|----------------------------------------|------------------------|
| N (NH <sub>4</sub> и NO <sub>3</sub> ) | 100 – 250 mg/l         |
| P (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )     | 120 – 300 mg/l         |
| Fe                                     | до 65 g/m <sup>3</sup> |
| Микроелементи                          | 50 g/m <sup>3</sup>    |
| pH                                     | 5.5 – 6.5              |
| Електропроводимост                     | 1 – 2 mS/cm            |

### 3.8 Влияние на субстрата върху ефективността на седиментни микробни горивни клетки

С цел избор на най-подходящ субстрат за растителните микробни горивни клетки, бяха конструирани пет седиментни микробни горивни клетки, запълнени с различни съотношения седимент:торф (Таблица 3). След запълване със субстрат и поддържане на постоянно ниво на водата в клетките, в продължение на месец беше следено напрежението при отворена верига. След стабилизиране на електрохимичните параметри, са свалени и сравнени поляризационни криви на петте варианта СМГК.

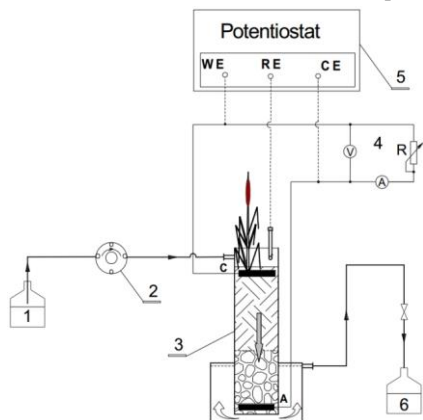
**Таблица 3.** Субстрат на изследваните седиментни микробни клетки

| Вариант   | Съотношение седимент:торф |
|-----------|---------------------------|
| Вариант 1 | Седимент                  |
| Вариант 2 | Седимент:Торф 3:1         |
| Вариант 3 | Седимент:Торф 1:1         |
| Вариант 4 | Седимент Торф 1:3         |
| Вариант 5 | Торф                      |

### 3.9 Конструкция на седиментни микробни горивни клетки с растителност и водорасли

Конструирани са общо пет РСМГК (фигура 4). Седиментната микробна горивна клетка се състои от цилиндрична основа с обем 3650 см<sup>3</sup>. Дъното на съда е покрито със слой чакъл с дебелина 7 см ( $\approx$  3 кг). Размерът на частиците е от 10

до 20 мм. В центъра на съда е поставена перфорирана в основата PVC тръба с диаметър 110 мм и височина 440 мм. В основата на тръбата е поставен електрод от неръждаема стомана AISI 304 (18% Cr, 10% Ni), с дължина 112 см и ширина 4 см. Електродът е навит на спирала, чиято площ е 364 см<sup>2</sup>. Електродът е покрит със слой чакъл с дебелина 7 см. Нагоре тръбата е запълнена със смес от седимент



и торф в съотношение 3:1. В три от седиментните микробни горивни клетки е засадена влаголюбива растителност, а една е инокулирана с микроводорасли. В контролата не е засадена растителност и не е осъществена инокулация с микроводорасли (Таблица 4). Съоръженията са запълнени с вода и в повърхностния слой на водата е поставен втори електрод, играещ ролята на катод. Катодът е изработен от неръждаема стомана AISI 304 (18% Cr, 10% Ni) с въглероднопокритие. Размерите на катода са: дължина 400 мм и

широчина 20 мм. Катодът също е навит спираловидно.

**Фигура 4.** Схема на лабораторната инсталация на растителна седиментна микробна горивна клетка

1 – Изходящ разтвор; 2 – Перисталтична помпа; 3 – Растителна седиментна микробна горивна клетка; 4 – Мултиметър; 5 – Потенциостат; 6 – Събирателен съд; A – Анод; C – Катод; WE – Работен електрод; RE – Сравнителен електрод (каломелов); CE – Противоелектрод; R – Съпротивление

**Таблица 4.** Вид вегетиращата растителност в различните варианти РСМГК-и

| Вариант | Растения                                                                    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1       | Остра острица ( <i>Carex acuta</i> )                                        |
| 2       | Двуредна острица ( <i>Carex disticha</i> )                                  |
| 3       | Теснолистен папур ( <i>Typha angustifolia</i> )                             |
| 4       | Водорасли (р. <i>Chlorella</i> , <i>Scenedesmus</i> и <i>Oscillatoria</i> ) |
| 5       | Контрола без растения и водорасли                                           |

### 3.10 Влияние на видовия състав в растителните седиментни микробни горивни клетки върху тяхната ефективност

След двумесечен период на вегетация са определени основни електрически параметри, pH, окислително-редукционен потенциал, електропроводимост,

перманганатна окисляемост и концентрация на биогенни елементи във водите (фосфати, нитрати и амониев азот). Сравнени са данни от поляризационни криви и циклични волт-амперни характеристики на петте варианта РСМГК.

### 3.11 Влияние на йонната сила на разтвора в растителните седиментни микробни горивни клетки върху тяхната ефективност

С цел изследване влиянието на йонната сила на разтвора към всички варианти на два етапа с повишаващи се концентрации са добавени биогенни елементи под формата на  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . За целта течната фаза от всяка седиментна клетка е изтеглена, към нея са добавени източниците на азот и фосфор в крайни концентрации, представени в таблица 5 и така модифицирания разтвор е върнат в съответната седиментна клетка.

**Таблица 5.** Крайни концентрации на биогенни елементи, добавени към течната фаза на седиментните клетки

| Форма на биогенен елемент | Етап I<br>Крайна концентрация в течната фаза, mg/l | Етап II<br>Крайна концентрация в течната фаза, mg/l |
|---------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\text{PO}_4^{3-}$        | 25                                                 | 50                                                  |
| $\text{NO}_3^-$           | 50                                                 | 100                                                 |
| $\text{NH}_4^+$           | 25                                                 | 50                                                  |

Пет денонощия след добавянето на биогенните елементи са измерени химичните параметри в повърхностната зона, получени са и са сравнени съответните поляризационни криви.

### 3.12 Влияние на различни микробни процеси в анодната област върху ефективността на растителна седиментна микробна горивна клетка

С цел установяване влиянието на различни микробни процеси върху ефективността на РСМГК, в анодната област са подавани разтвори с различен химичен състав (таблица 6). Всеки от разтворите е със състав, благоприятстващ протичането на определен микробен процес.

Всеки един от процесите е протичал в продължение на седем денонощия, след което са определяни основни електрическите параметри на горивния елемент, измененията във физичните и химичните показатели на анолита и числеността на основни физиологични групи микроорганизми. За контрола при сравнение на електрическите параметри на РСМГК е използван вариант, при който анодната зона е запълнена с вода.

**Таблица 6.** Състав на анолита за осъществяване на изследваните микробни процеси

| Процес              | Начален разтвор                                                                                                   |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 - Ферментация     | Глюкоза 0.4 g/l, Пептон 0.1 g/l, $K_2HPO_4$ 0.01 g/l, $Mg/SO_4$ 0.01 g/l, $NH_4Cl$ 0.02 g/l                       |
| 2 - Денитрификация  | $NO_3^-$ 1 g/l, Глюкоза 0.4 g/l, Пептон 0.1 g/l, $K_2HPO_4$ 0.01 g/l, $Mg/SO_4$ 0.01 g/l, $NH_4Cl$ 0.02 g/l       |
| 3 - Сулфат редукция | $SO_4^{2-}$ 1 g/l, Глюкоза 0.4 g/l, Пептон 0.1 g/l, $K_2HPO_4$ 0.01 g/l, $Mg/SO_4$ 0.01 g/l, $NH_4Cl$ 0.02 g/l    |
| 4 - Фериредукция    | $Fe(OH)_3^*$ - 1 g/l Глюкоза 0.4 g/l, Пептон 0.1 g/l, $K_2HPO_4$ 0.01 g/l, $Mg/SO_4$ 0.01 g/l, $NH_4Cl$ 0.02 g/l, |

\* $Fe(OH)_3$  е получен чрез взаимодействие на железен хлорид и натриев хидроксид, след което получената утайка е промита с дестилирана вода.

### 3.13 Изследване влиянието на тежки метали върху работата на растителни седиментни микробни горивни клетки

С цел изследване влиянието на тежки метали към всички варианти растителни седиментни микробни горивни клетки (с различни видове водна растителност и контролата) на четири етапа са добавяни желязо и манган под формата на  $FeSO_4$  и  $MnSO_4$  (Таблица 7). Двата замърсителя са подбрани въз основа на тяхното биогеохимично поведение и възможностите за утаяване в окислителни условия под формата на хидроксиди и оксиди. За целта течната фаза от катодната област на всяка седиментна клетка е изтеглена, към нея са добавени тежки метали в концентрации, представени в таблица 8 и така модифицирания разтвор е върнат в съответната седиментна клетка.

**Таблица 7.** Начални концентрации на тежки метали в течната фаза на седиментните клетки.

| Тежък метал | Етап I<br>Концентрация<br>в катодната<br>област, mg/l | Етап II<br>Концентрация<br>в катодната<br>област, mg/l | Етап III<br>Концентрация<br>в катодната<br>област, mg/l | Етап IV<br>Концентрация<br>в катодната<br>област, mg/l |
|-------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Fe          | 100                                                   | 200                                                    | 100                                                     | 200                                                    |
| Mn          | -                                                     | -                                                      | 20                                                      | 40                                                     |

Етапите на експеримента са с различна продължителност, като отделните етапи приключват при достигане на концентрация на желязо и манган под 0,05 mg/l в поне две от клетките.

### 3.2 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 и амониеви йони. За определяне на количеството на разтворена органична материя са използвани титриметричен метод - перманганатна окисляемост и ХПК.

#### 3.2.1. Химични анализи на водни проби:

- Количествено определяне на сулфати – със SPEKOL 11 при дължини на вълната 420 nm, чрез използване на BaCl<sub>2</sub> за спектрофотометрично измерване на мътността на пробата в резултат на получена бяла утайка от BaSO<sub>4</sub>;
- Количествено определяне на H<sub>2</sub>S – 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;
- Количествено определяне на амониеви йони - спектрофотометрично със SPEKOL 11 при дължина на вълната 420 nm по метода на Неслер;
- Количествено определяне на Фосфати – спектрофотометрично със SPEKOL 11 при дължина на вълната 590 nm с използване на реактиви хидразин сулфат и молибдат.
- Химичен потребен кислород (ХПК) –фотометрично чрез Spectroquant на Merck;
- Концентрация на тежки метали – ICP-AES спектроскопия – метод EPA 6010C.

#### 3.2.2. Електрохимични анализи

- Определяне на pH – потенциометрично чрез HANNA instruments HI 9021 microprocessor pH meter;
- Определяне на Eh, mV - потенциометрично чрез HANNA instruments HI 9032;
- Определяне на EC, mS – чрез WTW LF 90
- Електрическите параметри на горивните клетки 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 - ACM 3, свързан с компютър; за измерванията е използван сравнителен електрод – Каломелов електрод на фирмата "HANNA" Модел HI 1144В. Цикличните волт-амперни диаграми са получени при скорост на сканиране 0,1 mV/s.

### 3.2.3. 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.

Видът на използваната хранителна среда и условията на култивиране за определяне на различни групи микроорганизми са представени в таблица 8.

**Таблица 8.** Хранителни среди за определяне на различните групи микроорганизми

| Физиологични групи микроорганизми                                        | Хранителна среда                 | Режим на култивиране |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| Общ брой аероби хетеротрофи                                              | МПБ                              | 37 °C, 48 h          |
| Общ брой анаероби хетеротрофи                                            | МПБ + течен парафин              | 37 °C, 48 h          |
| Ферментиращи ВХ, с отделяне на газ                                       | МПБ + 1% глюкоза + течен парафин | 37 °C, 5 дни         |
| Целулозоразграждащи бактерии                                             | Хадчинсън                        | 30 °C, 5 дни         |
| Сулфат-редуциращи бактерии                                               | Пфенинг                          | 30 °C, 7 дни         |
| Денитрифициращи бактерии                                                 | Гилтей                           | 30 °C, 7 дни         |
| Fe <sup>3+</sup> - редуциращи бактерии                                   | Бромфилд А                       | 30 °C, 7 дни         |
| Fe <sup>2+</sup> - окисляващи бактерии, рН 7,0                           | Улф                              | 30 °C, 7 дни         |
| Безцветни серни бактерии                                                 | Боргард                          | 30 °C, 10 дни        |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -окисляващи бактерии, рН 7,0 | Старки                           | 30 °C, 10 дни        |
| Нитрифициращи бактерии                                                   | Саратчандра                      | 30 °C, 10 дни        |
| Fe <sup>2+</sup> -окисляващи бактерии, рН 2,5                            | Силверман-Лундгрен               | 30 °C, 14 дни        |
| S <sup>0</sup> -окисляващи бактерии, рН 2,5                              | Ваксман                          | 30 °C, 14 дни        |

#### IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

**4.1. Анализ на работата на микробни горивни клетки, базирани на процеса на ДМСР, интегрирани в анаеробни влажни зона за третиране на руднични отпадъчни води.**

**4.1.1. Влияние на контактното време върху ефективността на микробни горивни клетки, базирани на процеса ДМСР, интегрирани в анаеробни камери**

Месец след запълването на камерите със субстрат и инокулация със смесена култура сулфат-редуциращи бактерии и метаболитно свързани групи микроорганизми бе направен микробиологичен анализ на течната фаза в анаеробните камери. Данните са представени в таблица 9.

**Таблица 9.** Състав на микрофлората в течната фаза на анаеробните камери

| Физиологични групи микроорганизми         | Анаеробна камера 1 | Анаеробна камера 2 | Анаеробна камера 3 |
|-------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Общ брой аероби хетеротрофи               | $10^4 - 10^5$      | $10^4 - 10^6$      | $10^5 - 10^6$      |
| Общ брой анаероби хетеротрофи             | $10^5 - 10^6$      | $10^4 - 10^6$      | $10^5 - 10^7$      |
| Ферментиращи ВХ, с отделяне на газ        | $10^2 - 10^3$      | $10^2 - 10^4$      | $10^3 - 10^4$      |
| Целулозоразграждащи бактерии              | $10^2 - 10^3$      | $10^2 - 10^4$      | $10^3 - 10^4$      |
| Сулфат-редуциращи бактерии                | $10^6 - 10^8$      | $10^5 - 10^7$      | $10^6 - 10^8$      |
| Денитрифициращи бактерии                  | $10^5 - 10^6$      | $10^4 - 10^5$      | $10^5 - 10^7$      |
| $Fe^{3+}$ - редуциращи бактерии           | $10^3 - 10^5$      | $10^3 - 10^5$      | $10^4 - 10^6$      |
| $Fe^{2+}$ - окисляващи бактерии, рН 7,0   | $10^2 - 10^4$      | $10^1 - 10^4$      | $10^2 - 10^3$      |
| Безцветни серни бактерии                  | $10^4 - 10^5$      | $10^4 - 10^5$      | $10^4 - 10^6$      |
| $S_2O_3^{2-}$ окисляващи бактерии, рН 7,0 | $10^5 - 10^6$      | $10^5 - 10^7$      | $10^5 - 10^7$      |
| Нитрифициращи бактерии                    | $10^1 - 10^3$      | $10^2 - 10^4$      | $10^2 - 10^3$      |
| $Fe^{2+}$ -окисляващи бактерии, рН 2,5    | $10^1 - 10^2$      | $10^1 - 10^2$      | $<10^1$            |
| $S^0$ -окисляващи бактерии, рН 2,5        | $10^0 - 10^1$      | $10^1$             | $<10^1$            |

След достигане на динамично равновесие в системата (два месеца след пускане на инсталацията) при контактното време 6 денонощия са измерени основни технологични параметри в анаеробните камери за микробна сулфат-редукция (Таблица 10).

Представените в таблица 10 данни показват, че чрез микробно генериране на сероводород водите напълно се пречистват от мед още в първата анаеробна камера. Скоростта на процеса микробна сулфат-редукция в нея е  $190.5 \pm 12 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d.}$  Сероводородът е в излишък и в изходящите води се установява сероводород в концентрации  $129 \pm 23 \text{ mg/l}$ . Тъй като сероводородът е медиатор, при процеса на генериране на електроенергия сероводородът се окислява до елементарна сяра, която се отлага върху повърхността на анода. Измереното напрежение при отворена верига в микробната горивна клетка в анаеробна камера 1 в този начален период на работа на инсталацията е  $531 \pm 35 \text{ mV}$ . От таблицата се вижда също така, че вследствие на бикарбонатните йони, генерирани от сулфат-редуциращите бактерии рН се повишава от 5,5 на 7,47.

**Таблица 10.** Основни параметри на изходящите от камерите води при поддържане на контактно време 6 d и температура 22 °C

| Съоръжение   | рН         | Мед, mg/l | Сулфати, mg/l | ХПК, mg/l | H <sub>2</sub> S, mg/l | Напрежение, mV |
|--------------|------------|-----------|---------------|-----------|------------------------|----------------|
| Разтвор      | 5,5±0,03   | 60±3      | 2000±15       | -         | -                      | -              |
| Ан. камера 1 | 7,47 ±0,05 | 0         | 857±276       | 1150±20   | 167±24                 | 634 ±50        |
| Ан. камера 2 | 7,53 ±0,04 | 0         | 283±152       | 1164±25   | 125±19                 | 641±40         |
| Ан. камера 3 | 7,49 ±0,06 | 0         | 20±12         | 1172±20   | 45±21                  | 647±30         |

Изчислената скорост на микробна сулфат-редукция в анаеробна камера 2 е  $85.7 \pm 9 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d.}$ , а тази в анаеробна камера 3 е  $43.8 \pm 8 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d.}$  Намалването на скоростта на процеса се дължи на по-ниските концентрации сулфати, подавани на входа на всяка следваща каскадно разположена камера. Количествата на сероводорода във водите са достатъчни, за осигуряване на потенциал във втора и трета МГК, съответно  $641 \pm 40$  и  $647 \pm 30 \text{ mV}$ .

В този начален момент от работа на инсталацията (два месеца след зареждане) се измериха високи стойности на ХПК в течната фаза и на трите анаеробни камери (над  $1150 \text{ mg/l}$ ), като се установи тенденция за повишаване при всяка следваща камера (таблица 10). Този резултат е свързан с протичането на разнообразни реакции на хидролиза на бързо разградимите високомолекулни органични полимери, така и на ферментации на получените захари и аминокиселини.

Следващият етап от работата включваше изследване на промяната на контактно време върху скоростта на процеса сулфат-редукция, отстраняването на мед от водите и генерираното напрежение. Данни за изследваните параметри при намаляване на контактното време на четири денонощия са представени в таблица 11.

Промяната в технологичния режим се отрази на всички изследвани параметри. рН на изходящите от камерите води бе в диапазона 7.59 – 7.73, стойности по-ниски от получените при контактно време 6 денонощия, което най-вероятно се дължи на добавяните към водите по-ниски концентрации генерирани бикарбонатни йони от различни микробни процеси. Скоростта на микробна сулфат-редукция бе съответно 232.5, 127.5 и 99.5  $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{l.d}$  за 1, 2 и 3 анаеробни

камери. Най-високи концентрации сероводород  $129 \pm 23$  mg/l са измерени в изходящите води на анаеробна камера 1, но вероятно поради наличието на високи концентрации органични вещества и формиране на електроактивен биофилм върху повърхността на анода напрежението при отворена верига и при трите микробни горивни клетки бе високо, в диапазона 467 - 599 mV. При намаляване на контактното време не се установи повлияване на ефективността на пречистване на водите от мед (таблица 11).

**Таблица 11.** Основни параметри на изходящите от камерите води при поддържане на контактното време 4 d и температура 22 °C

| Съоръжение   | pH        | Мед, mg/l | Сулфати, mg/l | ХПК, mg/l | H <sub>2</sub> S, mg/l | Напрежение, mV |
|--------------|-----------|-----------|---------------|-----------|------------------------|----------------|
| Разтвор      | 5,5±0,03  | 60±3      | 2000±15       | -         | -                      | -              |
| Ан. камера 1 | 7,43±0,03 | 0         | 1070±152      | 980±35    | 129±23                 | 531 ±35        |
| Ан. камера 2 | 7,44±0,05 | 0         | 560±114       | 995±25    | 71±19                  | 556±43         |
| Ан. камера 3 | 7,45±0,04 | 0         | 162±45        | 1010±30   | 38±14                  | 498±31         |

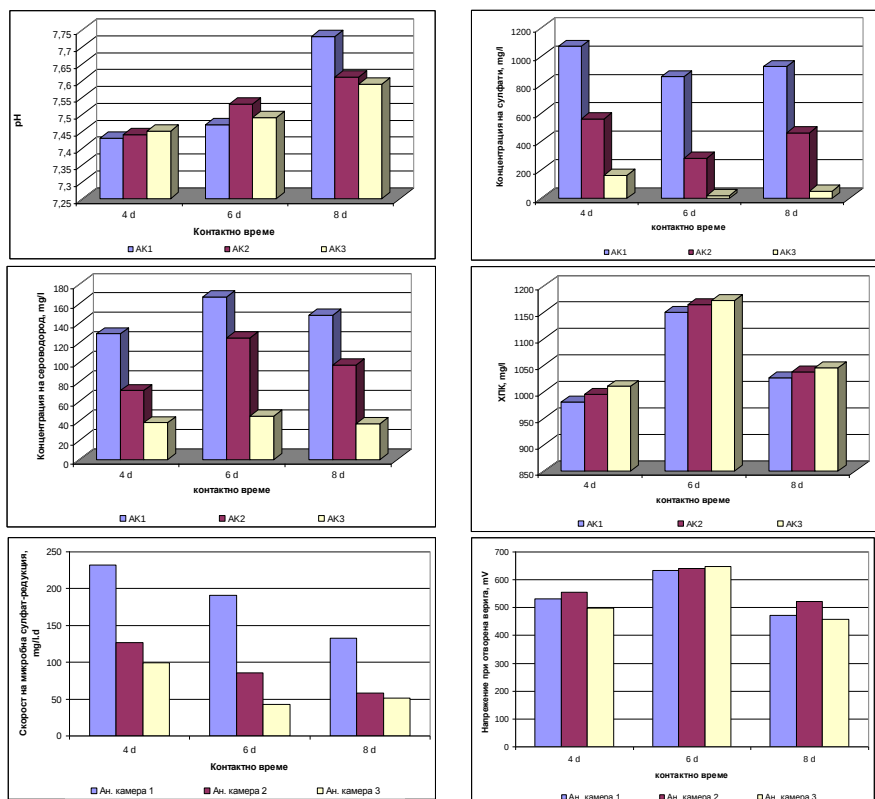
Увеличаването на контактното време на 8 денонощия (таблица 12) доведе до повишаване на стойностите на pH на изходящите от камерите води. При този технологичен режим в сравнение с контактното време 4 d се увеличи концентрацията на разтворената органична материя, за което може да се съди по по-високите стойности на ХПК. Измерените концентрации обаче, бях значително по-ниски от тези, установени при контактното време 6 денонощия. Установи се също така повишаване на концентрацията на сулфатите в изходящите от камерите води. Измененията в ХПК и концентрацията на сулфатите се дължат на продължителната работа на анаеробната пасивна система (4 месеца след пускане на инсталацията). Скоростта на процеса сулфат-редукция за трите анаеробни камери бе съответно 133.9, 58.3 и 51.4 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l.d. Изследваният замърсител – мед отново напълно се утаяваше под формата на сулфид още в анаеробна камера 1 и не бе установен в изходящите от нея води.

**Таблица 12.** Основни параметри на изходящите от камерите води при поддържане на контактното време 8 d и температура 22 °C

| Съоръжение   | pH         | Мед, mg/l | Сулфати, mg/l | ХПК, mg/l | H <sub>2</sub> S, mg/l | Напрежение, mV |
|--------------|------------|-----------|---------------|-----------|------------------------|----------------|
| Разтвор      | 5,5±0,03   | 60±3      | 2000±15       | -         | -                      | -              |
| Ан. камера 1 | 7,73 ±0,05 | 0         | 929±132       | 1026±23   | 148±29                 | 472 ±29        |
| Ан. камера 2 | 7,61 ±0,04 | 0         | 462±124       | 1037±17   | 97±23                  | 523±27         |
| Ан. камера 3 | 7,59 ±0,04 | 0         | 51±36         | 1045±21   | 37±18                  | 457±30         |

Данни, относно динамиката на pH, концентрацията на сулфати, сероводород, ХПК на изходящите води, скорост на сулфат-редукция и напрежение при отворена

верига на МГК, интегрирани в каскадно свързаните анаеробни камери са представени и на фигура 5.



**Фигура 5.** Динамика на основни химични и електрически параметри на пасивната система

От получените резултати се вижда, че върху ефективността на горивните елементи оказват влияние цял комплекс фактори, зависещи до голяма степен както от контактното време, така и от продължителността на работа на анаеробната пасивна система. Основните изводи, получени от този експеримент са следните:

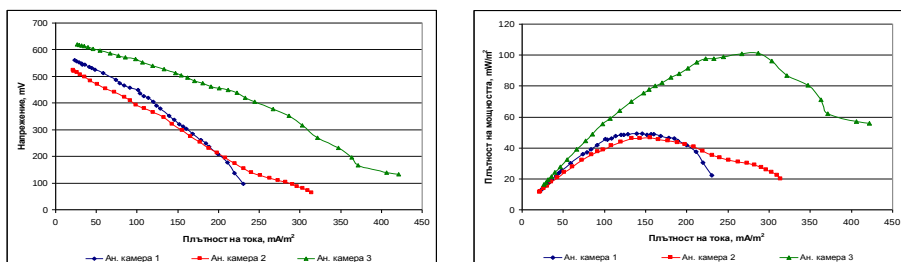
- Най-високи стойности на напрежение при отворена верига са измерени в началото на експеримента, когато водите съдържат високи концентрации нискомолекулни органични вещества, продуцирани в средата вследствие на хидролизата на бързо-разградимите органични полимери;
- Концентрацията на микробно продуцирания сероводород влияе върху напрежението при отворена верига, но освен процеса сулфат-редукция голяма

роля в генерирането на напрежение имат и други протичащи в създадените условия анаеробни микробни процеси;

- Тъй като във времето върху анода се формира микробен биофилм и се отлага пасивиращ слой елементарна сяра се очаква ефективността на горивния елемент да намалява във времето. Вероятно микробен биофилм се формира и върху повърхността на катион-обменната мембрана, като по този начин се намалява нейната пропускливост;

- За да се определи коректно влиянието на контактното време върху работата на МГК в системи за пасивно третиране на води е необходимо да се направи експеримент с предварително получен разтвор от биологично разградима отпадъчна органична материя и внесени сулфати с точно определена концентрация, като при промяна на режима да се подменя и самия горивен елемент, като се спазват първоначалните конструктивни особености.

От представената по-долу фигура 6 се вижда, че в през първите месеци от работата на анаеробната пасивна система с най-добри показатели се характеризира микробна горивна клетка 3, следвана от МГК 1 и накрая МГК 2. В МГК 3 е установена максимална плътност на мощността  $101,1 \text{ mW/m}^2$  при плътност на тока  $267,1 \text{ mA/m}^2$ , получени при приложено съпротивление  $90 \Omega$ .



**Фигура 6.** Сравнение на напрежението и плътност на мощността на МГК-и в трите анаеробни камери

Разликите в електрическите параметри на горивните елементи се дължат основно на особеностите на химичния състав на водите, обтичащи анода. Установените по-ниски остатъчни концентрации на сероводород в изходящите води на анаеробна камера 3 вероятно са свързани с по-интензивни процеси на окисление на сероводорода до елементарна сяра на повърхността на анода в МГК 3. Също така, там бяха измерени и най-високи стойности на ХПК.

#### 4.1.2 Влияние на температурата върху ефективността на МГК, интегрирани в анаеробни пасивни системи за пречистване на руднични води

След 8 месеца работа на анаеробната пасивна система са осъществени изследвания върху влиянието на температурата върху процеса микробна сулфат-редукция. Изборът на период е свързан с факта, че бързо разградимите органични полимери са изчерпани, работата на системата е преминала в динамично

равновесие и набогатяването на течната фаза с нискомолекулни органични съединения е на базата на трансформации на бавно разградими в анаеробни условия макромолекули. Данните са представени в таблица 13 и на фигури 7.

От таблицата се вижда, че дори при среднодневна температура 0 °C протичат микробни процеси с участието на психрофилни микроорганизми, което позволява повишаване на рН на водите от 5,5 до рН в диапазона 7.6 – 7.7.

**Таблица 13.** Влияние на температурата върху процеса сулфат-редукция

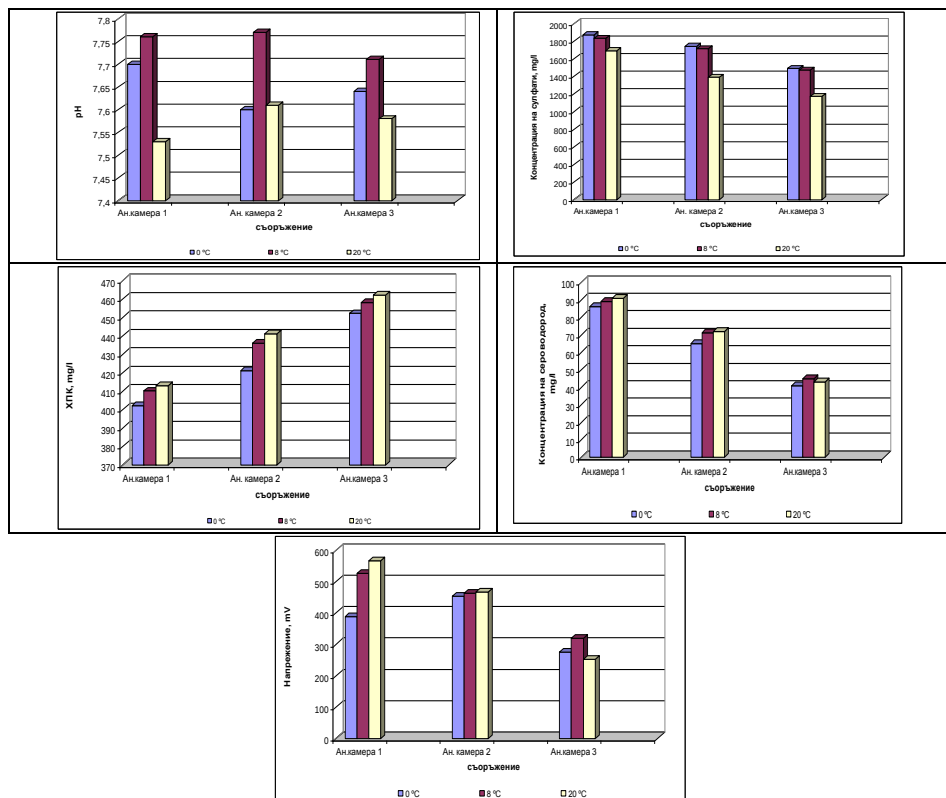
| Температура, °C | Съоръжение   | рН         | Сульфати, mg/l | ХПК, mg/l | H <sub>2</sub> S, mg/l | Напрежение, mV |
|-----------------|--------------|------------|----------------|-----------|------------------------|----------------|
| 0               | Ан. камера 1 | 7,70 ±0,02 | 1870±40        | 402±15    | 40±4                   | 388±10         |
|                 | Ан. камера 2 | 7,60 ±0,06 | 1740±15        | 421±25    | 39±20                  | 452±28         |
|                 | Ан. камера 3 | 7,64 ±0,06 | 1490±50        | 452±15    | 64±11                  | 276±8          |
| 8               | Ан. камера 1 | 7,76 ±0,04 | 1830±80        | 410±5     | 52±8                   | 525±14         |
|                 | Ан. камера 2 | 7,77 ±0,01 | 1710±20        | 436±15    | 41±12                  | 462±10         |
|                 | Ан. камера 3 | 7,71 ±0,01 | 1470±15        | 458±20    | 68±14                  | 319±15         |
| 20              | Ан. камера 1 | 7,53 ±0,03 | 1690±21        | 413±15    | 91±9                   | 566±11         |
|                 | Ан. камера 2 | 7,61 ±0,04 | 1390±18        | 441±25    | 83±13                  | 466±26         |
|                 | Ан. камера 3 | 7,58 ±0,03 | 1170±32        | 462±10    | 72±11                  | 252±23         |

По-ниските концентрации на разтворени органични съединения във водите (ХПК в диапазона 410 – 462 mg/l при трите изследвани температури) в сравнение с първите месеци на работа на инсталацията бяха предпоставка до значително понижаване на скоростта на процеса сулфат-редукция.

При среднодневна температура 0 °C скоростта на процеса в трите анаеробни камери бе в диапазона 16.3 – 28 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l.d, като най-висока скорост бе измерена в анаеробна камера 3. Слабо повишаване на скоростта на сулфат-редукция се отчете при температура 8 °C – 21.3 – 31 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l.d. При температура 20 °C бе изчислена скорост на процеса в диапазона 27.5 – 38.8 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l.d.

Установи се, че при ниски температури концентрацията на микробно генерирания сероводород е значително по-ниска в изходящите води от анаеробни камери 1 и 2, в сравнение с тази на водите от камера 3. При температура 20 °C бе наблюдавана обратната закономерност. Подобни резултати са получени в началото на пускане на инсталацията при температура 22 °C, което предполага по-значителни емисии сероводород на изхода на инсталацията при повишени температури.

Напрежението при отворена верига за трите интегрирани микробни горивни клетки при различните температури е представено на фигура 7. От фигурата се вижда, че след достигане на системата в динамично равновесие (поддържане на ХПК в диапазона 400 – 470 mg/l) с едно изключение (МГК 3 при температура 20 °C) при повишаване на температурата са измерени по-високи напрежения.



**Фигура 7.** Влияние на температурата върху различни параметри на пасивната система

Температурата е фактор, оказващ голямо влияние върху активността на микрофлората обитаваща анаеробните камери, а от там на два ключови параметъра, свързани с ефективността на микробните горивни клетки – (1) поддържането на високи стойности на ХПК, отразяващи присъствието на нискомолекулни органични вещества, източници на въглерод и енергия за разнообразни микроорганизми, получени вследствие хидролизата на високомолекулните полимери и (2) концентрацията на сероводород, явяващ се медиатор в горивния елемент и продукт на процеса сулфат-редукция.

#### 4.1.3 Изследване съотношението ХПК:Сулфати върху ефективността на микробните горивни клетки, базирани на процеса микробна сулфат-редукция

Данни за различни измерени показатели в началото и на седмия ден от експеримента са представени в таблици 14 и 15

**Таблица 14.** Изменение на рН, окислително-редукционния потенциал и електропроводимостта в началото и края на експеримента

| Съотношение<br>ХПК:SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | рН    |       | Eh, mV |       | ЕС, mS |       |
|--------------------------------------------------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Време на опробване                               | 1 ден | 7 ден | 1 ден  | 7 ден | 1 ден  | 7 ден |
| 0,93                                             | 7.04  | 7.25  | 47     | -136  | 2.85   | 2.02  |
| 0,47                                             | 7.05  | 7.37  | 35     | -153  | 3.28   | 2.43  |
| 0,23                                             | 7.08  | 7.62  | 23     | -225  | 3.61   | 2.17  |
| 0,16                                             | 7.09  | 7.56  | 21     | -197  | 3.73   | 2.97  |

От таблицата се вижда, че при направените четири експеримента рН на третираните разтвори се повишава вследствие протичането на доминиращия процес – дисимилативна микробна сулфат-редукция, като най-висока стойност (7.62) бе измерена при съотношение на ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.23. При това съотношение бе измерен най-ниския окислително-редукционен потенциал (-225 mV). При всички проведени експерименти поради редукцията на сулфатите до сероводород се отчете понижаване на електропроводимостта, като отново най-голяма разлика в стойността на параметъра на разтворите преди и след третиране бе наблюдавана при съотношение ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.23.

Данните от таблица 15 кореспондират с представените по-горе измервания. С най-висока скорост - 0,163 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l.d процесът сулфат-редукция протича при съотношение ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.23. От получените резултати се вижда, че началната концентрация от 2 g/l сулфати е оптимална за микробния процес, осъществяван в условия, типични за анаеробните камери за пречистване на руднични води. Това се потвърждава и от измерените най-високи концентрации сероводород (169,32 mg/l) в изходящите води от анодната област на горивния елемент при съотношение ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.23.

При този експеримент бе отчетена и най-ниска стойност на ХПК на третирания разтвор, като ХПК на входящите води намалява от 466,5 mg/l на 181,5 mg/l. Данните за перманганатната окисляемост (таблица 15) кореспондират с резултатите, получени за ХПК.

С малко по-ниска скорост (0,131 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l.d) процесът сулфат-редукция протича при съотношение ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.16, при което началната концентрация на сулфатите е 3,0 g/l. ХПК при този експеримент спада от 466,5 mg/l на 188,4 mg/l, а концентрацията на сероводород в изходящите от горивния елемент води е по-ниска - 129,11 mg/l.

**Таблица 15.** Стойности на измерваните параметри на изхода от анодната област в края на експеримента

| Съотношение<br>ХПК:SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | ХПК<br>mg/l | ПО<br>mg/l | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>mg/l | H <sub>2</sub> S<br>mg/l | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>mg/l | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>mg/l | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup><br>mg/l |
|--------------------------------------------------|-------------|------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 0,93                                             | 222,4       | 126,4      | 67,27                                 | 41,11                    | 49,35                                | 4,12                                 | 3,36                                  |
| 0,47                                             | 194,3       | 110,4      | 460,13                                | 77,3                     | 50,09                                | 3,18                                 | 3,75                                  |
| 0,23                                             | 181,5       | 102,7      | 861,32                                | 169,32                   | 53,83                                | 2,76                                 | 4,03                                  |
| 0,16                                             | 188,4       | 107,3      | 2080,04                               | 129,11                   | 55,32                                | 3,93                                 | 4,11                                  |

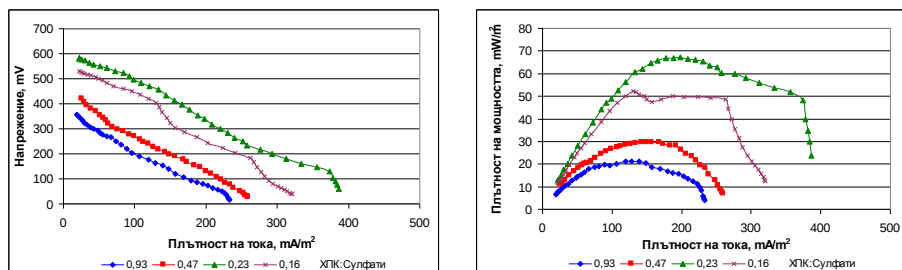
При другите две изследвани съотношения на ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,47 и 0,93) скоростта на сулфат-редукция бе много по-ниска, съответно 0,077 и 0,062 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l.d. Стойностите на ХПК и перманганатната окисляемост на изходящите води от анодната област при тези експерименти са по-високи в сравнение с резултатите, получени при използване на разтвори със съотношение ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,23 и 0,16. Концентрацията на сероводорода в третираните води също бе значително по-ниска (41,11 и 77,3 mg/l).

При всички направени експерименти се установи повишаване на концентрацията на амониевия азот от 26,25 mg/l до стойности в диапазона 49,35 – 55,32 mg/l. Генерирането на амониев азот е следствие на протичане на амонификация на съдържащите се протеини в използвания извлек. Този процес, както и микробната сулфат-редукция е от значение за повишаване на рН на разтворите в анодната област на горивната клетка.

От получените резултати може да бъде направен извода, че при осъществяване на процеса микробна сулфат-редукция в съоръжения за пасивно третиране на руднични води важни фактори, оказващи влияние върху неговата скорост са, както концентрацията на сулфатите във водите, така и съотношението на донорите на електрони и крайния акцептор. Тъй като в анаеробните камери се използва твърд отпадъчен органичен материал в първите два-три месеца ХПК се характеризира с високи стойности (над 1000 mg/l) поради хидролизата на лесно разградимите биологични полимери. След продължителна работа на камерите стойностите на ХПК спадат значително и се поддържат в диапазона 400 – 470 mg/l. Този фактор, както и концентрацията на сулфатите в третираните руднични води трябва да се има предвид при оразмеряване на съоръженията за анаеробно пречистване, с цел осигуряване на необходимото контактно време за ефективно отстраняване на тежките метали под формата на неразтворими метални сулфиди.

На фигура 8 са представени данни от измерените електрически параметри на микробната горивна клетка при различните съотношения ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Максимални стойности на напрежение, плътност на тока и плътност на мощността са установени при съотношение ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,23. Напрежението при отворена верига при този експеримент е 583 mV. Максимална плътност на мощността – 67,2 mW/m<sup>2</sup> е установена при приложено съпротивление 200 Ω. Максималната достигната плътност на тока е 386,49 mA/m<sup>2</sup>. Разликите в електрическите параметри на горивния елемент при различните съотношения ХПК:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> се дължат основно на особеностите на химичния състав на водите, обтичащи анода. Установените по-ниски остатъчни концентрации на сероводород при съотношения

на  $\text{ХПК}:\text{SO}_4^{2-}$  0,93 и 0,47 влияят негативно върху ефективността на микробната горивна клетка, вследствие на което при тези съотношения са измерени най-ниски електрически параметри.



**Фигура 8.** Напрежение и плътност на мощността при различно съотношение ХПК:сулфати в третираните разтвори

От проведеното изследване може да се направи извода, че ефективността на микробната горивна клетка се влияе от множество фактори, но от ключово значение е генерирания сероводород, играещ ролята на медиатор. От друга страна, генерирането на по-голямо количество сероводород пряко зависи от оптималното съотношение  $\text{ХПК}:\text{SO}_4^{2-}$ .

#### 4.1.4 Изследване влиянието на различни концентрации тежки метали при пасивно третиране на руднични води върху работата на интегрирани МГК-и

Два месеца след започване на подаване на всеки един от разтворите са измерени химичните параметри на изходящите от анаеробната камера води. Данни за изследваните параметри са представени в таблици 16 и 17.

**Таблица 16.** Основни химични параметри на синтетичен разтвор на руднични води №1 и №2 преди и след третиране

| Параметър                            | Преди третиране №1 | След третиране №1 | Преди третиране №2 | След третиране №2 |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| pH                                   | 2,63 - 2,85        | 7,09 - 7,36       | 2,58 - 2,81        | 6,99 - 7,12       |
| Fe <sub>об.</sub> , mg/l             | 8 - 9              | 0,05 - 0,07       | 84 - 88            | 0,09 - 0,12       |
| Fe <sup>2+</sup> , mg/l              | 0                  | 0,03 - 0,04       | 0                  | 0,06 - 0,09       |
| Zn, mg/l                             | 4,7 - 5,5          | <0,004 - 0,02     | 9,7 - 10,5         | <0,004 - 0,04     |
| Cu, mg/l                             | 1,88 - 2,77        | <0,004            | 4,08 - 4,23        | <0,004            |
| Pb, mg/l                             | 0,98 - 1,49        | <0,04             | 1,67 - 2,07        | <0,04             |
| Cd, mg/l                             | 0,63 - 0,95        | <0,004            | 1,03 - 1,10        | <0,004            |
| As, mg/l                             | 0,97 - 1,74        | <0,05             | 1,68 - 1,96        | <0,05             |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/l | 2 020 - 2 050      | 1 050 - 1 110     | 2 020 - 2 050      | 1 045 - 1 055     |
| H <sub>2</sub> S, mg/l               | 0                  | 129-143           | 0                  | 78-94             |

**Таблица 17.** Основни химични параметри на синтетичен разтвор на руднични води №3 и №4 преди и след третиране

| Параметър                            | Преди третиране №3 | След третиране №3 | Преди третиране №4 | След третиране №4 |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| pH                                   | 2,67 - 2,77        | 6,85 – 6,97       | 2,64 - 2,88        | 6,79 – 6,86       |
| Fe <sub>ог</sub> , mg/l              | 164 - 172          | 0,3 - 0,57        | 348 - 352          | 0,5 - 0,86        |
| Fe <sup>2+</sup> , mg/l              | 0                  | 0,04 – 0,1        | 0                  | 0,07 – 0,6        |
| Zn, mg/l                             | 19,5 - 20,3        | <0,004 - 0,06     | 40,7 - 40,9        | <0,004 - 0,07     |
| Cu, mg/l                             | 9,88 - 10,77       | <0,004            | 14,65 - 15,71      | <0,004            |
| Pb, mg/l                             | 2,76 - 2,89        | <0,04             | 3,36 - 3,59        | <0,04             |
| Cd, mg/l                             | 1,43 - 1,65        | <0,004            | 1,93 - 2,05        | <0,004            |
| As, mg/l                             | 2,43 - 2,74        | <0,05             | 2,97 - 3,04        | <0,05             |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/l | 2 020 – 2 050      | 975 - 1 025       | 2 020 – 2 050      | 980 - 1 055       |
| H <sub>2</sub> S, mg/l               | 0                  | 4 – 8,5           | 0                  | 0 - 2             |

От таблиците се вижда, че при всички варианти синтетични разтвори се наблюдава повишаване на pH, което се дължи, както на собствения буфериращ капацитет на използвания твърд субстрат в анаеробната камера, така и на протичането на микробна сулфат-редукция, свързано с продуцирането на HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Стойностите на pH на изходящите води са около неутралния пункт, като се наблюдава тенденция на плавно снижаване (от 7,36 до 6,79) с повишаване концентрацията на тежки метали.

В резултат на микробно генериране сероводород част от тежките метали и арсена преципитират под формата на неразтворими сулфиди. Излишък на сероводород в течната фаза е отчитан при третираните разтвори № 1 и 2, които съдържат по-ниски концентрации тежки метали. Сероводород е установен в много ниски концентрации в изходящите от анаеробната камера води, при третирането на разтвори № 3 и 4 поради наличието на високи концентрации тежки метали в тях, а от там и пълната консумация на редуциращия агент.

От направените химични анализи на изходящите от анаеробната камера води се установява почти пълното отстраняване на желязото от различните варианти. С увеличаване концентрацията на елемента в началните разтвори се наблюдава плавно покачване (от 0,06 до 1,6 mg/l) на феройоните в изходящите от анаеробната камера води.

Основните механизми, участващи в преципитирането на тривалентното желязо в аноксичните алкални генератори са два:

- редукция на Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> с участието на желязо-редуциращи хетеротрофни бактерии и преципитация във вид на слабо разтворимия FeS посредством продуцирания сероводород от сулфат-редуциращите бактерии;
- хидролиза и утаяване на тривалентното желязо под формата на Fe(OH)<sub>3</sub> при стойности на pH>3.

Точният дял на горепосочените механизми в почистването на желязото от третираните води може да бъде изяснен след на последователна екстракционна процедура за определяне на формите под които са задържани замърсителите в използвания субстрат.

Данните от химичните анализи на изходящите от анаеробната камера води показаха ефикасно отстраняване на йоните на медта и цинка и при четирите варианта синтетични разтвори на руднични води. В течение на целия експеримент концентрациите на медта в изходящите води бяха под границата на откриваемост ( $<0,004 \text{ mg/l}$ ) на използвания метод за количествено отчитане (ICP).

Ефективно от третираните води се отстраняваше и цинка, като в болшинството от случаите концентрацията на този тежък метал бе ( $<0,004 \text{ mg/l}$ ). С увеличаване на концентрацията на тежките метали (таблици 16 и 17) в изходящите води от камерата се установи цинк в концентрации  $0,04 - 0,07 \text{ mg/l}$ , т.е. под СГС на СКОС за повърхностни води.

Анализът на получените резултати за концентрациите на оловото и кадмия в изходящите води показва, че ключов фактор в очистването на двата токсични елемента отново е дисимилативната микробна сулфат-редукция. Ефективността на отстраняване на гореспоменатите замърсители от третираните четири варианта синтетични разтвори на руднични води третираните води бе 100%.

С висока ефективност се отстраняваше и арсена при всички варианти на синтетични разтвори на руднични води в анаеробната камера. Концентрациите на токсичния елемент в изходящите води е под границата на откриваемост ( $0,05 \text{ mg/l}$ ) на използвания метод за количествено отчитане.

Много е вероятно при навлизането на арсенатните йони в редукционни условия, типични за анаеробни камери, голяма част от петвалентния арсен да претърпи редукция до тривалентна форма в резултат на дейността на сулфат-редуциращите бактерии, представители на които могат да осъществяват арсенатно дишане. Точна представа за този процес би могла да се получи при използването на подходящ метод за определяне на формите на арсена, но за целите на настоящата дисертация такъв анализ не бе необходим.

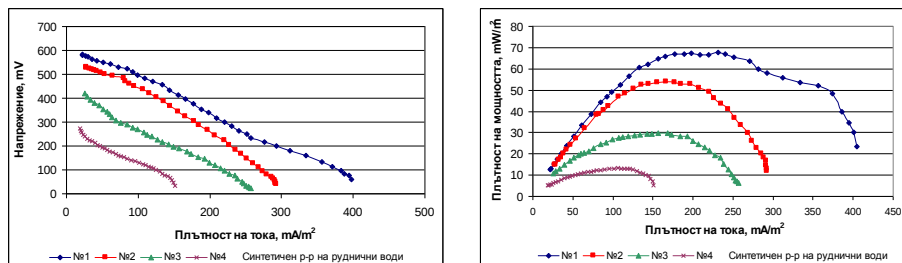
В очистването на водите от арсен (както  $\text{As}^{5+}$ , така и  $\text{As}^{3+}$ ) участваха основно два механизма:

- сорбция на  $\text{As}^{5+}$  и  $\text{As}^{3+}$  от формираните в повърхностните зони от обема на субстрата големи количества ферихидроксиди;
- преципитация на арсена под формата на двата сулфида -  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$  посредством активността на сулфат-редуциращите бактерии.

Ролята на всеки един от горепосочените механизми може да бъде установена след осъществяване на последователна екстракционна процедура на субстрат от обема на анаеробната камера.

В заключение може да се отбележи, че данните от химичните анализи (таблици 16 и 17) доказват съществената роля на процеса дисимилативна микробна сулфат-редукция върху отстраняване на йони на тежки метали и токсични елементи при третирането на води, посредством анаеробни камери. В очистването на водите са включени също така и други важни механизми, като преципитиране на замърсители под формата на хидроксиди при повишаване pH на средата, биосорбция и биоаккумуляция от органичния субстрат и микробната биомаса и др. В резултат на комплексното протичане на тези химични, физико-химични и биологични процеси се установи ефективно отстраняване на голяма част от замърсителите в третираните разтвори при преминаването им през анаеробната камера (таблици 16 и 17).

Данни за измерените електрически параметри са представени на фигура 9.



**Фигура 9.** Напрежение и плътност на мощността при третиране на разтвори с различна концентрация тежки метали

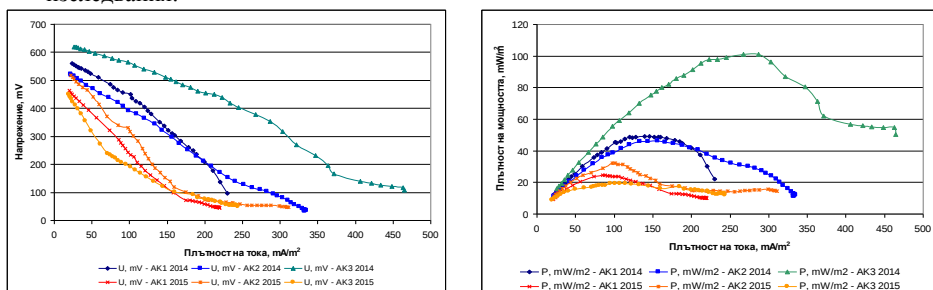
Фигурата по-горе показва, че най-висока ефективност на интегрираната микробна горивна клетка се достига при третиране на синтетичен разтвор на руднични води № 1. Този факт корелира с установената най-висока концентрация на сероводород, при третиране на този разтвор, играещ ролята на медиатор. Максималната мощност е  $68,90 \text{ mW/m}^2$ , при плътност на тока  $241,63 \text{ mA/m}^2$  и приложено съпротивление  $400\Omega$ . Напрежението при отворена верига при този вариант е  $594 \text{ mV}$ . С най-лоши електрически параметри се характеризира горивния елемент при третиране на синтетични разтвори № 3 и 4. При третирането на тези разтвори, поради наличието на високи концентрации тежки метали в тях и почти пълната консумация на сероводород, ефективността на микробната горивна клетка бе значително по-ниска. От получените данни може да се направи извода, че при наличие на високи концентрации тежки метали в третираните води е необходимо интегрирането на горивни елементи в анаеробни камери да се осъществява в зони, разположени в близост до изхода на съоръжението, в които концентрацията на тежките метали вече е значително по-ниска и основен замърсител се явяват сулфатите. Самите горивни клетки, разположени на изхода на анаеробната камера се явяват също така тип пречиствателно съоръжения тъй като намаляват емисиите на излишния токсичен сероводород в атмосферата.

#### 4.1.5 Изследване влиянието на периода на експлоатация върху различни компоненти в МГК-и интегритани в анаеробна камери за третиране на руднични отпадъчни води

Една година след работа на инсталацията – юли 2015 г отново са измерени основни електрически параметри на интегрираните горивни елементи, като данните са представени на фигура 10. За сравнение във фигурите са включени параметрите, измерени в началото на работата на анаеробната пасивна система - юли 2014. При всички интегрирани МГК-и се установи влошаване на работата - както намаляване на плътността на мощността, така и на генерираното напрежение. Някои от предполагаемите фактори са следните:

- Намаляване на концентрацията на разтворени органични вещества в анодната област;
- Намаляване на скоростта на процеса микробна сулфат-редукция и от там на количеството генериран сероводород, играещ роля на медиатор;
- Пасивирание на анода от отложена по него елементарна сяра;
- Нарушаване на пропускливостта на мембраната от отложен по нея биофилм;
- Стареене на разтвора в катодната област.

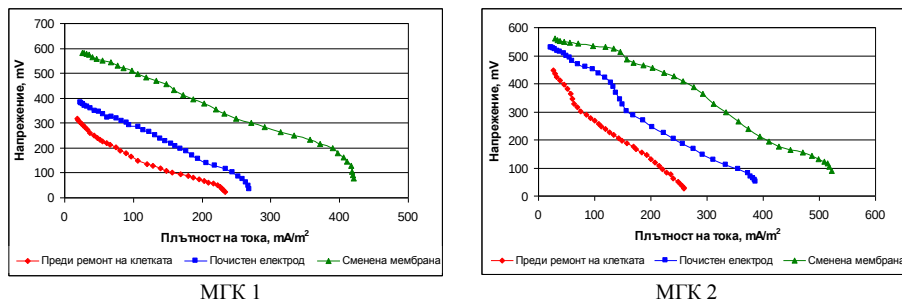
За разлика от първите измервания, най-добри резултати са получени от работата на МГК 2 (фигура 10). От получените данни обаче, не може да се направи достоверно заключение, тъй като в процеса на експлоатация месец преди измерването бе установен пробив в мембраната, което наложи ремонтни дейности. Възможно е именно подмяната на катион-обменната мембрана да е довела до по-добра работа на горивния елемент. Тази хипотеза бе доказана в последващите изследвания.



**Фигура 10.** Сравнение на напрежение и плътността на мощността на МГК-и в трите анаеробни камери през юли 2014 г и след една година експлоатация

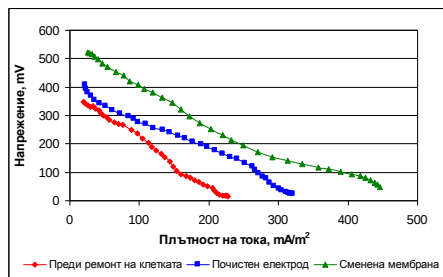
След година и половина работа на инсталацията бе предприет експеримент, целящ установяване влиянието на периода на експлоатация върху различни елементи на микробната горивна клетка. За целта последователно бяха свалени параметрите преди ремонт на микробната горивна клетка, след почистване на електродите и след смяна на катион-обменната мембрана.

На фигура 11 е представено сравнение на напрежението в трите анаеробни камери. преди и след извършения ремонт на МГК-и



МГК 1

МГК 2



МГК 3

**Фигура 11.** Сравнение на напрежения на микробни горивни клетки

От представената фигура 11 се вижда, че най-съществено влияние върху напрежението оказва смяната на мембраната.

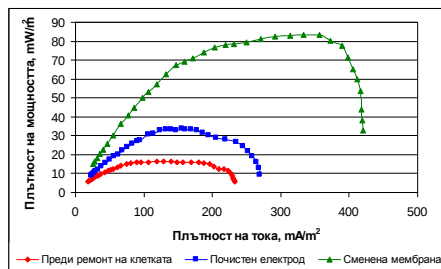
Най-вероятно причината за намаляването на ефективността на МГК-и е, че при продължителна работа върху мембраната се формира микробен биофилм, съдържащ разнообразна микрофлора, продукти на микробния метаболизъм, както и продукти на химични и електрохимични реакции (неразтворими сулфиди и елементарна сяра). Формираният биофилм значително намалява пропускливостта на катион-обменната мембрана, което влияе негативно върху параметрите на горивните елементи. Смяната на мембраната на МГК-и води до повишаване на напрежението, което се установи и при трите горивни елемента.

Най-добри резултати са получени за МГК, интегрирана в анаеробна камера 1, където след смяна на мембраната напрежението при отворена верига се повиши с 265mV – от 318mV на 583mV. Тъй като изследваният замърсител – медните йони се отстраняват напълно в първата анаеробна камера, именно върху мембраната на интегрираната в нея микробна горивна клетка се очаква отлагане на значителни количества меден сулфид.

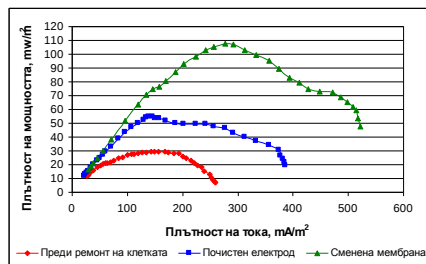
Почистването на електродите също води до повишаване на напрежението, поради премахване на пасивиращия слой от сяра и микробен биофилм, и освобождаване на свежа контактна повърхност. След почистване на електродите, напрежението и в трите МГК-и се повишава с 50 до 80 mV.

На фигура 12 е представено сравнение на плътността на мощността в трите анаеробни камери преди ремонт на МГК-и, след почистване на електродите и след смяна на мембраната.

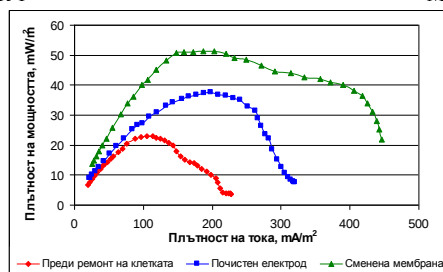
От фигурата се вижда, че след почистване на електродите плътността на мощността и при трите интегрирани в анаеробните камери микробни горивни клетки значително се повишава. Ефектът е още по-добър след смяна на мембраните. В МГК 2 е установено най-високо повишаване на плътността на мощността, която след смяна на мембраната достига до 107,58  $\text{mW}/\text{m}^2$  при плътност на тока 276,56 $\text{mA}/\text{m}^2$ , получени при приложено съпротивление 200  $\Omega$ .



МГК 1



МГК 2

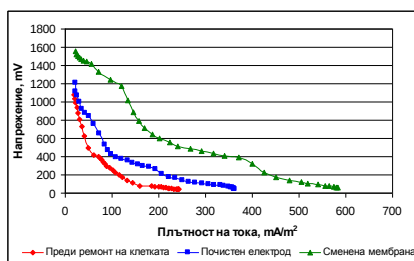


МГК 3

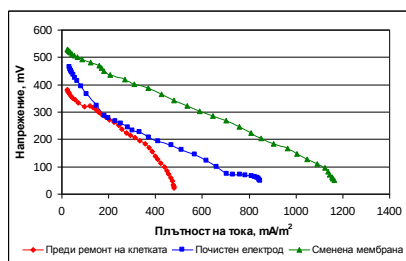
**Фигура 12.** Сравнение на плътността на мощността на микробни горивни клетки

Подобни резултати, свързани с повишаване на ефективността на МГК-и след осъществяване на ремонта са получени при изследвания с последователно и паралелно свързване на горивните елементи (фигури 13 и 14).

След почистване на електродите напрежението нараства, но още по-добри електрохимични параметри се постигат след смяна на мембраните.



Последователно

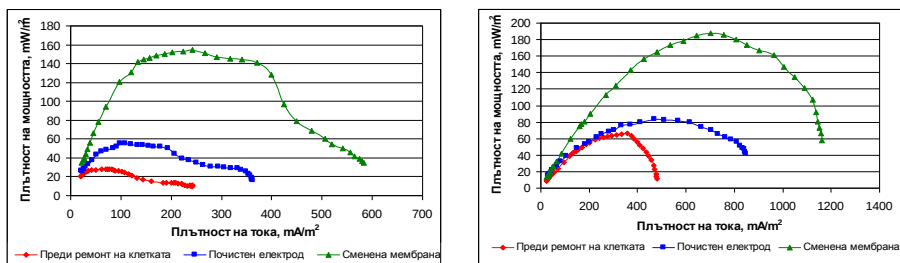


Паралелно

**Фигура 13.** Сравнение на напрежения от поляризационни криви при последователно и паралелно свързване на микробни горивни клетки

На фигура 14 е представено сравнение на плътността на мощността съответно при последователно и паралелно свързване в трите анаеробни камери

преди ремонт на МГК-и, след почистване на електродите и след смяна на мембраната.



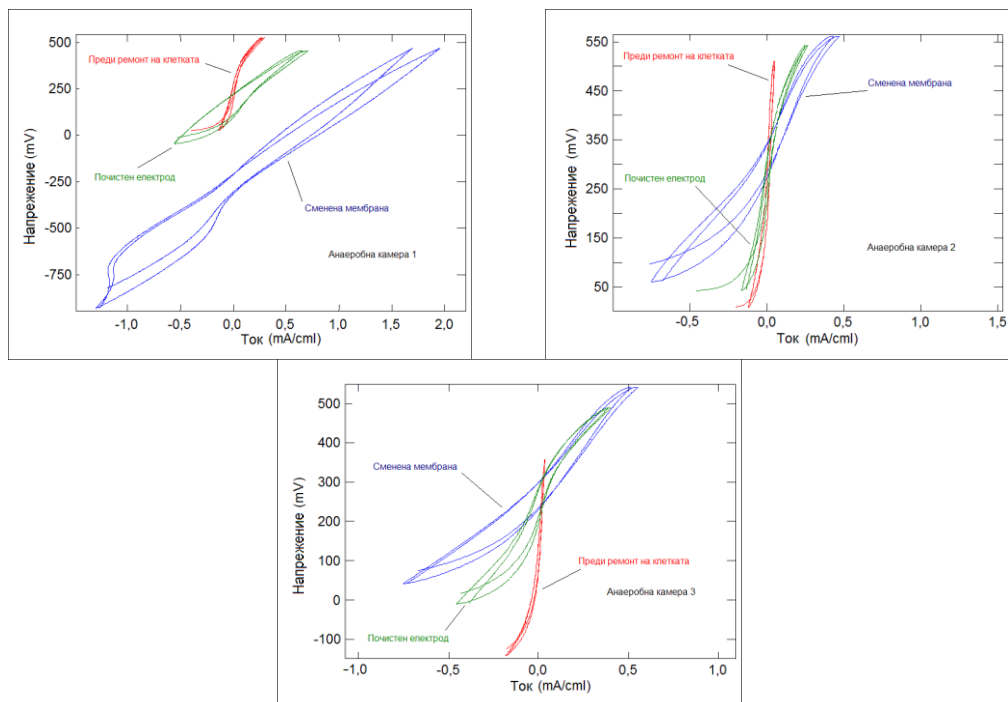
**Фигура 14.** Сравнение на плътността на мощността при последователно и паралелно свързване на микробни горивни клетки

Представените по-горе фигури 13 и 14 отново доказват, че върху ефективността на микробите горивни клетки най-сериозно влияние оказва състоянието на мембраната. След смяна на мембраните, при последователно свързване, плътността на мощността се покачва от 28,22 mW/m<sup>2</sup> до 144,93 mW/m<sup>2</sup>. Максимална плътност на мощността е получена при плътност на тока 371.63 mA/m<sup>2</sup> и приложено съпротивление 200 Ω. При паралелното свързване е достигнат максимум на плътността на мощността от 187.66 mW/m<sup>2</sup> при плътност на тока 700.23 mA/m<sup>2</sup> и приложено съпротивление 300 Ω.

Трябва да се отбележи, че в повечето случаи параметрите на горивните елементи след ремонта (данни от поляризационни криви на МГК1 и МГК2, и поляризационни криви, получени при последователно и паралелно свързване) са по-добри от получените резултати при стартирането на експеримента през 2014 г. Това е неочакван резултат, тъй като поради изчерпване на лесноразградимите биологични полимери стойностите на ХПК след година и половина работа на инсталацията са около 3 пъти по-ниски в сравнение с началните, които са били в диапазона 1150 -1172 mg/l. Значително по-ниска е и скоростта на процеса микробна-сулфат-редукция. Първоначалните поляризационни са получени обаче след двумесечен период от началото на експеримента, поради което е възможно формираният за този период микробен биофилм върху анода и мембраната на горивните елементи да дава отражение върху получените резултати.

Получените резултати от цикличните ВА характеристики на МГЕ базирани на процеса на ДМСР допълнително потвърждават заключението че, ефективността на използваните 3 горивни елементи значително намалява във времето. От фигура 15 се установява, че амплитудите на потенциалите значително намаляват, същото се установява и за площите на получените хистерезиси. От анализа на CVA-диаграмите може да се направи извода, че най-значимо е влошаването на електрохимичните характеристики на МГК в следствие “старееенето” на катион-обменните мембрани, този процес може за е в следствие на различни фактори-формиране на биофилм върху мембраната, стареене на материала, отлагане на

преципитати и др. В по-малка степен се отчита и влиянието на “пасивирането” на анода и катода поради различни причини.

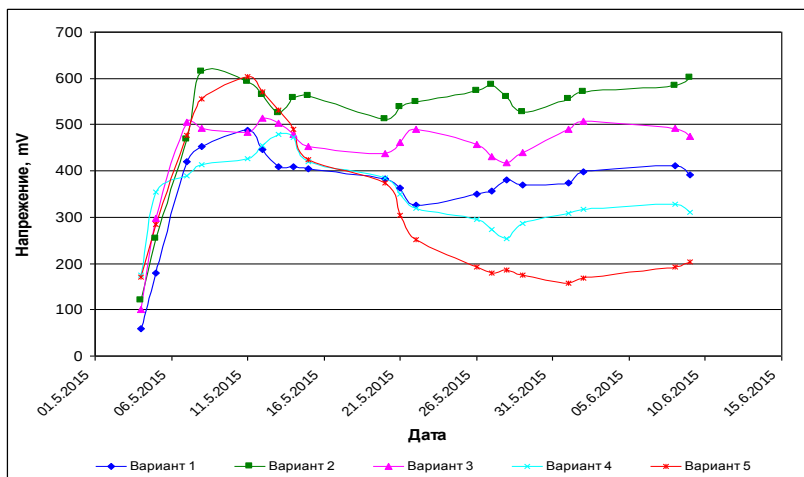


**Фигура 15.** Циклични волт-амперни характеристики на МГК-и интегрирани в анаеробните камери

## 4.2 Анализ на работата на седиментни микробни горивни клетки

### 4.2.1. Влияние на субстрата върху ефективността на седиментни микробни горивни клетки

След запълване със субстрат и поддържане на постоянно ниво на водата в клетките, в продължение на месец беше следено напрежението при отворена верига. Данни от изследването са представени на фигура 16



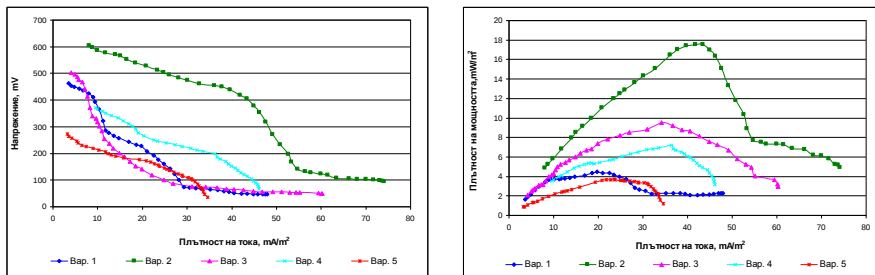
**Фигура 16.** Динамика на напрежение при отворена верига в петте варианта седиментни клетки

От фигура 16 се вижда, че след няколко дневно стабилизиране на отделните клетки, най-високо напрежение при отворена верига през целия период на експеримента се поддържа в седиментна клетка Вариант 2, при който съотношението седимент:торф е 3:1. Стойностите на напрежението се поддържат в интервала 510 – 600 mV.

При използването на седимент като субстрат (вариант 1) напрежението при отворена верига през последните две седмици от експеримента бе в интервала 390 – 410 mV.

От получените резултати може да бъде направен извода, че с повишаване на количеството на торфа (варианти 3, 4 и 5) напрежението при отворена верига намалява, което най-вероятно се дължи на по-високата йонна сила на разтвора. Най-лоши резултати показва седиментна клетка Вариант 5, запълнена със субстрат торф, при която напрежението спадна под 200 mV в края на експеримента

След стабилизиране на електрохимичните параметри, бяха свалени поляризационни криви на петте варианта. На фигура 17 е направено сравнение съответно на напрежението и плътността на мощността на седиментните горивни клетки.



**Фигура 17.** Сравнение на напрежение и плътност на мощността на петте варианта седиментни микробни горивни клетки

Фигурата по-горе показва, че най-високо напрежение и плътност на мощността се достига в седиментна клетка Вариант 2 (седимент:торф – 3:1). Максималната мощност при нея е 17.56 mW/m<sup>2</sup>, при плътност на тока 43,46 mA/m<sup>2</sup> и приложено съпротивление 400Ω. Най-лоши електрохимични показатели са установени в седиментна клетка Вариант 5 (торф). Максималната достигната плътност на мощността е 3,69 mW/m<sup>2</sup> при плътност на тока 23,56 mA/m<sup>2</sup>. Лошите резултати при Вариант 5 се дължат на високото съдържание на биогенни и микро елементи в субстрата, от където и увеличената проводимост на разтвора. Тъй като от проведенния експеримент се установи, че ефективността на седиментна клетка - вариант 2 е най-висока, като субстрат за растителните микробни горивни клетки бе избрана смес от седимент и торф в съотношение 3:1.

#### 4.2.2 Влияние на видовия състав в растителните седиментни горивни клетки върху тяхната ефективност

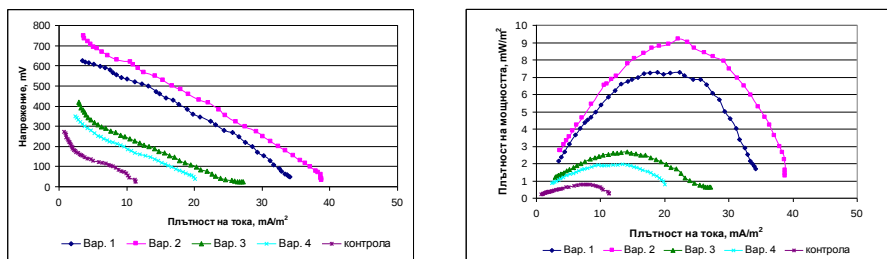
След двумесечен период на вегетация са определени основни електрически параметри, pH, окислително-редукционен потенциал, електропроводимост, перманганатна окисляемост и концентрация на биогенни елементи във водите (фосфати, нитрати и амониев азот) (Талица 18).

**Таблица 18.** Основни химични параметри след вегетация на растенията два месеца

| Вариант  | pH   | Eh,mV | EC, mS/cm | ПО, mg/l | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , mg/l | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/l | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/l |
|----------|------|-------|-----------|----------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1        | 6,68 | 310   | 1,1       | 27,02    | 3,46                                 | 1,25                                | 4,66                                |
| 2        | 6,7  | 349   | 0,76      | 27,87    | 2,06                                 | 0,8                                 | 2,92                                |
| 3        | 6,44 | 335   | 0,68      | 20,63    | 3,75                                 | 0,97                                | 4,25                                |
| 4        | 6,64 | 290   | 0,71      | 47,15    | 4,69                                 | 1,33                                | 7,55                                |
| контрола | 6,53 | 276   | 1,12      | 37,02    | 5,04                                 | 2,58                                | 6,73                                |

При всички варианти рН на водата в повърхностната зона е в диапазона 6.44 – 6.7. По-окислителни условия ( $E_h$  в интервала 310 – 349 mV) са установени във вариантите с висши растения, което е свързано с по-интензивни процеси на фотосинтеза. Данните за перманганатна окисляемост показват, че при тези варианти концентрацията на разтворени органични вещества е по-ниска от варианта с водорасли и контролата. Най-високи стойности на този параметър са установени във водите на вариант 4 – водорасли, вероятно вследствие на отделени от тези организми органични съединения. В сравнение с контролата концентрациите на всички биогенни елементи са по-ниски, което се дължи на асимилацията им от вегетиращите растителни видове и алги.

Данни за измерени електрически параметри на представени на фигура 18. Максимални стойности на напрежение и плътност на мощността са установени във вариант 2 - двуредна острица (*Carex disticha*). Напрежението при отворена верига при този вариант е 791 mV. Максимална плътност на мощността - 9,2 mW/m<sup>2</sup> е установена при приложено напрежение 600  $\Omega$ .

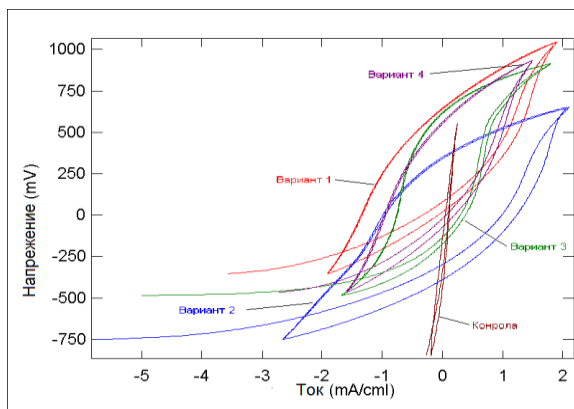


**Фигура 18.** Сравнение на напрежение и плътност на мощността на различните варианти РСМГК

По-ниски стойности на горепосочените параметри са установени във вариант 1 -остра острица (*Carex acuta*). Със значително по-ниско напрежение и плътност на мощността се характеризираха седиментните горивни клетки варианти 3 (теснолистен папур (*Typha angustifolia*) и 4 (алги), но от фигурата се вижда, че наличието на фотосинтезиращи организми е от ключово значение за създаване на потенциал между аеробната и анаеробната зона.

Най-ниска максимална стойност на плътността на мощността – 0,8 mW/m<sup>2</sup> е установена в контролата, при която няма вегетация на фотосинтезиращи организми.

Подобни изводи са направени и от цикличните волт-амперни характеристики на петте варианта растителни седиментни клетки представени на фигура 19.



**Фигура 19.** Сравнение на циклични волт-амперни характеристики на петте варианта РСМГК

Получените резултати от цикличните Волт-Амперни характеристики на седиментните микробни горивни клетки допълнително потвърждават заключението, че от петте варианта СМГК, най-ефективна е Вариант 2 – Двуредна острица (*Carex disticha*). От фигура 19 се установява че, амплитудите на потенциалите при другите четири варианта са по-ниски, същото се установява и за площите на получените хистерезиси. От анализа на СВА-диаграмите може да се направи извода, че най-лоши електрохимични характеристики се установяват при Вариант 5 – контрола.

#### 4.2.3 Влияние на йонната сила на разтвора в растителните седиментни горивни клетки върху тяхната ефективност

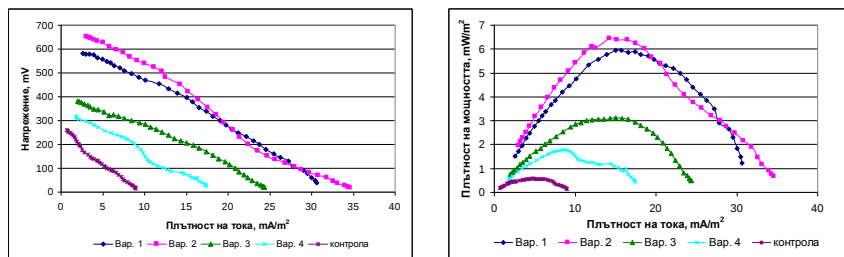
Пет дни след добавянето на биогенните елементи са измерени химичните параметри в повърхностната зона и са получени съответните поляризационни криви.

**Таблица 19.** Основни химични параметри след добавяне на биогенни елементи – етап I

| Вариант  | pH   | Eh, mV | EC, mS/cm | ПО, mg/l | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , mg/l | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/l | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/l |
|----------|------|--------|-----------|----------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1        | 7,29 | 261    | 1,25      | 62,34    | 15,36                                | 24,82                               | 14,22                               |
| 2        | 7,28 | 271    | 0,83      | 65,15    | 16,71                                | 22,17                               | 12,73                               |
| 3        | 6,92 | 266    | 1,12      | 59,61    | 17,82                                | 21,57                               | 13,31                               |
| 4        | 7,74 | 259    | 0,94      | 89,21    | 19,94                                | 37,13                               | 20,16                               |
| контрола | 7,33 | 182    | 1,31      | 80,23    | 22,41                                | 42,71                               | 23,51                               |

От таблица 19 се вижда, че при всички варианти, по време на Етап I, се наблюдава повишаване на рН, което се дължи главно на внесените соли и протичане на микробни процеси като денитрификация и сулфат-редукция в анаеробните зони. Поради факта, че при добавянето на гореспоменатите соли стана хомогенизиране на разтвора, органичните вещества се разпределиха равномерно в цялата дълбочина на клетката, което доведе до измерване на по-високи стойности перманганатна окисляемост в повърхностната зона (62 – 89 mg/l). Наличието на по-високи концентрации органика в тази зона благоприятстват бързото развитие на аеробни микроорганизми, което доведе до установяване на по-ниски стойности на Eh. От таблицата се вижда, че протича също така и интензивна асимилация на добавените биогенни елементи от растенията, водораслите и микроорганизмите, населяващи седиментните клетки.

Данни за измерените електрически параметри на представени на фигура 20. При този експеримент отново са установени максимални стойности на напрежение и плътност на мощността са във вариант 2 - двуредна острица (*Carex disticha*). Напрежението при отворена верига при този вариант е 710 mV. Максимална плътност на мощността - 6,4 mW/m<sup>2</sup> е установена при приложено напрежение 1000 Ω. Сравнително близки са измерените електрически параметри в седиментна клетка – вариант 2. На трето място по ефективност бе клетката с папур, а най-ниско напрежение и плътност на мощността бяха установени в контролата.



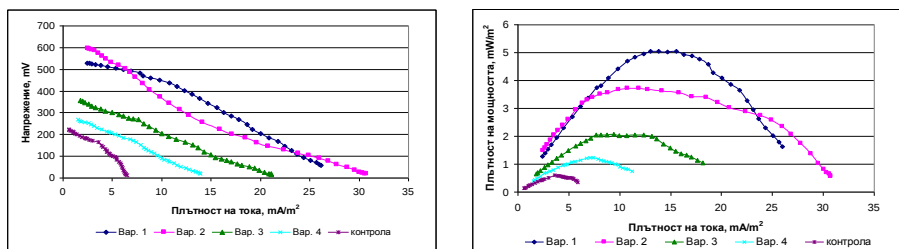
**Фигура 20.** Сравнение на напрежение и плътност на мощността на различните варианти РСМГК след добавяне на биогенни елементи – етап I

В таблица 20 са представени данни за основни химични параметри в повърхностната зона на седиментните клетки след повторно добавяне на биогенни елементи. При този експеримент отново се установи повишаване на рН на разтвора и намаляване на окислително-редукционния потенциал при всички варианти. Данните за концентрацията на биогенни елементи показват бърза асимилация главно от висшите растения. Във вариант 4 – водорасли концентрациите на амониев азот, нитрати и фосфати бяха близки до тези на контролата, което се дължеше главно на значително по-малкото количество биомаса в сравнение с варианти 1, 2 и 3.

**Таблица 20.** Основни химични параметри след добавяне на биогенни елементи – етап II

| Вариант  | pH   | Eh, mV | EC, mS/cm | ПО, mg/l | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/l | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l |
|----------|------|--------|-----------|----------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1        | 7,43 | 245    | 1,43      | 98,65    | 29,14                              | 68,29                             | 31,15                             |
| 2        | 7,39 | 256    | 1,15      | 103,5    | 30,08                              | 65,69                             | 29,36                             |
| 3        | 7,24 | 238    | 1,29      | 95,61    | 32,59                              | 62,05                             | 33,57                             |
| 4        | 7,92 | 243    | 1,21      | 129,42   | 42,74                              | 84,41                             | 44,65                             |
| контрола | 7,51 | 172    | 1,58      | 121,01   | 43,84                              | 86,32                             | 45,91                             |

След второто добавяне на биогенни елементи (Фигури 21) най-високо напрежение на отворена верига 663 mV отново бе установено във вариант 2.



**Фигура 21.** Сравнение на напрежение и плътност на мощността на различните варианти РСМГК след добавяне на биогенни елементи – етап II

Данните от поляризационните криви обаче показват, че най-ефективна е седиментната клетка с вегетираща остра острица (*Carex acuta*) – вариант 1, при която максималната плътност на мощността бе най-висока - 5,1 mW/m<sup>2</sup>, установена при приложено напрежение 800 Ω.

От получените резултати се установи, че с увеличаване на концентрацията на формите на азота и фосфора в средата, водещи до увеличаване на проводимостта на средата, ефективността на седиментната клетка намалява.

Основните изводи от направените експерименти са следните:

- Вида на вегетиращата растителност оказва силно влияние върху поведението на седиментните горивни клетки;
- Значително влияние оказва също така и формираната растителна биомаса;
- Проводимостта на почвения слой между анодната и катодната област на растителната седиментна клетка оказва силно влияние върху нейната ефективност;

Също така може да се предположи, че влияние върху генерираната енергия оказват и микробните процеси, протичащи както в аеробната повърхностна зона, така и в анаеробната зона на седиментните клетки.

#### 4.2.4 Влияние на различни микробни процеси в анодната област върху ефективността на растителна седиментна микробна горивна клетка

Важно е да се отбележи, че освен видовия състав на растителността, активността на микроорганизмите в анодната област, както и процесите, които осъществяват са от съществено значение за мощността на клетката.

Всеки един от процесите е протичал в продължение на седем денонощия, след което са определяни основни електрическите параметри на горивния елемент, измененията във физичните и химичните показатели на анолита и числеността на основни физиологични групи микроорганизми. За контрола при сравнение на електрическите параметри на РСМГК е използван вариант, при който анодната зона е запълнена с вода.

В таблици 21, 22 и 23 са представени данни за различните изследвани параметри в анолита на РСМГК в началото и края на всеки един микробен процес.

**Таблица 21.** Изменение на рН, окислително-редукционния потенциал и електропроводимостта на анолита при протичане на изследваните микробни процеси

| Микробен процес     | рН<br>нач. | рН<br>край | Eh,<br>mV<br>нач. | Eh,<br>mV<br>край | EC, mS/cm<br>нач. | EC, mS/cm<br>край |
|---------------------|------------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1- Ферментация      | 6.83       | 6.69       | -47               | -58               | 1.21              | 0.69              |
| 2 - Денитрификация  | 6.57       | 6.71       | -62               | -68               | 2.34              | 1.97              |
| 3 - Сулфат редукция | 6.49       | 6.62       | -70               | -225              | 3.12              | 2.70              |
| 4 - Фериредукция    | 6.66       | 6.77       | -140              | -136              | 2.86              | 2.27              |

Понижаване на рН на разтвора в анодната област на РСМГК се установява само при протичането на ферментация на глюкозата вследствие продуцирането на разнообразни органични киселини. При осъществяването на денитрификация, сулфат-редукция и фери-редукция рН на анолита се повишава поради консумацията на протони или генериране на бикарбонатни йони в изследваните микробни процеси с различни крайни акцептори на електрони. По-редукционни условия ( $E_h$  в интервала -136 – -225 mV) след седем денонощия са установени при условия, в които са благоприятствани процесите сулфат редукция и фери редукция, което е свързано с разликите в окислително-редукционния потенциал на съответните редокс двойки. Електропроводимостта при всички процеси, намалява във времето, поради трансформиране и/или асимилиране на разтворените йони.

**Таблица 22.** Изменение концентрацията на биогенни елементи в анолита при протичане на изследваните микробни процеси

| Микробен процес     | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup><br>mg/l<br>нач. | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup><br>mg/l<br>край | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>mg/l<br>нач. | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>mg/l<br>край | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>mg/l<br>нач. | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>mg/l<br>край |
|---------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1- Ферментация      | 17.33                                         | 9.47                                          | 78.6                                         | 59.59                                        | 28.4                                         | 22.86                                        |
| 2 - Денитрификация  | 20.64                                         | 13.95                                         | 1012.6                                       | 90.22                                        | 32.33                                        | 19.13                                        |
| 3 – Сулфат-редукция | 24.13                                         | 14.70                                         | 75.29                                        | 67.06                                        | 24.61                                        | 11.61                                        |
| 4 - Фериредукция    | 25.72                                         | 19.7                                          | 75.68                                        | 66.86                                        | 39.17                                        | 13.09                                        |

От представените в таблица 22 данни се вижда, че концентрацията на биогенните елементи в анолита (N, P и S) е по-висока от тази в подадените начални разтвори. Това се дължи на освобождаване на хранителни вещества главно от торфа, използван като компонент на субстрата в РСМГК. Част от амониевите йони постъпват в анолита и вследствие амонификацията на пептона, включен в състава на всички изследвани разтвори. Концентрацията на всички биогенни елементи намалява във времето, което се дължи на използването им като крайни акцептори на електрони в анаеробните микробни процеси, както и на тяхната асимилация от микрофлората, обитаваща анодната област. При създадените условия с най-висока средна скорост протича микробната сулфат-редукция - 138.3 mg/l.d. Средната скорост на денитрификацията бе 131.8 mg/l.d, а на фери-редукцията 12.1 mg/l.d.

**Таблица 23.** Изменение на перманганатната окисляемост и концентрацията на сулфати и феройони в анолита при протичане на изследваните микробни процеси

| Микробен процес     | ПО,<br>mg/l<br>нач. | ПО,<br>mg/l<br>край | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>mg/l<br>нач. | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>mg/l<br>край | Fe <sup>2+</sup> ,<br>mg/l<br>нач. | Fe <sup>2+</sup> ,<br>mg/l<br>край |
|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1- Ферментация      | 295.3               | 194.4               | 14.6                                          | 8.6                                           | 3.6                                | 2.4                                |
| 2 - Денитрификация  | 264.7               | 124.2               | 15.9                                          | 7.3                                           | 4.1                                | 3.3                                |
| 3 – Сулфат-редукция | 233.6               | 115.2               | 1014.5                                        | 46.1                                          | 3.9                                | 2.7                                |
| 4 - Фериредукция    | 247.8               | 120.6               | 23.4                                          | 9.1                                           | 2.8                                | 84.5                               |

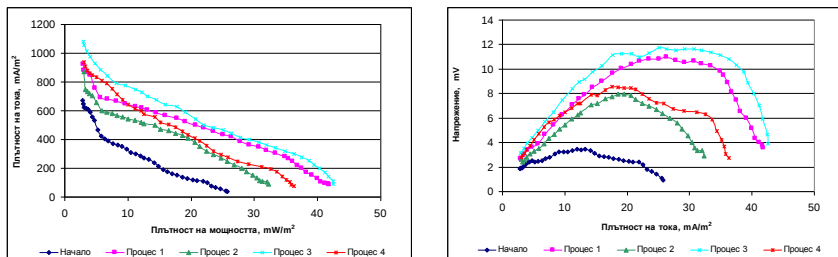
Данните за динамиката на перманганатната окисляемост показват, че след едноседмичен период, при всички процеси се наблюдава понижаване на концентрацията на органични вещества. Най-високи стойности на този параметър на седмия ден са установени при протичане на процеси на ферментация на глюкозата и образуването на различни органични киселини във високи концентрации.

Данните от микробиологичните анализи (таблица 24) потвърждават протичането на желаните микробни процеси. Добавянето на лесно усвоими източници на въглерод и енергия доведе до нарастване на числеността на всички изследвани групи микроорганизми с 1-2 порядъка. При отсъствие на крайни акцептори на електрони протичаха разнообразни ферментации на глюкозата, като доминатни популации в биоценозата бяха бактерии, ферментиращи въглехидрати с продукция на газ. Денитрифициращите бактерии се характеризираха с най-висока численост ( $7.0 \times 10^6$  cells/ml) при добавянето на нитрати в концентрации, благоприятстващи протичането на денитрификацията. При използването на сулфати като краен акцептор на електрони се отчете рязко повишаване на броя на сулфат-редуциращите бактерии, който достигна до  $6.0 \times 10^7$  cells/ml в края на експеримента. Броят на  $\text{Fe}^{3+}$ -редуциращите бактерии бе най-висок при варианта с внесени ферийони под формата на  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**Таблица 24.** Динамика на броя на различните групи микроорганизми

| Група микроорганизми                                   | Клетки/мл                 |                   |                   |                   |                            |
|--------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
|                                                        | Преди добавяне на разтвор | Ферментация       | Денитрификация    | Сулфат-редукция   | $\text{Fe}^{3+}$ -редукция |
| Аеробни хетеротрофни бактерии                          | $3.8 \times 10^5$         | $9.1 \times 10^7$ | $2.5 \times 10^7$ | $5.6 \times 10^6$ | $3.8 \times 10^7$          |
| Анаеробни хетеротрофни бактерии                        | $7.0 \times 10^5$         | $2.5 \times 10^7$ | $7.0 \times 10^6$ | $2.5 \times 10^6$ | $6.5 \times 10^6$          |
| Бактерии, ферментиращи въглехидрати с продукция на газ | $2.0 \times 10^3$         | $2.5 \times 10^6$ | $1.3 \times 10^4$ | $5.0 \times 10^4$ | $6.0 \times 10^4$          |
| Денитрифициращи бактерии                               | $2.5 \times 10^5$         | $1.1 \times 10^4$ | $7.0 \times 10^6$ | $2.5 \times 10^5$ | $7.0 \times 10^4$          |
| $\text{Fe}^{3+}$ -редуциращи бактерии                  | $6.0 \times 10^4$         | $7.0 \times 10^5$ | $1.3 \times 10^5$ | $5.0 \times 10^4$ | $2.5 \times 10^6$          |
| Сулфат-редуциращи бактерии                             | $5.0 \times 10^2$         | $2.5 \times 10^3$ | $5.0 \times 10^3$ | $6.0 \times 10^7$ | $5.0 \times 10^3$          |

Данни за измерени електрически параметри на представени на фигура 23. Максимални стойности на напрежение, плътност на тока и плътност на мощността са установени при протичане на процеса микробна сулфат-редукция. Напрежението при отворена верига при този процес е 1120 mV. Максимална плътност на мощността - 11,75 mW/m<sup>2</sup> е установена при приложено съпротивление 200  $\Omega$ . Максималната достигната плътност на тока е 42,52 mA/m<sup>2</sup>.

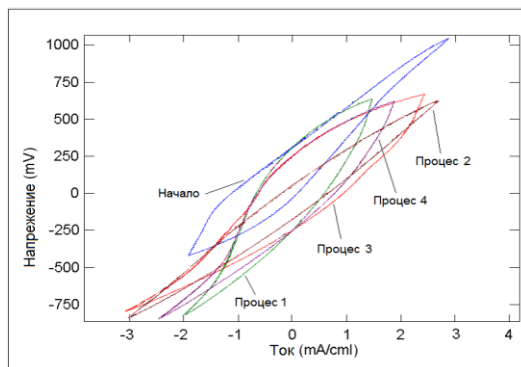


**Фигура 23.** Сравнение на напрежение и плътност на мощността при протичане на различните процеси

Малко по-ниски стойности на горепосочените параметри са установени при протичане на процеса ферментация. Със значително по-ниско напрежение и плътност на мощността се характеризираха процесите фери-редукция и денитрификация, но от фигурата се вижда, че при протичането на тези процеси ефективността на РСМГК се повишават значително в сравнение с изходните електрически параметри на системата, снети при варианта, в който анодната зона е запълнена с вода.

От изследваните микробни процеси, протичащи в анодната област най-ниска максимална стойност на плътността на мощността –  $7,97 \text{ mW/m}^2$  е установена при протичане на процеса денитрификация.

Подобни изводи са направени и от цикличните волт-амперни характеристики на РСМГК, свалени при протичането на различните микробни процеси (фигура 24).



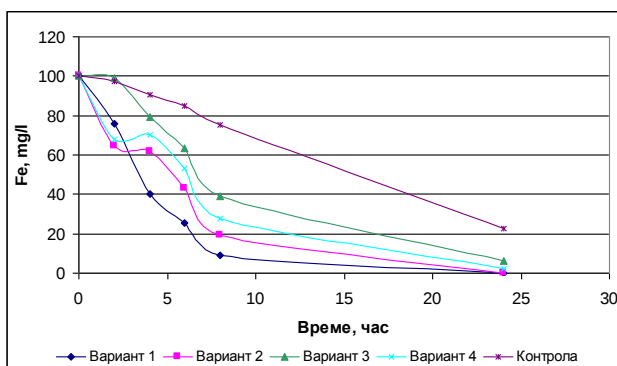
**Фигура 24.** CVA характеристика на растителната клетка при протичане на различните процеси

Получените резултати от цикличните волт-амперни характеристики потвърждават заключението, че при протичане на процеса микробна сулфат редукция се постига най-висока ефективност на горивния елемент. От фигура 24

се установява, че амплитудите на потенциалите при другите процеси са по-ниски, като същото се установява и за площите на получените хистерезиси. От анализа на CVA-диаграмите може да се направи извода, че най-лоши електрохимични характеристики се установяват при протичане на процеса денитрификация в анодната област.

#### 4.2.5 Изследване влиянието на тежки метали върху работата на растителни седиментни микробни горивни клетки

Първият експеримент е проведен с разтвор, съдържащ феройони в начална концентрация 100 mg/l. На фигура 25 са представени данни за динамиката на концентрацията на желязо във петте варианта РСМГК.

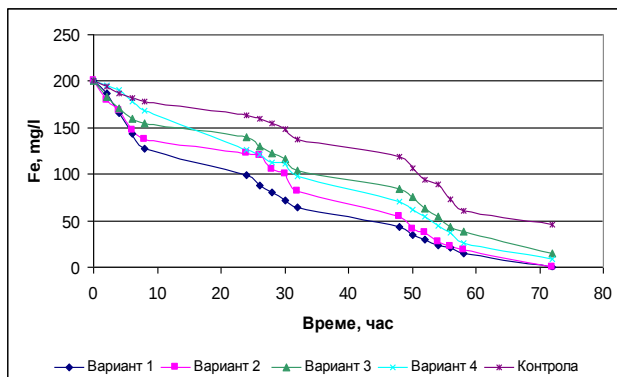


Фигура 25. Динамика концентрацията на желязо в РСМГК-и при Етап I

От графиките се установява различна степен на отстраняване на замърсителя в отделните клетки. В РСМГК-и Вариант 1 с Остра острица (*Carex acuta*) и Вариант 2 с Двуредна острица (*Carex disticha*) се наблюдава пълно отстраняване на желязото, като на 24-тия час концентрацията му е под 0,05 mg/l. Остатъчни количества желязо са установени във Вариант 3 - Теснолистен папур (*Typha angustifolia*) и Вариант 4, инокулиран с водорасли, принадлежащи към р. *Chlorella*, *Scenedesmus* и *Oscillatoria*, съответно 6,26 mg/l и 2,13 mg/l. Най-висока концентрация на желязо на 24-тия час е измерена в Контролата – 22,37 mg/l. Утаяването на желязото е свързано с биологичното и химично окисление на феройоните до ферийони и последващата хидролиза, водеща до формиране на  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

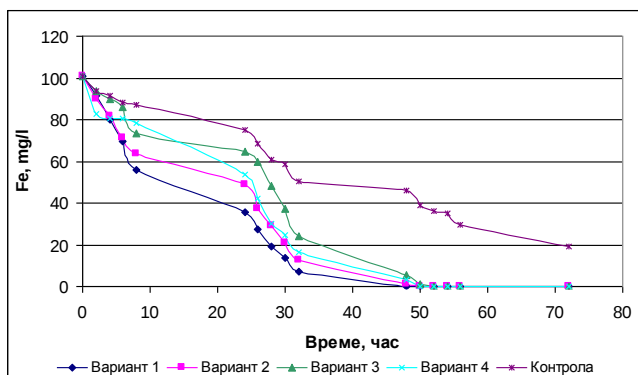
При експеримента с начална концентрация на желязото 200 mg/l (Етап 2) бяха установени зависимости (фигура 26), аналогични с получените при предходния етап. От фигурата се вижда, че желязото се отстранява почти напълно, във всички клетки след 72 часа. В края на експеримента в РСМГК Вариант 1 е установена концентрация на желязо под 0,05 mg/l. В останалите варианти се наблюдават остатъчни количества желязо, като най-високата измерена концентрация е в Контролата – 45,4 mg/l. Динамиката на концентрацията на

желязото (фигура 26) показва зависимост между скоростта на окисление и активността на процеса фотосинтеза. През светлата част от денонощието, скоростта на окисление на  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  с последващо утаяване на  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  за различните варианти бе в диапазона 2,8-9 mg/l, докато през нощта скоростта бе в интервала 0,88 – 1,75 mg/l.

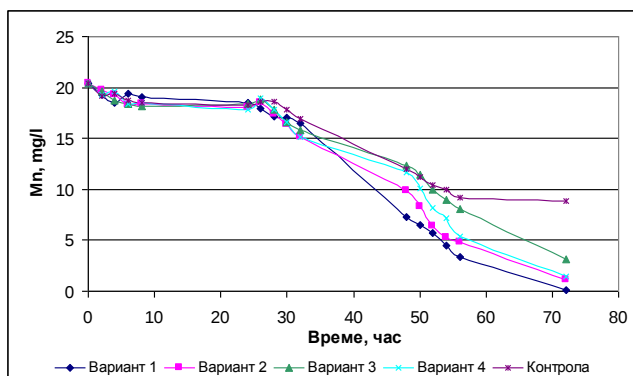


**Фигура 26.** Динамика концентрацията на желязо в РСМГК-и при Етап II

При едновременното внасяне на желязо и манган в РСМГК се наблюдава тяхното последователно отстраняване – първо на желязото, после на мангана (Фигури 27 и 28). Този факт може да се обясни чрез действащия известен химичен механизъм за редукция на  $\text{Mn}^{4+}$  до  $\text{Mn}^{2+}$  при наличие на феройони  $\text{Fe}^{2+}$  в средата. Най-бърз спад на концентрацията на желязо е установен в РСМГК Вариант 1, където на 48-ия час концентрацията на този замърсител е под 0,05 mg/l. На 52-ия час желязото е отстранено напълно във всички варианти, освен в контролата, където концентрацията на желязо се запазва висока и до 72-ия час – 19,06 mg/l.



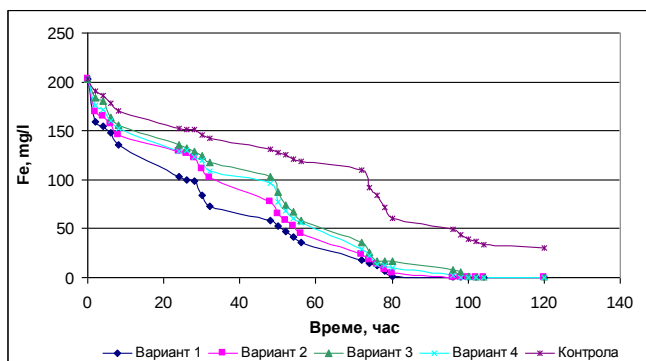
**Фигура 27.** Динамика концентрацията на желязо в РСМГК-и при Етап III



**Фигура 28.** Динамика концентрацията на манган в РСМГК-и при Етап III

Аналогични са и получените резултати за динамиката на концентрациите на мангана – най-бързо той се отстранява в РСМГК Вариант 1. На 72 – ия час, концентрацията в нея е 0,11 mg/l. Във Вариант 2, 3 и 4 също са измерени ниски концентрации на манган ( 1,15 mg/l, 3,16 mg/l и 1,49 mg/l), докато в Контролата тя е 8,87 mg/l. Отстраняването на мангана от третираните води при рН около 6 се дължи главно на биологичното окисление на двувалентния манган до четиривалентен, с последващо утаяване на  $MnO_2$ .

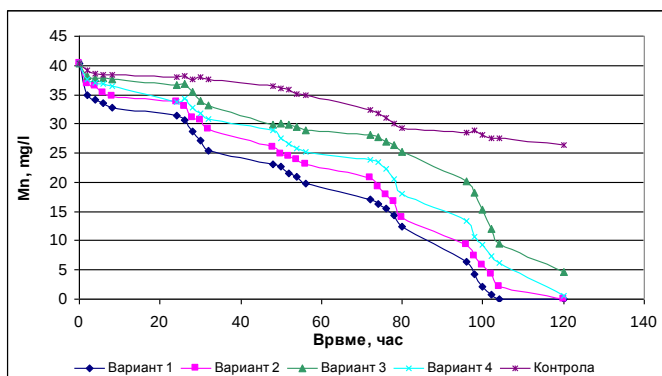
Последният експеримент е осъществен с разтвор, съдържащ желязо и манган в концентрации съответно 200 и 40 mg/l.



**Фигура 29.** Динамика концентрацията на желязо в РСМГК-и при Етап IV

От представените на фигури 29 и 30 графики отново се наблюдава най-бързо отстраняване на желязо и манган в РСМГК Вариант 1. Концентрацията на желязо в тази клетка спада до 0,75 mg/l след 80 часа, а тази на манган спада до 0,78 mg/l

след 102 часа. Най-високи концентрации на желязото и мангана са измерени в Контролата, като на 120-ия час те са били съответно 30,69 mg/l и 26,3 mg/l.



**Фигура 30.** Динамика концентрацията на манган в РСМГК-и при Етап IV

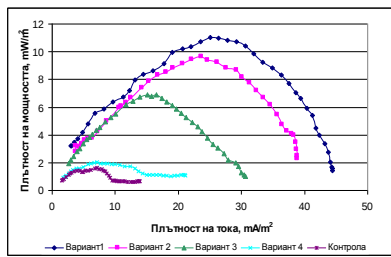
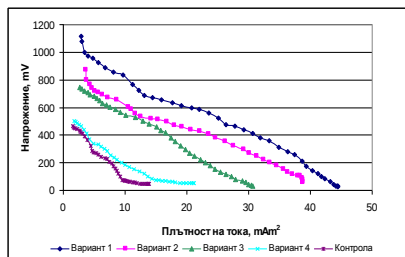
В таблица 33 са представени данни за основни химични параметри в повърхностната зона на седиментните клетки при различните етапи на експеримента.

**Таблица 25.** Основни химични параметри в началния разтвор и в края на отделните етапи

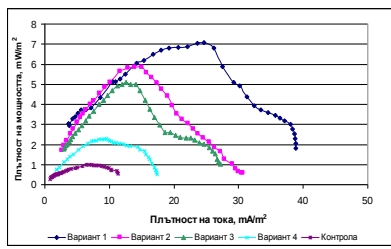
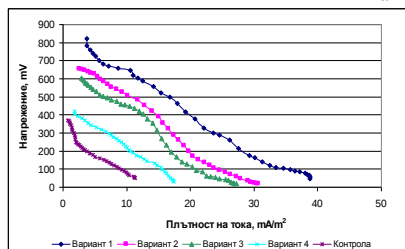
| Показател   | Начален<br>р-р | Край на етап I   |        |        |        |          |
|-------------|----------------|------------------|--------|--------|--------|----------|
|             |                | Вар. 1           | Вар. 2 | Вар. 3 | Вар. 4 | Контрола |
| pH          | 6,49           | 6,69             | 6,73   | 7,01   | 6,87   | 7,32     |
| Eh          | 151            | 264              | 230    | 154    | 183    | 121      |
| ЕС, $\mu$ S | 624            | 273              | 287    | 364    | 315    | 470      |
| Показател   | Начален<br>р-р | Край на етап II  |        |        |        |          |
|             |                | Вар. 1           | Вар. 2 | Вар. 3 | Вар. 4 | Контрола |
| pH          | 6,05           | 6,31             | 6,42   | 6,76   | 6,53   | 6,97     |
| Eh          | 167            | 257              | 251    | 215    | 238    | 197      |
| ЕС, $\mu$ S | 771            | 280              | 293    | 359    | 319    | 494      |
| Показател   | Начален<br>р-р | Край на етап III |        |        |        |          |
|             |                | Вар. 1           | Вар. 2 | Вар. 3 | Вар. 4 | Контрола |
| pH          | 5,75           | 6,05             | 6,09   | 6,28   | 6,2    | 6,39     |
| Eh          | 120            | 222              | 218    | 204    | 210    | 195      |
| ЕС, $\mu$ S | 890            | 547              | 602    | 743    | 650    | 820      |
| Показател   | Начален<br>р-р | Край на етап IV  |        |        |        |          |
|             |                | Вар. 1           | Вар. 2 | Вар. 3 | Вар. 4 | Контрола |
| pH          | 5,5            | 5,79             | 5,85   | 6,09   | 5,98   | 6,27     |
| Eh          | 70             | 154              | 143    | 129    | 135    | 115      |
| ЕС, $\mu$ S | 1060           | 648              | 710    | 849    | 163    | 942      |

От таблица 25 се вижда, че независимо от генерираните протони при хидролизата на желязото, при всички варианти се наблюдава повишаване на рН, което се дължи на протичане на микробни процеси, главно амонификация. Понижената концентрация на желязо в края на етапа води до намаляване електропроводимостта на разтворите и в петте варианта. В края на етапа се наблюдава и повишаване на окислително-редукционния потенциал,

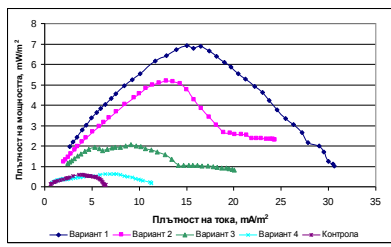
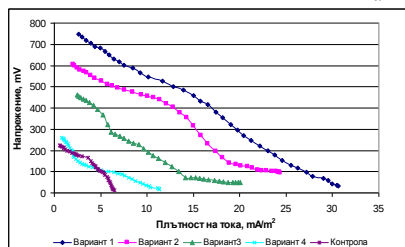
На фигура 31 са представени данни от измерените електрически параметри на РСМГК-и в края на всеки етап.



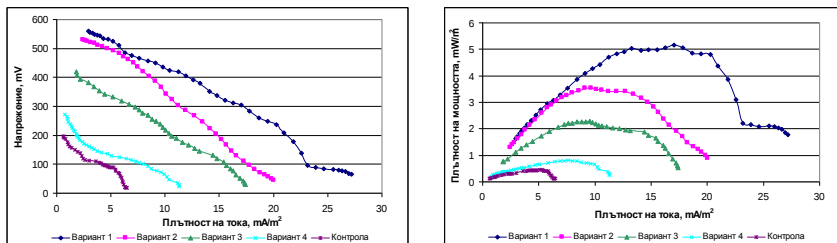
Етап I



Етап II



Етап III



Етап IV

**Фигура 31.** Сравнение на напрежения и плътност на мощността на различните варианти РСМГК в края на отделните етапи

От графиките се вижда, че най-висока ефективност на петте клетки е установена при ниски концентрации на изследваните замърсители (100 mg/l желязо). Малко по-ниска ефективност клетките показват при Етап II, при който началната концентрация на феройоните е 200 mg/l. Добавянето на манган в концентрации 20 и 40 mg/l към разтворите, съдържащи феройони през Етап III и Етап IV значително понижава ефективността на РСМГК-и. Най-ниска ефективност горивните елементи са показали при Етап IV, където началната концентрацията на желязо и манган е била най-висока.

По време на всички етапи с най-добри електрически показатели се характеризира РСМГК Вариант 1 – Остра острица, като най-голяма ефективност на клетката бе установена по време на Етап I.

Въз основа на получените данни от извършения експеримент могат да бъдат направени следните изводи:

- Във всички РСМГК-и се установява повишаване на pH и Eh вследствие протичане на микробни процеси, главно амонификация.
- Електропроводимостта на разтворите в катодната област на РСМГК-и намалява, поради утаяването на желязото и мангана
- В РСМГК с вегетираща Остра острица (*Carex acuta*) окислението на желязото и мангана протича с най-висока скорост, което се констатира по динамиката на тежките и при четирите етапа на експеримента.
- С най-добри електрически показатели се характеризира РСМГК Вариант 1 – Остра острица (*Carex acuta*), като най-голяма ефективност на клетката бе установена при третиране на разтвор с най-ниска концентрация желязо.
- Въз основа на измерените електрически параметри в началото и края на всеки етап, може да се направи извода, че тежките метали оказват негативно влияние върху ефективността на РСМГК-и. Това се потвърждава и от направеното сравнение на ефективността на клетките при различните етапи. С нарастване концентрацията на добавените тежки метали, ефективността на клетките намалява. Най-добра ефективност те са показали по време на Етап I, където в началния разтвор е добавено желязо в концентрация 100 mg/l.

## V. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

1. Конструирани са три микробни горивни клетки, базирани на процеса дисимилативна микробна сулфат редукция, подходящи за интегриране в анаеробни пасивни системи. Конструкцията им позволява провеждане на експерименти, свързани с пречистване на руднични води и получаване на информация, както за ефикасността на пречиствателните процеси, така и за ефективността на работата на МГК при паралелно и последователно свързване.
2. Установено е влиянието на контактното време върху скоростта на процеса сулфат-редукция и промените във важни химични параметри (pH, Eh, електропроводимост, ХПК, концентрация на Cu, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S) в каскадно разположените анаеробни камери. Най-висока скорост на микробна-сулфат-редукция е изчислена при контактено време 4 денонощия, а най-високи стойности на напрежение при отворена верига на МГК са измерени при контактено време 6 денонощия. С повишаване на температурата от 0 до 20°C се измерва по-високо напрежението в горивните елементи. От изследваните съотношения ХПК:Сулфати, най-високи електрически показатели на микробната горивна клетка са измерени при съотношение 0,23. Напрежението при отворена верига е 583 mV, като максималната плътност на мощността – 67,2 mW/m<sup>2</sup> е установена при приложено съпротивление 200 Ω. При това съотношение процесът сулфат-редукция протича с най-висока скорост.
3. Установено е влиянието на различни концентрации тежки метали при анаеробно пасивно третиране на руднични води върху работата на интегрирани МГК-и. Получените резултати показват, че високите концентрации тежки метали в третираните води оказват негативно влияние върху ефективността на микробните горивни клетки, базирани на процеса сулфат-редукция поради факта, че по-голямата част от генерирания сероводород реагира с тежките метали и ги утаява като неразтворими сулфиди.
4. Периодът на експлоатация на микробни горивни клетки, интегрирани в анаеробни камери оказва силно влияние върху ефективността на горивните елементи. Установи се, че формиранят биофилм има негативно въздействие върху работата на катион-обменната мембрана. След смяна на мембраните, плътността на мощността и в трите микробни горивни клетки средно се покачи четирикратно. Пасивирането на анода с елементарна сяра и формиран биофилм също оказва негативно влияние върху ефективността на микробните горивни клетки. Отстраняването на формираните отложения върху повърхността на електродите доведе до двукратно повишаване на плътността мощността и в трите МГК.
5. Получени са резултати за влиянието на състава на субстрата (различно съотношение седимент:торф) върху ефективността на седиментни микробни горивни клетки. С най-добри електрически параметри се характеризира СМГК със съотношение седимент:торф – 3:1. Получените

- резултати са използвани при избор на субстрат за конструиране на растителни седиментни микробни горивни клетки.
6. Конструирани са пет растителни седиментни микробни горивни клетки, запълнени със субстрат седимент:торф в съотношение 3:1, позволяващи провеждането на експерименти за установяване влиянието на различни технологични показатели, характеризиращи биологичния горивен елемент. През летния сезон в три от вариантите успешно вегетираше висша водолубива растителност - Остра острица (*Carex acuta*), Двуредна острица (*Carex disticha*) и Теснолистен папур (*Typha angustifolia*), в четвъртия вариант се развиваше смесена култура микроводорасли (р. *Chlorella*, *Scenedesmus* и *Oscillatoria*), а последният служеше за контрола (без растения и водорасли).
  7. В лабораторните РСМГК след двумесечен период на вегетация е установено влиянието на видовия състав на вегетиращата растителност. Максимални стойности на напрежение и плътност на мощността са наблюдавани при РСМГК с двуредна острица (*Carex disticha*). Със значително по-лоши електрически параметри се характеризираха седиментната горивна клетка с алги и контролата. Добавянето на биогенни елементи към растителните СМГК доведе до увеличаване на йонната сила на разтвора, което оказва негативен ефект върху електрическите показатели на горивните клетки. Влошаването на тяхната ефективност се дължи главно на увеличената проводимост на слоя между анодната и катодната област.
  8. Микробните процеси ферментация, денитрификация, сулфат-редукция и фери-редукция в анодната област на РСМГК оказват голямо влияние върху електрическите параметри. Най-добри електрически показатели са постигнати при протичането на микробна сулфат-редукция, а най-лоши - при осъществяването на денитрификация.
  9. Установено бе влиянието на тежките метали желязо и манган във водите върху работата на растителни седиментни микробни горивни клетки. С повишаване на концентрацията на замърсителите намалява ефективността на горивните елементи. Видовият състав на вегетиращата растителност в РСМГК-и оказва влияние върху скоростта на окислението на изследваните замърсители, тяхното утаяване като хидроксиди и оксиди, и от там върху електрическите показатели на горивните елементи. С най-добри електрически параметри се характеризираше РСМГК-а с вегетираща Остра острица (*Carex acuta*).

## VI. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Предложени са две технологични решения за интегриране на микробни горивни клетки в съоръжения за анаеробно и аеробно пасивно третиране на руднични води. Конструирани са съответните лабораторни инсталации, позволяваща постоянен мониторинг на основни химични, електрохимични и технологични параметри на интегрираните горивни елементи.

2. Получени са нови данни за влиянието на състава на третираните води (съотношение между донори на въглерод и енергия, наличие на различни замърсители  $-\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) върху процеса сулфат-редукция и ефективността на интегрирани МГК в анаеробни камери.

3. Получена е нова информация за влиянието на температурата, контактното време и периода на експлоатация върху ефективността на микробни горивни клетки, интегрирани в анаеробни камери за пречистване на руднични води.

4. Получени са нови данни за влиянието на състава на субстрата и видовия състав на водолюбивата растителност върху ефективността на седиментна микробна горивна клетка.

5. Доказано е влиянието на различни микробни процеси в анодната област на растителни седиментни микробни горивни клетки върху ефективността на горивните елементи

6. Получени са нови данни за влиянието на тежки метали в катодната област на растителни седиментни микробни горивни клетки върху ефективността на горивните елементи

## VII. ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЙ ТРУД

**Rosen Ivanov**, Svetlana Bratkova, Anatoliy Angelov, 2016, Analysis of the sediment microbial fuel cells operation, planted with different vegetation, Annual of the University of Mining and geology "St. Ivan Rilski", Mining and Mineral processing, Vol. 59, Part II, 147 – 151, ISSN 1312-1820

**Rosen Ivanov**, Svetlana Bratkova, Anatoliy Angelov, Katerina Nikolova, 2016, Influence of various microbial processes in the anodic area on the effectiveness of plant sediment microbial fuel cell, CONFERENG 2016, University of Targu Jiu "Constantin Brancusi", November 4-5, ISSN 1842-4856

**Rosen Ivanov**, Svetlana Bratkova, Anatoliy Angelov, 2016, Analysis of the efficiency of microbial fuel cells based on sulfate-reduction process, integrated in anaerobic wetlands, Annual of Sofia University "St. Kliment Ohridski, Faculty of Biology, Book 4, Volume 102, Youth Scientific Conference "Kliment`s days", Sofia