



**МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. ИВАН РИЛСКИ”,  
СОФИЯ  
ГЕОЛОГОПРОУЧВАТЕЛЕН ФАКУЛТЕТ  
КАТЕДРА „ИНЖЕНЕРНА ГЕОЕКОЛОГИЯ“**

**Маг. инж. Мария Георгиева Георгиева**

**“ТРЕТИРАНЕ НА МИННИ ОТПАДЪЧНИ ВОДИ ПОСРЕДСТВОМ МИКРОБНИ  
ЕЛЕКТРОЛИЗНИ КЛЕТКИ”**

## **А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

на дисертационен труд за присъждане на  
образователна и научна степен **"ДОКТОР"**

Научна област: 4. Природни науки, математика и информатика

Професионално направление: 4.4. Науки за Земята

Докторска програма: Системи и устройства за опазване на околната среда

**Научен ръководител :  
Доц. д-р. Анатолий Ангелов**

СОФИЯ, 2026 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Разширен катедрен съвет на катедра „Инженерна геоекология“ към Геологопроучвателен факултет на МГУ „Св. Иван Рилски“, София, на 29.05.2026, съгласно Ректорска заповед № РД-13-21 от 11.05.2026г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед № Р- ..... от ..... г. на Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски“ и ще се проведе на дд. мм. гггг. от ..... часа в зала..... на ..... факултет, МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Сектор „Студентска и преподавателска мобилност“ на МГУ „Св. Иван Рилски“, Ректорат, ет. 3, стая № 79, тел. 02/ 80 60 209.

Утвърденото Научно жури е в състав:

1. проф. д-р Светлана Георгиева Браткова - МГУ, кат. ИГЕ (вътрешен)
2. доц. д-р Катерина Татянова Николова- МГУ, кат. ИГЕ (вътрешен)
3. проф. дхн Венко Николаев Бешков – ИИХ-БАН (външен)
4. проф. д-р Екатерина Иванова Тодорова - ЛТУ-София (външен)
5. доц. д-р Петър Николов Гергинов – ГИ-БАН (външен)

Резервни членове:

1. доц. д-р Пламен Симеонов Георгиев– МГУ (вътрешен)
2. проф. д-р Георги Железов Георгиев - НИГГГ- БАН (външен)

#### **РЕЦЕНЗЕНТИ:**

1. Проф./доц. д-р/д.т.н. Име Фамилия
2. Проф./доц. д-р/д.т.н. Име Фамилия

Дисертантът е задочен докторант към катедра „Инженерна геоекология“ на Геологопроучвателен факултет.

Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора, като някои от тях са подкрепени от проект № КП-06-Н 67/3 на ФНИ.

Автор: маг. инж. Мария Георгиева

Заглавие: “Третиране на минни отпадъчни води посредством микробни електролизни клетки”

Тираж: 20 броя

Отпечатано в Издателска къща „Св. Иван Рилски“ на МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

# **I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД**

## **Актуалност на проблема**

Минната промишленост е сред основните индустриални източници на отпадъчни води, характеризиращи се с високи концентрации на сулфати, разтворени тежки метали и ниски стойности на рН. Попадането им в околната среда води до замърсяване на води и почви, нарушаване на екологичното равновесие и създава риск за човешкото здраве. Поради това разработването на ефективни и устойчиви технологии за тяхното третиране е от съществено значение за съвременната минна индустрия.

Конвенционалните методи за третиране на отпадъчни води са ефективни, но са свързани с високи експлоатационни разходи и ограничени възможности за оползотворяване на ресурсите. Поради това нараства интересът към иновативни технологии, съчетаващи пречистване на водите и възстановяване на ценни продукти.

През последните години биоелектрохимичните системи, и по-специално микробните електролизни клетки (МЕК), се разглеждат като перспективна технология за пречистване на отпадъчни води от минната промишленост. Те осигуряват условия за едновременно отстраняване на сулфати и тежки метали, като едновременно се повишава ефективността на пречистването, като се основават на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция в анодната зона.

## **Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване**

Основната цел на дисертационния труд е да се изследват и оценят възможностите на различни конфигурации биоелектрохимични системи – микробни горивни, електролизни и обезсоляващи клетки, базирани на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция в анодната зона, за ефективно третиране на моделни разтвори и отпадъчни води с високи концентрации на сулфатни и медни йони. В рамките на изследването се цели постигане на оптимална скорост на сулфатредукция и висока степен на отстраняване на сулфати и медни йони, както и оползотворяване на отпадъчни органични субстрати от спиртоварната промишленост като устойчив източник на електрони.

За изпълнението на тази цел са поставени следните задачи:

1. Да се проектират и конфигурират лабораторни инсталации с интегрирани биоелектрохимични системи, работещи в периодичен и непрекъснат режим, във варианти на - микробна горивна клетка (MFC), микробна електролизна клетка (MEC) и микробна обезсоляваща клетка (MDC).
2. Да се изследва влиянието на конструктивни параметри - брой камери, площ на електродите и сепаратора, върху функционалните характеристики на биоелектрохимичните системи.
3. Да се направи сравнителна оценка между двукамерна микробна горивна клетка и микробна електролизна клетка, базирани на микробна сулфатредукция, по отношение ефективността на третиране на моделни кисели руднични води.
4. Да се изследва ефективността на работа на трикамерна микробна обезсоляваща горивна клетка (MDFC) по отношение степен на отстраняване на сулфати и тежки метали.
5. Да се установи влиянието на началната концентрация на сулфати в третираните кисели руднични води върху ефекта на пречистване на сулфатите в катодната и анодната зони на MFC.

6. Да се установи приложимостта на отпадъчните органични субстрати -спиртна шлемпа и винаса, като донори на електрони за процеса на микробна сулфатредукция в анодната зона на МГК.
7. Да се анализира ефективността на БЕС при утилизация на отпадъчни органични субстрати от спиртоварната промишленост.

За решаването на поставените задачи са използвани различни електрохимични, физикохимични и аналитични методи. Проведени са лабораторни експерименти с микробни горивни клетки и микробни електролизни клетки при различни експлоатационни условия. Проследени са измененията в концентрацията на сулфатите, сулфидите, ХПК и металните йони, както и основните електрохимични показатели на системите. За оценка на ефективността са използвани показатели като степен на отстраняване на замърсителите, скорост на сулфатредукция, плътност на тока, плътност на мощността, кулонова и енергийна ефективност.

### **Научна новост**

Научната новост на дисертационния труд се състои в разширяване на знанията за приложението на БЕС, базирани на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция, за третиране на отпадъчни води от минната промишленост. Изследвано е влиянието на различни конструктивни и експлоатационни параметри върху ефективността на процесите на сулфатредукция, отстраняване на тежки метали и генериране на електрохимична активност.

Получени са нови експериментални данни за влиянието на концентрацията на сулфатите, вида на мембраната, режима на работа на системата и използвания органичен субстрат върху технологичните и електрохимичните показатели на биоелектрохимичните системи. Изяснени са взаимовръзките между процесите на дисимилативна микробна сулфатредукция, трансфера на електрони и механизмите за отстраняване на метални йони.

Установени са закономерности при протичането на процесите в микробни горивни и микробни електролизни клетки, работещи с различни въглеродни източници и съдържащи сулфати и метални йони среди. Получените резултати допринасят за по-доброто разбиране на механизмите, определящи ефективността на БЕС при третиране на отпадъчни води и създават основа за тяхното последващо оптимизиране и практическо приложение.

### **Практическа приложимост**

Получените резултати от дисертационния труд разширяват възможностите за приложение на биоелектрохимичните системи при пречистване на отпадъчни води, съдържащи сулфати и тежки метали. Изследваните технологични решения могат да бъдат използвани при разработването на енергийно ефективни методи за третиране на отпадъчни води от минната промишленост, като същевременно се осигурява намаляване на концентрацията на основните замърсители и възможност за възстановяване на ценни компоненти.

Получените експериментални данни могат да послужат при проектиране, оптимизиране и мащабиране на биоелектрохимични системи, работещи на принципа на микробната сулфатредукция. Установените зависимости между конструктивните параметри на системите, използваните органични субстрати и ефективността на процесите предоставят основа за избор на подходящи експлоатационни условия при практическо приложение на технологията.

Резултатите от проведените изследвания могат да бъдат използвани както в научноизследователската дейност за развитие на биоелектрохимичните технологии, така и в

инженерната практика при разработване на иновативни решения за третиране на минни отпадъчни води и други индустриални потоци, съдържащи сулфати и метални йони.

### **Апробация**

Основните резултати от дисертационния труд са апробирани чрез публикации в научни списания и чрез участия в национални научни форуми. Те са представени и обсъдени на научни конференции в областта на минната промишленост, екологичното инженерство, биотехнологиите и технологиите за пречистване на отпадъчни води.

### **Публикации**

Основни постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани в 5 броя научни статии, от които 1 брой самостоятелна. Информация за публикациите: раздел СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

### **Структура и обем на дисертационния труд**

Дисертационният труд е в обем от 145 страници, като включва увод, VIII глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо 162 литературни източници, като 162 са на латиница. Работата включва общо 45 фигури и 22 таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

## II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

### ГЛАВА 1. УВОД

В световен мащаб, огромни средства се изразходват всяка година за третиране на отпадъчни води като тези процеси консумират значителни количества енергия. В допълнение глобалните енергийни нужди нарастват значително с всяка изминала година, което води до повишаване на енергийния недостиг и отрицателното въздействие върху компонентите на околната среда. Въпросът за диверсификацията на енергийните източници е на дневен ред през последните две десетилетия. Към днешна дата планетата се намира в критичен етап относно влошаването качеството на околната среда и е изключително важно да се предприемат адекватни мерки за корекция. Нарастващата осведоменост и ангажираност на обществото относно енергийната сигурност насърчават търсенето на алтернативи.

Биоелектрохимичните системи, като микробните горивни клетки (МГК) и микробните електролизни клетки (МЕК), позволяват използването на органичните замърсители в отпадъчните води за производство на електроенергия, водород и други продукти с добавена стойност, като едновременно с това осъществяват тяхното пречистване. При тези системи микроорганизмите катализират процесите на окисление и редукция чрез пренос на електрони между анода и катода.

МГК и МЕК демонстрират висока ефективност при разграждане на органичната материя в отпадъчните води и предоставят възможности за възстановяване на ресурси, което ги определя като перспективни технологии за устойчиво управление на отпадъчните води.

### ГЛАВА 2. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Основната цел на дисертационния труд е да се изследват и оценят възможностите на различни конфигурации биоелектрохимични системи – микробни горивни, електролизни и обезсоляващи клетки, базирани на процеса на дисимилативна микробна сулфатредукция в анодната зона, за ефективно третиране на моделни разтвори и отпадъчни води с високи концентрации на сулфатни и медни йони. В рамките на изследването се цели постигане на оптимална скорост на сулфатредукция и висока степен на отстраняване на сулфати и медни йони, както и оползотворяване на отпадъчни органични субстрати от спиртоварната промишленост като устойчив източник на електрони.

За изпълнението на тази цел са поставени следните задачи:

1. Да се проектират и конфигурират лабораторни инсталации с интегрирани биоелектрохимични системи, работещи в периодичен и непрекъснат режим, във варианти на - микробна горивна клетка (MFC), микробна електролизна клетка (MEC) и микробна обезсоляваща клетка (MDC).
2. Да се изследва влиянието на конструктивни параметри - брой камери, площ на електродите и сепаратора, върху функционалните характеристики на биоелектрохимичните системи.
3. Да се направи сравнителна оценка между двукамерна микробна горивна клетка и микробна електролизна клетка, базирани на микробна сулфатредукция, по отношение ефективността на третиране на моделни кисели руднични води.
4. Да се изследва ефективността на работа на трикамерна микробна обезсоляваща горивна клетка (MDFC) по отношение степен на отстраняване на сулфати и тежки метали.
5. Да се установи влиянието на началната концентрация на сулфати в третираните кисели руднични води върху ефекта на пречистване на сулфатите в катодната и анодната зони на MFC.

6. Да се установи приложимостта на отпадъчните органични субстрати -спиртна шлемпа и винаса, като донори на електрони за процеса на микробна сулфатредукция в анодната зона на МГК.
7. Да се анализира ефективността на БЕС при утилизация на отпадъчни органични субстрати от спиртоварната промишленост.

## ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

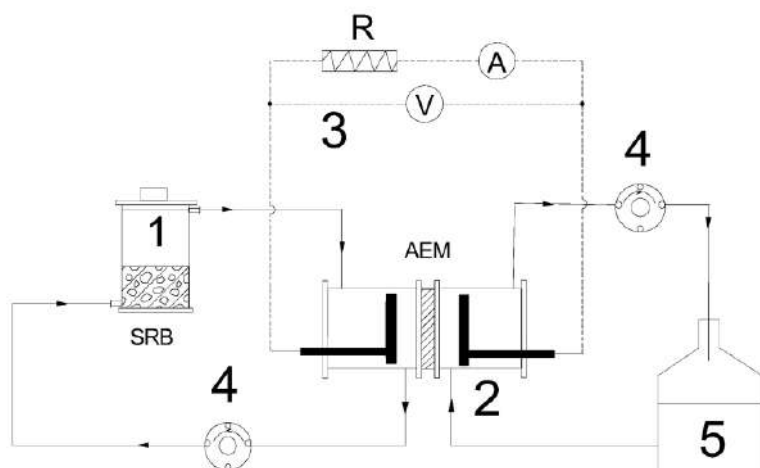
### 3.1 Проектиране на лабораторни инсталации

#### 3.1.1 Проектиране на лабораторни инсталации на биоелектрохимични системи за изследване влиянието на конструктивни и технологични параметри.

За реализация на експерименталното изследване бяха проектирани, изградени и конфигурирани три различни лабораторни инсталации, представени съответно на фиг. 23, фиг. 25 и фиг. 27 и означени като лабораторна инсталация – вариант 1, вариант 2 и вариант 3. Целта на използването на няколко експериментални варианта е да се оцени влиянието на конструктивните и функционалните параметри върху работата и ефективността на биоелектрохимичната система.

Основната конструктивна разлика между първи и втори вариант се изразява в геометрията и конфигурацията на биоелектрохимичната система (БЕС). И при двата варианта системата е реализирана като тип „сандвич“, при която анодното и катодното отделение са разделени посредством йонселективна мембрана. При вариант 1 е използвана цилиндрична биоелектрохимична клетка, която осигурява равномерно разпределение на електричното поле и симетрични условия за протичане на електрохимичните процеси. За разлика от него, при вариант 2 БЕС е изпълнена в правоъгълна форма, което позволява по-лесен монтаж на компонентите, по-добър контрол върху активната повърхност на електродите и по-голяма гъвкавост при мащабиране на системата.

Независимо от различията в конструкцията, и в двата експериментални варианта са използвани идентични материали за основните функционални елементи на системата. Като електроден материал са приложени графитни електроди, избрани поради тяхната висока електропроводимост, химична устойчивост и биосъвместимост. Разделянето на анодното и катодното пространство е осъществено чрез анионообменна мембрана тип AMI 7001, която осигурява селективен пренос на аниони и ограничава смесването на електролитите, като по този начин допринася за стабилността и ефективността на биоелектрохимичната система.



**Фигура 23.** Схема на лабораторната инсталация при Вариант 1; 1- биореактор за СРБ, 2- БЕС, работеща в режим на МГК, 3- товарна верига на БЕС, 4- рециркуляционна помпа в анодната и катодни зони на БЕС, 5-буферен съд в катодната зона на БЕС.

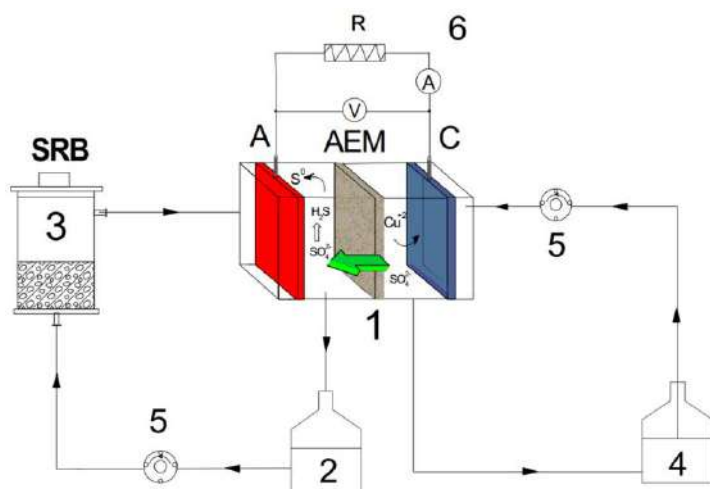
При *вариант 2* площта на електродите е оптимизирана и е с около един порядък по-голяма от площта на електродите при *вариант 1* (съответно-  $0.02 \text{ m}^2$  и  $0.002 \text{ m}^2$ ). Друга съществена разлика имаме и по отношение площите на анионобменните мембрани - при *вариант 1* площта е  $0.007 \text{ m}^2$ , а при *вариант 2* -  $0.01 \text{ m}^2$ . При двете лабораторни инсталации са използвани еднакви сулфидогенни биореактори в които приблизително половината обем от  $0,7 \text{ dm}^3$  е запълнен с  $0,3 \text{ kg}$  модифициран зеолит. Реакторите са последователно свързани с анодните секции на клетките, а поставения модифициран зеолит играе ролята на носител на биофилма от СРБ и други метаболитно свързани групи микроорганизми.



**Фигура 24.** Снимка на микробната горивна клетка при Вариант 1.

На фиг. 24 е показана снимка на БЕС (работеща като МГК) - вариант 1. В лабораторната инсталация всички лабораторни съдове са изработени от плексиглас и полипропилен, включително и биоелектро-химичната система. В катодната рециркуляционна зона е поставен буферен съд с обем от  $750 \text{ dm}^3$ , необходим за взимане на проби и online контрол на процеса. Катодната зона на БЕС е запълнена с разтвор с високи концентрации на сулфати и медни йони.

При *втория вариант* - БЕС тип „сандвич“ (фиг. 25 и фиг. 26) представлява конфигурация на микробни горивна клетка, при която анодът, йон-селективният сепаратор и катодът са разположени в непосредствена последователност. Основната цел на този дизайн е съществено намаляване на вътрешното електрическо съпротивление и подобряване на йонния и масовия транспорт, което води до по-високи токови плътности и по-стабилна електрохимична работа в сравнение с класическите двукамерни системи.



**Фигура 25.** Схема на лабораторната инсталация при Вариант 2; 1- БЕС, 2- Буферен резервоар (хранителна среда за СРБ), 3- биореактор за сулфатредуциращи бактерии, 4- Буферен резервоар (р-р на  $\text{CuSO}_4$ ), 5- рециркуляционни помпи, 6- товарна верига на БЕС.



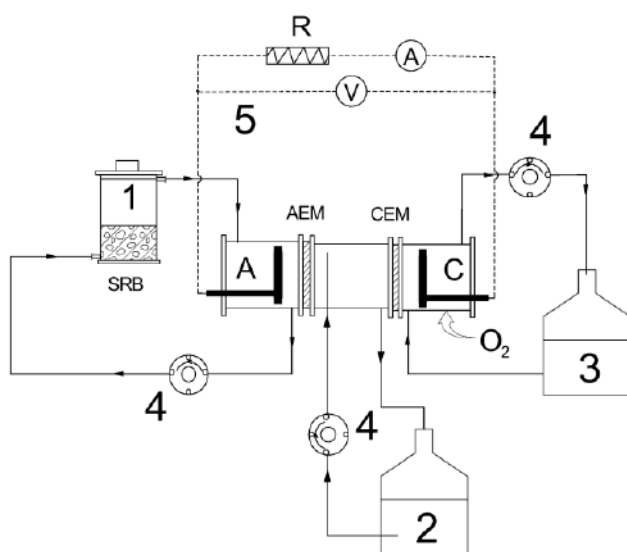
**Фигура 26.** Снимка на биоелектрохимичната система - тип сандвич, при Вариант 2;

При *третия вариант* лабораторна инсталация (фиг. 27 и фиг. 28) е конструирана трикамерна биоелектрохимична система предназначена да работи като микробна обезсоляваща горивна клетка.

Трикамерните микробни обезсоляващи горивни клетки (MDC) представляват специализиран клас БЕС, проектирани за едновременно оползотворяване на органично натоварени отпадъчни води и редуциране на солеността на водни разтвори. Типичната MDC конфигурация включва анодна и катодна камера, между които е разположена междинна обезсоляваща камера. Трите зони са разделени посредством катионобменна и анионобменна мембрана, които осигуряват селективен йонен транспорт и предотвратяват директното смесване на електролитите.

Генерираното между анода и катода електрическо поле служи като движеща сила за насочената миграция на разтворените йони в обезсоляващата камера. Под неговото въздействие катионите преминават през катионобменната мембрана към катодната зона, а анионите – през анионобменната мембрана към анодната зона. В резултат на този процес концентрацията на разтворените соли в междинната камера постепенно намалява, което води до ефективно обезсоляване на третираната вода без необходимост от външно енергийно захранване.

Микробните обезсоляващи горивни клетки интегрират в една система три основни процеса – биологично пречистване на отпадъчни води, генериране на електрическа енергия и обезсоляване.



**Фигура 27.** Схема на лабораторна инсталация на трикамерна БЕС, работеща в режим на микробна обезсоляваща горивна клетка. 1- биореактор за микробна сулфатредукция, 2-буферен съд за обезсолен разтвор, 3- буферен съд католит, 4-рециркуляционни перисталтични помпи, 5 – товарна верига на БЕС.



**Фигура 28.** Снимка на лабораторна инсталация на трикамерна БЕС, работеща в режим на микробна обезсоляваща горивна клетка.

Конструираната биоелектрохимична система (фиг. 27 и фиг. 28) е подобна на двукамерната система при *вариант 1*, но за разлика от нея включва допълнителна средна камера, разположена между анодното и катодното отделение. Обемът на трите камери е еднакъв - по 300 ml, което осигурява съпоставими хидравлични условия и улеснява анализа на влиянието на конструктивните параметри върху работата на системата. Разделянето на камерите е осъществено чрез два сепаратора – катионообменна мембрана (СЕМ) тип CMI 7001 и анионообменна мембрана (АЕМ) тип AMI 7001S, които осигуряват селективен пренос на йони и предотвратяват директното смесване на електролитите между съседните отделения.

Един от ключовите конструктивни параметри на БЕС е разстоянието между електродите, тъй като то оказва пряко влияние върху вътрешното омично съпротивление, загубите на напрежение и общата енергийна ефективност на процеса. При двукамерните варианти това разстояние е 30 mm, докато при *вариант 3* е 100 mm, което се дължи на включването на допълнителната средна (обезсоляваща) камера. Отстоянието между мембраните и съответните електроди е запазено еднакво и при трите варианта – 10 mm, с цел минимизиране на влиянието на този параметър и осигуряване на по-добра съпоставимост между експерименталните резултати. Това разстояние е избрано с оглед предотвратяване на директен контакт между мембраните, който може да възникне при продължителна експлоатация вследствие на тяхната деформация в посока на движение на токоносителите (Ramirez-Nava et al., 2021).

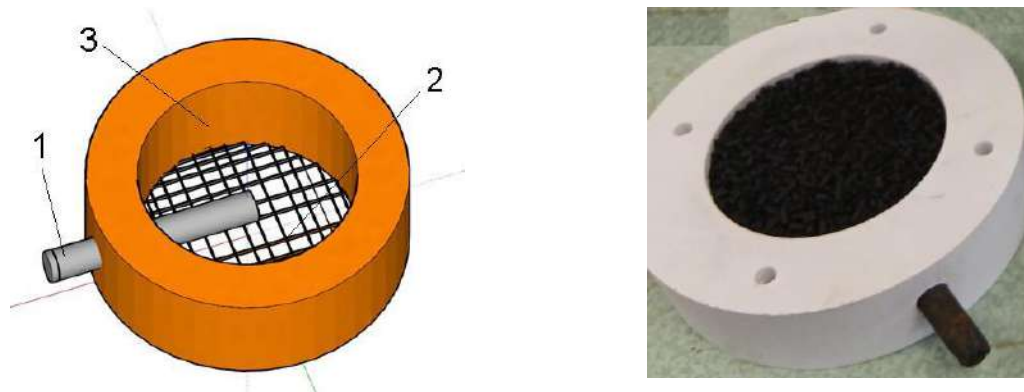
### **3.1.2. Проектиране на лабораторна инсталация на МГК с газодифузен въздушен катод, за изследване на отпадъчните органични субстрати (спиртна шлемпа и винаса), като донори на електрони за процеса на микробна сулфатредукция.**

Изследван е и вариант на лабораторна инсталация с принципно различна конструкция на биоелектрохимичната система в сравнение с предходните три конфигурации, при която е приложен въздушен катод.

Биоелектрохимичните системи (БЕС), включително микробните горивни клетки (МГК) и микробните електролизни клетки (МЕК), базирани на въздушен катод, представляват устройства, при които катодната реакция се осъществява чрез директна редукция на кислород от атмосферния въздух. Този подход елиминира необходимостта от използване на течни католикти и енергоемка аерация, което води до опростяване на конструкцията, намаляване на експлоатационните разходи и повишаване на енергийната ефективност на системата.

Въздушният катод обикновено представлява многослоен електрод, състоящ се от електропроводим въглероден носител, каталитичен слой, както и хидрофобен газодифузионен

слой. Кинетиката на кислородната редукция при неутрално рН остава лимитиращ фактор, поради което в конструкцията на въздушните катоди често се използват както благородни, така и платинено-независими катализатори. С това се цели не само подобряване на катодния потенциал и плътността на тока, но и повишаване дългосрочната стабилност, устойчивост и икономическа приложимост на катода.



**Фигура 29.** Конструкция на газодифузия въздушен катод. 1- Графитен електрод с диаметър 8 mm, 2- полипропиленова мрежа, задържаща гранулирания активен въглен в обема на катодната камера, 3- цилиндричен обем (60x24 mm) в който се поставя активен въглен, контактуващ с атмосферен кислород, графитния електрод и катион-обменна мембрана .

При микробните горивни клетки с въздушен катод системата функционира в самоподдържащ се режим, при който окислението на органичния субстрат в анодната зона е директно свързано с генериране на електрически ток чрез външна електрическа верига. По този начин се осъществява директно преобразуване на химичната енергия, акумулирана в отпадъчните органични вещества, в електрическа енергия, без необходимост от внасяне в системата на допълнителна енергия.

При микробните електролизни клетки въздушният катод се използва по-ограничено, но може да допринесе за намаляване на общото енергийно натоварване при прилагане на външно напрежение.

При конкретната експериментална задача, БЕС базирани на въздушен катод, бяха реализирани в цилиндрични реактори, изработени чрез 3D принтиране от ABS материал, с геометричен обем 500 cm<sup>3</sup> (фиг. 29 и фиг. 30).

В микробната горивна клетка като анод е използвана графитна пръчка с диаметър 8 mm и дължина 100 mm, осигуряваща активна повърхност от 0,030 m<sup>2</sup>. Изборът на графит като аноден материал се дължи на неговата висока електропроводимост, химична устойчивост и добра биосъвместимост, които са предпоставка за стабилно формиране на електроактивен микробен биофилм.

Като сепаратор между анодната и катодната зона е използвана катионообменна мембрана (СЕМ) с диаметър 56 mm и ефективна площ 0,0028 m<sup>2</sup>, осигуряваща селективен транспорт на катиони и ограничаване на нежеланото смесване на електролитите.

Катодното отделение е реализирано като въздушен катод с пореста структура, изградена от гранулиран активен въглен с размер на частиците 2–4 mm, при дебелина на слоя 24 mm, което създава развита активна повърхност и благоприятни условия за протичане на кислород-редукционната реакция. В обема на катодната камера е разположена графитна пръчка с диаметър 8 mm, като дължината ѝ в пряк контакт с активния въглен е 40 mm, с цел осигуряване на ефективен електронен транспорт от каталитичния слой към външната електрическа верига.

Газодифузионният въздушен катод е конструиран в съответствие със схемите, представени на фиг. 29 и фиг. 30. Корпусът на катодната зона е изработен от 3D принтиран ABS материал, с размери 60 x 24 mm с обем 0,068 dm<sup>3</sup>. От едната страна цилиндричният обем е ограничен с полиетиленова мрежа, а вътрешното пространство е запълнено с гранулиран активен въглен, формиращ порест каталитичен слой.

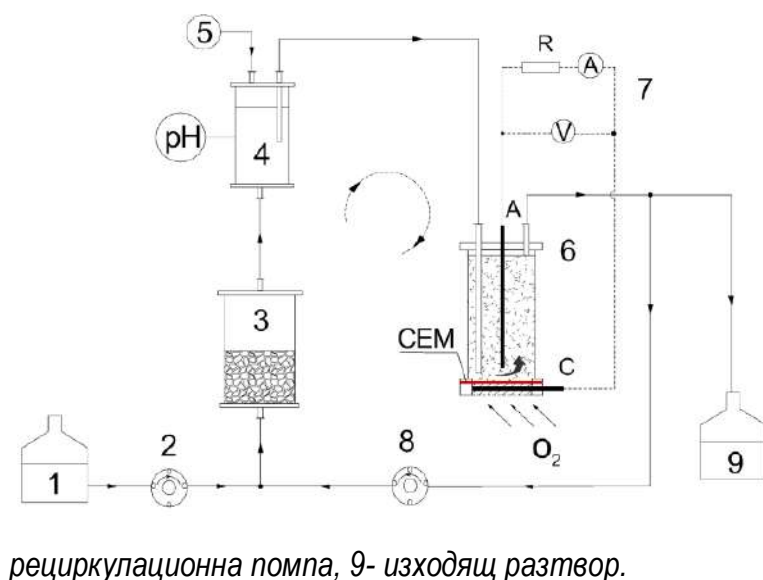
В страничната част на катодното отделение е разположена графитна пръчка с диаметър 8 mm, осигуряваща контакт с активния въглен и ефективен електронен транспорт към външната електрическа верига. От другата страна на цилиндричния обем е поставена катионообменна мембрана (СМІ 7001), която е залепена към корпусите на анодната и катодната зона, като се намира в непосредствен контакт с активния въглен запълващ катодната зона.

За осигуряване на достъп на молекулен кислород до реакционната повърхност, в зоната на полиетиленовата мрежа са предвидени странични отвори с диаметър 2 mm, които позволяват дифузия на въздух от околната среда към активния въглен.

При схемата на лабораторната инсталация (фиг. 31) субстратът (1) се подава към системата посредством перисталтична помпа (2), която осигурява прецизен и стабилен дебит. Постъпващият разтвор преминава първоначално през предварителен реактор (3), в който се осъществява хомогенизация на състава и уеднаквяване на концентрациите на основните компоненти. Това позволява минимизиране на колебанията във входните параметри и създава стабилни и контролируеми условия за протичане на процесите в МГК.

На следващия етап потокът преминава през реактор за контрол на рН (4), оборудван с дозираща система (5) за автоматизирано добавяне на реагент за корекция на рН.

Предварително подготвеният разтвор постъпва в анодната камера на МГК (6), където при строго анаеробни условия протича микробна сулфатредукция, съпроводена с окисление на органичния субстрат. В резултат на тези процеси се генерират електрони, които се пренасят към анода и по външната електрическа верига (7) достигат до катода.



**Фигура 31.** Схема на лабораторната инсталация, базирана на БЕС с въздушен катод, за изследване на различни отпадъчни органични субстрати (спиртна шлемпа и винаса) като донори на електрони при процеса на МСР. 1- захранващ разтвор, 2- дозираща помпа, 3- биореактор за МСР, 4- буферен съд за рН-корекция, 5- 1N р-р на NaOH, 6- МГК с въздушен катод и катионообменна мембрана (СЕМ), 7- товарна ел. верига на БЕС, 8- рециркуляционна помпа, 9- изходящ разтвор.

За целите на експеримента бяха създадени три идентични лабораторни инсталации (фиг. 31) с три отделни МГК. Дизайнът на инсталациите включва - анаеробен биореактор с фиксиран слой за процеса на МСР (3), микробна горивна клетка (МГК) с въздушен катод (6) и буферен съд (4) за корекция на рН.

Геометричният обем на анаеробния биореактор (3) с фиксирана биомаса е 0,5 dm<sup>3</sup>, където 0,3 dm<sup>3</sup> е течна фаза. За носител на биомасата е използван природен зеолит (клиноптилолит), с

размер на фракция в диапазона 2,5-5,0 mm, със специфика описана в предходни изследвания (Angelov et al., 2013; Bratkova et al., 2019). За насищането на 350 g зеолит е използван разтвор, съдържащ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -10 g/l,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -5 g/l,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 4 g/l. Рециркулацията на течната фаза в лабораторната инсталация е осъществена чрез рециркулационна помпа (8). Обема на буферния съд (4) е  $0.4 \text{ dm}^3$  и е съобразен с необходимите количества проби за химичен анализ взимани от инсталацията през определено време. По този начин общия обем на течната фаза във всяка от инсталациите беше приблизително по  $1.2 \text{ dm}^3$  (включително обема на анодната камера в МГК).

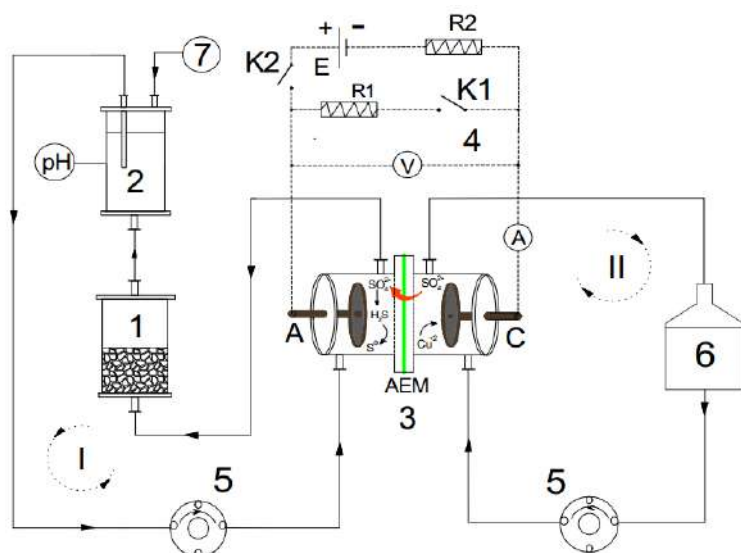
Обемът на буферния съд (4) е  $0.4 \text{ dm}^3$  и е съобразен с необходимостта от периодично пробовземане за химичен анализ. По този начин общият обем на течната фаза във всяка от лабораторна инсталация е приблизително по  $1.2 \text{ dm}^3$  (включително обема на анодната камера в МГК).

Анодната зона и сулфидогенния биореактор предварително се запълват с модифицирана хранителна среда на Postgate-B, като общият обем на средата достига  $1,1 \text{ dm}^3$ . Инокулацията на микробните клетки (и за трите варианта) е осъществена с 50 ml смесена култура от сулфат-редуциращи бактерии. Хомогенизирането в анодната зона на микробната електролизна клетка е реализирано посредством рециркулационна помпа (4) с дебит  $5 \text{ dm}^3/\text{h}$ .

### 3.1.3. Лабораторна инсталация за сравнение на ефективността на МЕК и МГК, при третиране на моделни КРВ.

Експериментите са проведени в лабораторна БЕС, проектирана с възможност за работа в два функционални режима - като МГК и МЕК (фиг. 32). Тази гъвкавост позволява сравнителна оценка на процесите при самоподдържащ се и при външно енергийно подпомаган режим.

За целта е използвана двукамерна конструкция на БЕС, състояща се от два цилиндрични обема, всеки с геометричен обем  $0,2 \text{ dm}^3$ , разделени от анионобменна мембрана (АЕМ) тип - Fumasep FAM. Преди началото на експериментите мембраната е третирана с разтвор на 0,5 M NaCl при  $T = 25^\circ\text{C}$  в продължение на 24 часа. Целта е стабилизиране на йонобменните ѝ свойства и осигуряване на възпроизводими експлоатационни параметри.



**Фигура 32.** Схема на лабораторната инсталация за изследване на моделни КРВ; 1- биореактор за СРБ, 2- буферен съд за корекция на рН, 3-БЕС (работеща в 2 режима- МГК и МЕК) с анионобменна мембрана, 4- товарна верига на БЕС, 5- рециркулационна помпа в анодната и катодни зони на БЕС, 6-буферен съд в катодната зона на БЕС. 7- 1N разтвор на NaOH.

Като електроди в БЕС са използвани графитни цилиндрични тела с диаметър- 45 mm и дебелина 6 mm, свързани посредством графитни пръчки с диаметър- 6 mm и дължина- 48 mm.

Общата геометрична площ на всеки от електродите е приблизително -  $0.0038 \text{ m}^2$ , а разстоянието между тях е 15 mm, като съответно площта на използваната анионообменна мембрана е -  $0.0028 \text{ m}^2$ .

В изследваната БЕС (фиг. 32) е реализирана гъвкава електрическа схема, която чрез превключване на товарната верига (превключватели K1 и K2) позволява работа както в режим на микробна горивна клетка (МГК), така и в режим на микробна електролизна клетка (МЕК). По този начин една и съща апаратурна конфигурация може да се използва както за самоподдържащо се производство на електроенергия, така и за процеси, изискващи външно енергийно подпомагане.

При режим на работа на системата като МЕС не се използва класическо товарно съпротивление, тъй като системата работи при наложено външно напрежение. В този случай еквивалентното електрическо съпротивление на веригата се определя от съотношението между приложеното напрежение и протичащия ток.

При конкретния случай, товарните съпротивления са избрани съответно –  $R_1=200 \text{ }\Omega$ , при режим на МГК и  $R_2=10 \text{ }\Omega$ , при режим на МЕК.

### 3.2 Експлоатационни режими на работа на лабораторните инсталации.

#### 3.2.1. Работа на лабораторните инсталации за изследване влиянието на конструктивните параметри на БЕС.

Трите варианта на БЕС са проектирани и експлоатирани в периодичен (циклически) режим на работа. При този режим процесът протича при еднократно зареждане на всяка система, без осигуряване на непрекъснат приток и отток по време на експеримента.

И при трите варианта се използват идентични биореактори за осъществяване на микробната сулфатредукция. Биореакторите са заредени с модифицирана хранителна среда на Postgate-B, като обемът ѝ е 400 ml в сулфидогенния биореактор и в анодните камери на БЕС- съответно при варианти 1 и 3 по 300 ml, а при вариант 2 - 100 ml. Унифицирането на биологичната и химичната среда позволява минимизиране на влиянието на странични фактори и осигурява коректна оценка на влиянието на конструктивните и електрохимичните параметри върху работата на системите.

Инокулацията на микробните клетки във всички три експериментални варианта беше осъществена чрез въвеждане на 50 ml смесена култура от сулфат-редуциращи бактерии (СРБ). Периода за формиране на активен биофилм от СРБ върху анодната повърхност варираше между 30 и 40 дни. След формиране на този биофилм стартираха различните варианти на експериментите. И при трите варианта анолитът представляваше модифицирана хранителна среда Postgate-B, предназначена за сулфат-редуциращи бактерии, с 1 g/l  $\text{MgSO}_4$  като източник на сулфат, 3 g/l лактат като органичен донор на електрони и въглерод, като рН на средата се коригира до 7,5 с 1N NaOH с цел осигуряване на оптимални условия за микробна активност.

Химичният състав на католита при варианти 1 и 2 беше идентичен и включваше - 1 g/l  $\text{MgSO}_4$ , рН=2,5-3,0 и 2- разтвор на  $\text{CuSO}_4$ - ( $\text{Cu}^{2+}$ - 1018 mg/l,  $\text{SO}_4$  – 2,03g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - 0,5g/l). При вариант 3 имаше някои разлики в химичния състав на католита в зависимост от конкретния експеримент описана в част Резултати и обсъждане. При вариант 3 средната обезсоляваща зона, беше заредена преди началото на опитите с разтвор на  $\text{CuSO}_4$  – с концентрация на  $\text{Cu}^{2+}$ -1018 mg/l,  $\text{SO}_4$  – 2,03g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - 0,5g/l.

### 3.2.2. Работа на МГК с газодифузен въздушен катод, за изследване утилизиранието на отпадъчни органични субстрати от спиртоварната индустрия.

Съгласно конфигурацията на лабораторната инсталация (фиг. 8) анаеробните реактори с фиксиран слой бяха предварително инокуирани със сулфатредуциращи бактерии (SRB), предварително култивирани върху хранителна среда, съдържаща лактат като единствен източник на въглерод и енергия. В началния етап микроорганизмите бяха култивирани в периодичен режим, при който след достигане на ниски остатъчни концентрации на сулфат ( $< 0,3$  g/l) приблизително 70% от обема на течната фаза в биореакторите се подменяше със свежа среда. Процесът на формиране на устойчив биофилм върху наситените зеолити продължи 40 денонощия, до постигане на стабилна микробна активност.

След този период трите биореактора бяха експлоатирани независимо един от друг и захранвани с три различни вида органични субстрати, използвани като донори на електрони в процеса на микробна сулфатна редукция, както следва:

- **Първи вариант на захранващ разтвор** в лабораторната инсталация, съдържа лактат като въглероден източник и представлява модифицирана хранителна среда на Postgate-B с 3.0 g/l Na-лактат, 0.25 g/l  $K_2HPO_4$ , 0.5 g/l  $NH_4Cl$  2.0 g/l  $Na_2SO_4$ , 0.1 g/l  $CaCl_2$ , 4.0 g/l  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0.25 g/l екстракт от дрожди, pH 7.5. Този вариант имаше ролята на контрола, по отношение на останалите два.

- **Втори вариант на захранващ разтвор** в лабораторната инсталация, съдържа спиртна шлемпа (предварително разреден с дестилирана вода в съотношение 1:1) и същия солеви състав характерен за по-горе посочената модифицирана хранителна среда на Postgate-B, с корекция на pH до 7.5.

- **Трети вариант захранващ разтвор**, съдържа винаса (предварително разреден с дестилирана вода в съотношение 1:1) и същия солеви състав характерен за по-горе посочената модифицирана хранителна среда на Postgate-B, с корекция на pH до 7.5.

Влиянието на степента на обемно натоварване със сулфати върху скоростта на микробните процеси беше изследвано чрез седем различни контактни времена: 21, 31, 60, 72, 86, 108 и 144 часа в рамките на експериментален период от 3 месеца. След достигане на динамично равновесие за всяко конкретно контактено време, от третираните отпадъчни води в лабораторните инсталации бяха взети между 2 и 4 проби, които бяха използвани за анализ на сулфатната концентрация, ХПК и  $H_2S$ .

Този подход позволи проследяване на динамиката на микробната сулфатна редукция и оценка на ефективността на процеса при различни обемни условия на системата, осигурявайки информация за влиянието на контактното време и степента на натоварване върху скоростта на биохимичните трансформации.

### 3.2.3. Режими на работа на инсталация за изследване на ефективността на третиране на моделни КРВ при сравнение на МЕК и МГК.

При лабораторната инсталация от фиг. 32, култивиранието на сулфатредуциращи бактерии (SRB) в биореактора за MCP е осъществено по същия начин, описан по-горе както в предходните лабораторни инсталации.

Лабораторната биоелектрохимична система (БЕС) е експлоатирана в периодичен (batch) режим на работа за периоди от 96 часа, като са изследвани два режима – микробна горивна клетка (МГК) и микробна електролизна клетка (МЕК). И в двата варианта анодният и катодният контур са работили с непрекъсната рецикулация на течната фаза ( $5\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ), осигуряваща хомогенизация на средата.

В анодната зона е осъществяван процес на хетеротрофна микробна сулфатредукция, при който отпадъчна спиртна шлемпа е използвана като източник на електрони, а стойността на pH е поддържана в близост до 7.5 чрез периодична корекция. Катодната зона е запълнена с моделни кисели руднични води.

Биоелектрохимичната система е експлоатирана в два режима – като микробна горивна клетка (MFC) и като микробна електролизна клетка (MEC). При режима MFC системата е функционирала с външно товарно съпротивление определено по-долу от поляризационните криви, докато при режима MEC е прилагано допълнително външно напрежение от 0.7 V от външен източник на напрежение с цел усилване на електрохимичните процеси и йонния пренос през анионообменната мембрана.

### **3.3 Използвани аналитични и електрохимични методи.**

Електрическите параметри на микробните горивни клетки са измервани с цифров мултиметър, комбиниран с прецизен потенциометър (в диапазона 0 до 11k $\Omega$ ), като външно товарно съпротивление.

pH, T, Eh и EC са определяни чрез комбиниран уред модел- Regio със съответните сензори и електроди, и интегриран софтуер за online мониторинг.

Концентрациите на сулфиди и сулфати са анализирани съответно чрез Nanocolor тестове и спектрофотометричен метод с BaCl<sub>2</sub>.

Органичното натоварване е оценявано чрез измерване на ХПК съгласно стандартните методи на APHA.

Съставът на органичните киселини, алкохолите и захарите е определян чрез високоефективна течна хроматография (HPLC).

Енергийните характеристики на системите са оценени чрез построяване на поляризационни криви и определяне на максималната мощност (P<sub>max</sub>), тока (I) и напрежението на отворена верига (OCV). При работа в режим на МЕК е използван стабилизирани регулируем токоизправител за подаване на външно постоянно напрежение в диапазона 0.6 – 0.8V.

Скоростта на микробната сулфатредукция (MCP) е определена по различен начин при работа на системата в периодичен и непрекъснат режим, поради различията в механизма на протичащите масопреносни процеси.

При работа в периодичен режим с използване на анионообменна мембрана (AEM), при изчисляването на скоростта на MCP е отчетен преносът на сулфатни йони през мембраната от катодната към анодната зона. Поради това за начална концентрация на сулфатите е приета сумата от първоначално определената концентрация и количеството сулфатни йони, мигрирали през мембраната за съответния период. Скоростта на MCP е изчислена като отношението между редуцираното количество сулфати и времето на процеса.

При работа в непрекъснат режим скоростта на MCP е изчислена чрез разликата между началната и крайната концентрация на сулфатите, отнесена към времето на процеса.

Времето, необходимо за достигане на стационарни стойности на тока и мощността, варираше в зависимост от приложеното външно съпротивление и от изследвания органичен субстрат. В случая с използваните органични субстрати, то варираше за време от 10 s до 20 s при съпротивление -11 k $\Omega$  и от 90 s до 120 s при съпротивление -10  $\Omega$ . За изчисляване на мощността и плътността на тока е използвана анодната повърхност на горивната клетка. За режим на работа на БЕС като микробна електролизна клетка (МЕК) е подавано външно напрежение от стабилизирани токоизправител- HY30050.

### 3.4 Определяне на енергийната ефективност на БЕС

Оценката на енергийната ефективност на биоелектрохимичните системи (БЕС) е ключова за определяне на тяхната приложимост при пречистване на отпадъчни води и едновременно производство на енергия. Тя позволява да се анализира доколко ефективно системата преобразува химичната енергия на органичните вещества в електрическа. В тази връзка се използват основни показатели като кулонова ефективност (CE), напреженова ефективност (VE) и обща енергийна ефективност (EE), които дават цялостна представа за електрохимичното поведение и енергийните характеристики на системата.

За определяне на CE е използвана модификация на формула 3, съгласно формула 5-

$$CE = \frac{M \cdot I \cdot t}{F \cdot b \cdot V_{an} \cdot \Delta COD} \times 100\% \quad (1),$$

Където:  $M = 32$  е моларната маса на  $O_2$ ;  $t$  (s) е хидравличното време на престой (HRT);  $I$  е средната стойност на тока по време на експеримента (A);  $F$  (константа на Фарадей) е 96 845 C/mol;  $b = 4$  е броят на електроните, необходими за окислението на 1 mol  $O_2$ ;  $\Delta COD$  е разликата между началната и крайната стойност на COD ( $gO_2/L$ );  $V_{an}$  е обемът на анодната камера.

Съответно за определяне на ефективност по напрежение (Voltage Efficiency, VE) е използвана формула 6:

$$VE = \frac{U_{cell}}{E_{teor}} \cdot 100, \% \quad (2),$$

където:  $U_{cell}$  – средно измереното напрежение на MFC по време на експеримента (V),  $E_{teor}$  – теоретичното електродвижещо напрежение на клетката (V).

Ефективността по напрежение показва каква част от теоретичното електродвижещо напрежение на клетката се реализира реално в системата.

Обща енергийна ефективност (Energy Efficiency, EE) сравнява реално получената електрическа енергия с химичната енергия на отстранената органична материя (COD) и може да се определи от –

$$EE = \frac{E_{elect}}{E_{chem}} \cdot 100 \quad (3),$$

където  $E_{elect}$  – Електрическа енергия, определена от –

$$E_{elect} = U_{avg} \cdot I_{avg} \cdot t \quad (4)$$

Където:  $U_{avg}$  – средно напрежение (V),  $I_{avg}$  – среден ток (A),  $t$  – време на работа (s),  $E_{chem}$  – представлява химична енергия на отстранения COD, често се използва връзката между COD и енергийното съдържание на органичната материя:

$$E_{chem} = \Delta COD \cdot V_{an} \cdot 14, \text{ (kJ/gCOD)} \quad (5),$$

Където:  $\Delta COD$  – отстранен COD ( $g O_2/L$ ),  $V_{an}$  – обем на анодната камера (L), 14 kJ/g COD – приближена енергийна стойност на органичната материя.

Въз основа на използваните показатели – кулонова, напреженова и обща енергийна ефективност – може да се направи цялостна оценка на енергийното представяне на биоелектрохимичната система. Тези параметри позволяват да се проследи ефективността на преобразуване на химичната енергия на органичната материя в електрическа енергия и да се оцени потенциалът на БЕС за едновременно пречистване на отпадъчни води и енергийно оползотворяване.

## **ГЛАВА 4. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ**

### **4.1 Изследване на влиянието на конструктивни и технологични параметри върху работата на БЕС.**

В рамките на тази група изследвания бяха разработени и експериментално тествани различни конструктивни конфигурации на двукамерни и трикамерни микробни горивни и микробни електролизни клетки, базирани на процеса на ДМСП, протичаща в анодната зона на БЕС. Основната цел беше третиране на моделни водни разтвори, характеризиращи се с високи концентрации на сулфатни и медни йони, и оценка на влиянието на конструктивните параметри върху скоростта на сулфатната редукция и ефективността на отстраняване на сулфати и  $\text{Cu}^{2+}$ .

Микробните горивни и електролизни клетки, базирани на ДМСП, представляват интегриран технологичен подход, при който се постига едновременно пречистване на сулфат- и метал-натоварени водни потоци и оползотворяване на част от химичната енергия на органичния субстрат под формата на електрическа енергия. Съществено предимство на тези системи е, че не се изисква добавяне на външни медиатори, тъй като микробно продуцираният сероводород изпълнява ролята на електронен медиатор. Той се окислява на анода до различни форми на сярата, включително елементарна сяра ( $\text{S}^0$ ), като по този начин участва пряко в електрохимичния цикъл на системата.

Натрупването на елементарна сяра върху анодната повърхност при продължителна експлоатация на такива БЕС може да доведе до влошаване на електрохимичните характеристики на системата. Допълнително, дизайна на МГК често не осигурява оптимални условия за развитие на микробната биомаса. В катодната зона могат да бъдат използвани различни електронни акцептори, като в повечето случаи краен електронен акцептор е кислородът от въздуха, който при редукция образува вода.

При този тип системи се запазва високият потенциал за устойчиво третиране и валоризация на сулфат- и метал-натоварени водни разтвори.

#### **4.1.1. Резултати от изследвания на двукамерна микробна горивна клетка, базирана на процеса на МСП за третиране на моделни разтвори за отстраняване на сулфати и медни йони (Вариант 1).**

Получените експериментални резултати при тези изследвания (табл. 5, 6. и фиг. 34) бяха насочени към изпитвания, свързани с третиране на моделни разтвори с високи концентрации на медни и сулфатни йони в двукамерна микробна горивна клетка (МГК), базирани на процеса на МСП и разделени от анионообменна мембрана.

Експериментите са провеждани при статичен режим на работа, като за поддържане на постоянен обем в системата се компенсират загубите от изпарение, обусловени от значителните температурни флуктуации в работната среда (24-34 °C). Това осигури относително стабилни хидродинамични условия и възможност за коректно сравнение на резултатите между отделните експериментални серии.

Обемите на рециркулиращите разтвори в катодната и анодната камери, включително свързаните с тях буферни съдове, бяха еднакви - по 600 ml. Ефективността на системата беше

оценявана в рамките на 10-дневен експлоатационен период, като промените в концентрациите на сулфати и медни йони, както и електрохимичните параметри на горивния елемент, са обобщени в табл. 5 и 6.

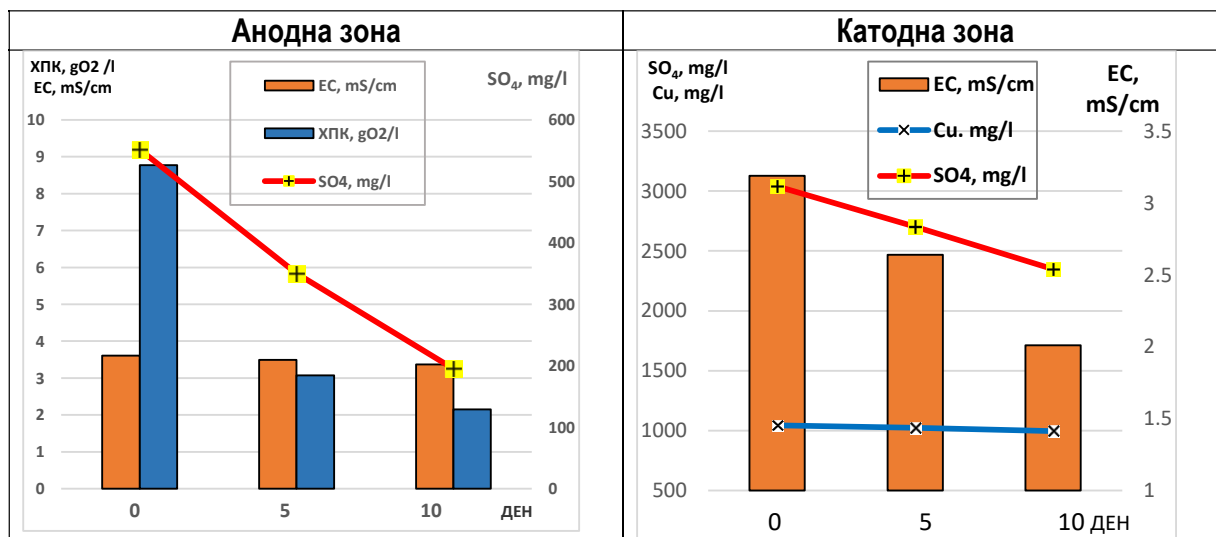
**Таблица 5. Основни технологични параметри в анодна зона на МГК при Вариант 1.**

Ден	SO <sub>4</sub> , mg/l	Скорост на МСР, mg/l. h	pH	EC, mS/cm	Eh, mV	H <sub>2</sub> S, mg/l	ХПК, gO <sub>2</sub> /l
0	552	-	7.25	3.61	-375	220	8.77
5	350	4.31	7.6	3.49	-335	206	3.07
10	195	4.17	7.85	3.37	-235	44	2.15
Степен на редукция, %	64.5%	-	-	-	-	-	75.4%

Получените данни позволяват количествена оценка на процесите на микробна сулфатна редукция, катодна редукция на метални йони и общата пречиствателна и енергийна ефективност на разработената биоелектрохимична система.

**Таблица 6. Основни технологични параметри в катодната зона на МГК при Вариант 1.**

Ден	SO <sub>4</sub> , mg/l	pH	EC, mS/cm	Eh, mV	Cu, mg/l
0	1995	2.38	3.19	355	1045
5	1680	2.83	2.64	315	1023
10	1351	3.35	2.01	277	997
Степен на редукция, %	32.2%	-	36.9%	-	4.6%



**Фигура 34.** Изменение на основните технологични параметри, в анодната и катодната зони при Вариант 1.

Получените резултати показват понижаване на концентрацията на сулфатите както в анодната, така и в катодната зони на МГК за период от 10 денонощия, което се дължи на протичащия процес на микробна сулфатредукция в анодната зона и преноса на сулфатни йони през анионообменната мембрана (АЕМ) на МГК. Същата тенденция се установява и по отношение на електропроводимостта на средата в анодната и катодната зони (табл. 5, 6 и фиг. 34.), което потвърждава заключението, че при този вариант на микробна горивна клетка с анионообменна мембрана, е възможно да се пречистват отпадъчни води с високи концентрации на сулфати. По отношение на представените стойности на Eh, концентрацията на медни йони в катодната зона и H<sub>2</sub>S и ХПК в анодната, може да се каже, че същите са логични и подкрепят получените резултати.

При направените изследвания концентрацията на сулфатите в анодната зона спада с около 64.5% (дължащо се на процеса на МСР), докато в катодната зона намаляването на концентрацията сулфатите е 32,2% (дължащо са на масовия пренос на SO<sub>4</sub> през мембраната) за период от 10 денонощия. Тук може да се отбележи значително по-високата скорост на МСР в анодната зона от процеса на масопренос на сулфати от катодната зона през АЕМ мембраната. Намаляването на концентрацията на медните йони в зоната на катода е само с около 4,6 %.

#### 4.1.2. Резултати от изследване на влиянието на площта на електродите и сепаратора.

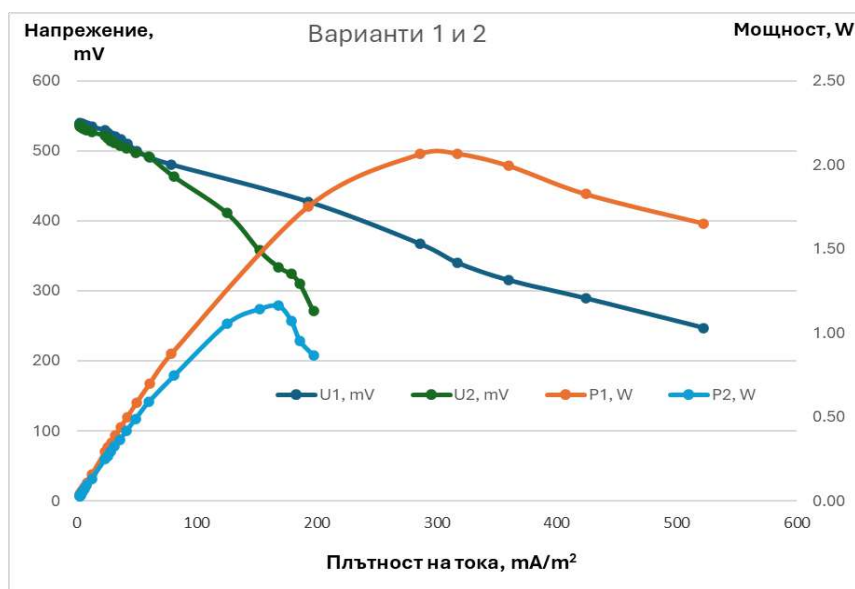
При проведените изследвания в лабораторна инсталация – Вариант 1 и 2. (фиг. 23 и 25) усилията бяха насочени към сравняване на ефективността на работа на двукамерна микробна горивна клетка с различна геометрична площ на електродите съответно - 0.002 m<sup>2</sup> и 0.02 m<sup>2</sup>, за варианти 1 и 2. Сравнението беше направено, както по отношение ефективността на отстраняване на сулфати и медни йони, така и по отношение на електрохимичните параметри на микробната горивна клетка (МГК). Използваната конструкция на горивния елемент (при Вариант 2), беше оптимизирана по отношение площта на мембраната и на електродите, като за катод и анод са използвани еднакви графитни плоскости с размери- 100x100x6 mm и анионообменна мембрана с размери 100x100 mm. Обема на анодната и катодните камери бяха еднакви – по 100 ml, съответно, еднакви бяха и обемите на буферните съдове – по 500 ml. Получените резултати (табл. 7 и 8) бяха сравнени с данните от Вариант 1 (табл. 5, 6 и фиг. 34).

**Таблица 7. Изменение на сульфати( $\text{SO}_4$ ), електропроводимост и ХПК в анодна зона на МГК при Вариант 2.**

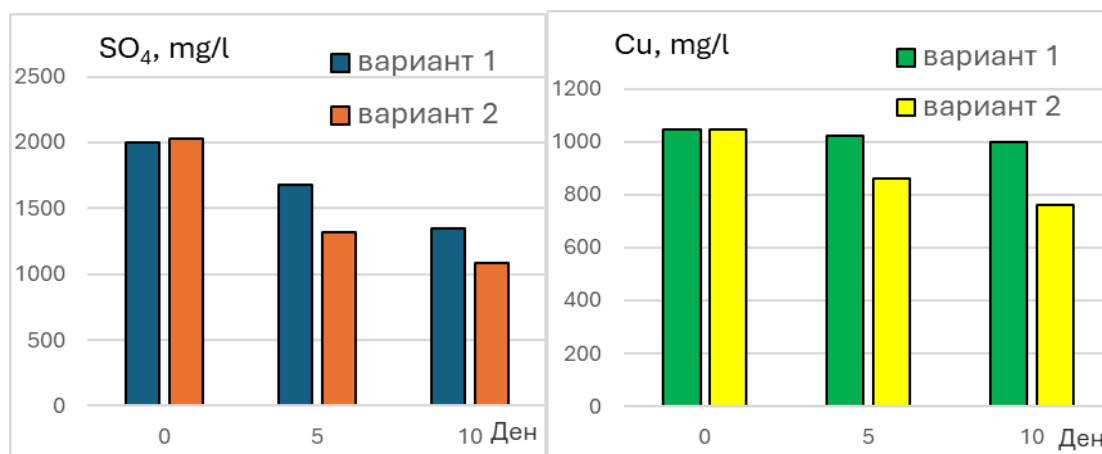
Ден	$\text{SO}_4$ , mg/l	Скорост на МСР, mg/l . h	EC, mS/cm	ХПК, $\text{gO}_2/\text{l}$
0	498	-	3.60	8.44
5	212	8.73	3.42	2.67
10	60	7.28	3.25	2.05
%	87.9%	-	-	75.7%

**Таблица 8. Основни технологични параметри(сульфати, електропроводимост и медни йони) в катодната зона на МГК при Вариант 2.**

Ден	$\text{SO}_4$ , mg/l	EC, mS/cm	Cu, mg/l
0	2030	3.22	1045
5	1316	2.53	863
10	1088	1.91	760
%	46.4%	40.9 %	27.3 %



**Фигура 35. Поляризационни криви и криви на мощността при различна площ на електродите - Варианти 1 и 2, където:  $U_1$ , mV – напрежение при Вариант 1,  $U_2$ , mV – напрежение при Вариант 2,  $P_1$ , W – мощност при Вариант 1,  $P_2$ , W – мощност при Вариант 2.**



**Фигура 36.** Сравнение между изменението на концентрациите на сулфати и медни йони в катодната зона при 2 различни площи на катода (Вариант 1 и 2).

Получените резултати (фиг. 36) показват значително влияние на площта на електродите и сепаратора върху ефективността на биоелектрохимичната система. Така например при сравнение на Вариант 1 с Вариант 2, степента на отстраняване на сулфатите нараства от 64.5% до 87.9% в анодната зона, респективно от 32,2% до 46.4% в зоната на катода. Аналогични са и резултатите и по отношение отстраняването на медните йони в катодната зона - съответно нарастване от 4,6% до 27,3%. Подобни резултати се виждат и при намаляването на електропроводимостта в катодната зона, където този параметър варира от 36,9% (Вариант 1) до 40.9 % (Вариант 2).

Друго съществено въздействие на площта на електродите се установява върху мощността на горивната клетка при двата разглеждани варианта, където ясно се вижда, че при Вариант 2 се получават значително по-високи стойности на мощността и плътност тока в сравнение с Вариант 1 (фиг. 11). Съответно  $P_2=1.99W$ ,  $I_2=317 \text{ mA/m}^2$  при Вариант 2 и  $P_1=1.07W$ ,  $I_1=168 \text{ mA/m}^2$  при Вариант 1.

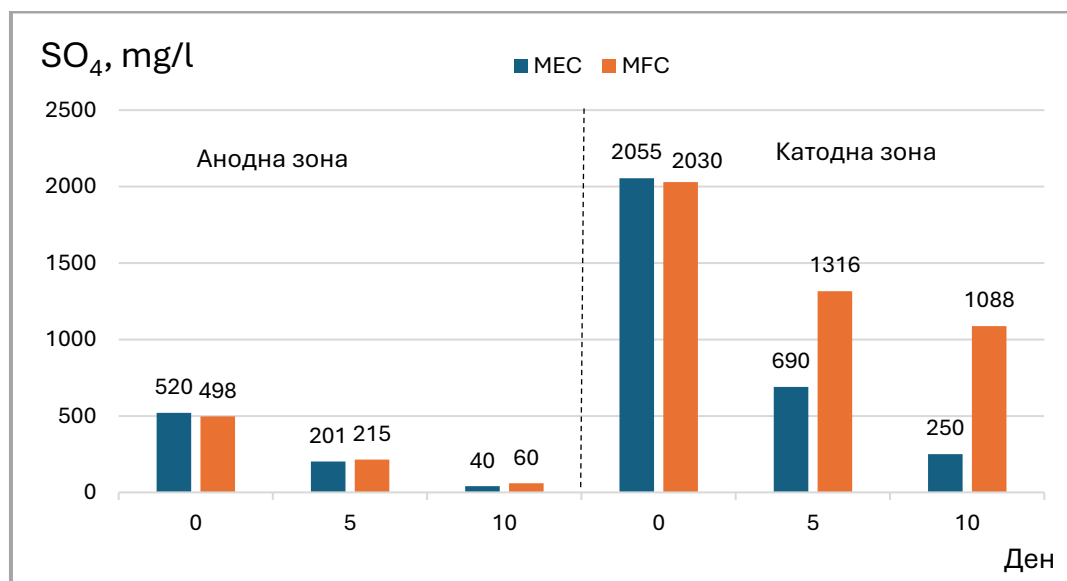
#### **4.1.3. Резултати от изследване на ефективността на отстраняване на сулфатни и медни йони, при сравнение на микробна горивна клетка (МГК) с микробна електролизна (МЕК) клетка.**

При това изследване бяха сравнени микробна горивна клетка (МГК) и микробна електролизна клетка (МЕК), реализирани в един и същи обем на биоелектрохимичната система при еднакви размери на електродите и сепаратора. Биоелектрохимичната система беше тествана при два режима на работа - в режим на микробна горивна клетка (МГК) с товарно съпротивление от 200  $\Omega$  и в режим на микробна електролизна клетка (МЕК) чрез подаване на постоянно външно напрежение от 0,7V между анода и катода на електролизната клетка и товарно съпротивление от 10  $\Omega$  (фиг. 32).

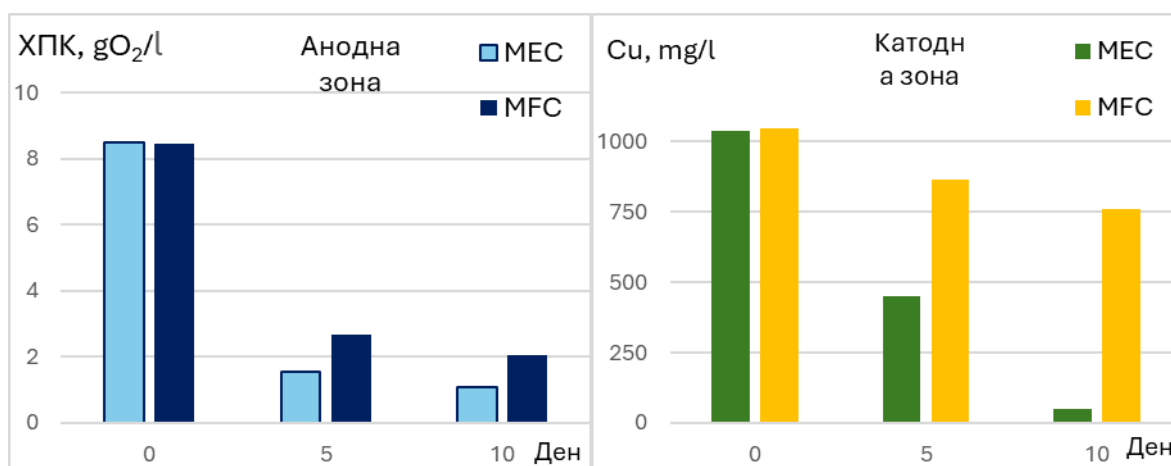
**Таблица 9.** Стойности на технологичните параметри при сравнение между микробна електролизна клетка (МЕК) и микробна горивна клетка (МГК).

Анодна зона								
	SO <sub>4</sub> , mg/l		Скорост на МСР, mg/l. h		EC, mS/cm		ХПК, gO <sub>2</sub> /l	
Ден	МЕК	МГК	МЕК	МГК	МЕК	МГК	МЕК	МГК
0	520	498	-	-	3,55	3,60	8.48	8.44
5	201	215	13.9	8.5	3,27	3.42	1.55	2.67
10	40	60	9.5	5.8	3,01	3,25	1.08	2.05
%	92,3%	87.90%	-	-	-	-	87.60%	75.70%

Катодна зона						
	SO <sub>4</sub> , mg/l		EC, mS/cm		Cu, mg/l	
Ден	МЕК	МГК	МЕК	МГК	МЕК	МГК
0	2055	2030	3,30	3,22	1035	1045
5	690	1316	1.23	2.53	450	863
10	250	1088	0.85	1.91	50	760
%	87.80%	46.40%	74.20%	40.90%	95.10%	27.30%



**Фигура 37.** Сравнение между изменението на концентрациите на сулфати при работа на БЕС като горивна (МГК) и електролизна (МЕК) клетка.



**Фигура 38.** Сравнение между изменението на концентрациите на медни йони и ХПК, при работа на БЕС като горивна (МГК) и електролизна (МЕК) клетка.

Експеримента е проведен при статични условия, като използваните технологични разтвори и хранителна среда за СРБ бяха - съответно за катодната зона – 2 g/l SO<sub>4</sub> и 1 g/l Cu<sup>2+</sup>, а в анодната зона – сулфати под формата на MgSO<sub>4</sub> - 1 g/l (модифицирана среда за СРБ). Получените резултати са представени в таблица 9, фиг. 37 и 38.

Анализът на получените резултати (табл. 9 и фиг. 37 и 38) показва значително подобрене в ефективността на работа на биоелектрохимичната система (БЕС) при режим на работа като микробна електролизна клетка (МЕК) в сравнение с режима на работа като микробна горивна клетка (МГК). Доказателство за това са получените по-високи степени на отстраняване на сулфатите в катодната зона до 87,8% при МЕК в сравнение с 46,4% при варианта на МГК за период от 10 дни. Още по-убедителни са получените резултати по отношение намаляването на концентрацията на медни йони в катодната област, където при варианта на МЕК се достига до 95,1% в сравнение с 27,3 % при вариант 1 на МГК – за период от 10 дни.

#### 4.1.4. Резултати от изследване ефективността на работа на трикамерна микробна обезсоляваща горивна клетка (MDFC) (Лабораторна инсталация -Вариант 3)

Изследвания за обезсоляване на моделни разтвори в трикамерна MFDC базирана на процеса на MCP с анионообменна мембрана тип AMI-7001S и катионообменна мембрана тип CMI-7000S. Използваната конструкция на МГК, електродите и мембраните са същите както при предходните варианти. Изследванията са направени при статични условия, с компенсиране на загубите от изпарение в системата при стайна температура (22-24°C). Обемите на рециркулиращите разтвори в катодната, анодната и обезсоляващата (междинна) камери, заедно с буферните съдове, бяха еднакви - по 600 ml. Резултатите от работата на горивния елемент са представени в таблица 10. Използвани са моделни разтвори съгласно фиг. 25 със следните композиции- 1-Анодна зона, разтвор с модифицирана хранителна среда за СРБ, с 1 g/l MgSO<sub>4</sub>, pH - 7,5; 2-междинна зона, с разтвор на CuSO<sub>4</sub> (Cu<sup>2+</sup>- 1018 mg/l, SO<sub>4</sub> – 2,03g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- 0,5g/l); 3 - Катодна зона с разтвор на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0,5g/l). Използвано е товарно съпротивление от 200Ω.

**Таблица 10.** Стойности на основните технологични параметри в трикамерна MFDC.

<b>Анодна зона (MFDC - SRB)</b>						
Ден	SO <sub>4</sub> , mg/l	Cu, mg/l	pH	EC, mS/cm	Eh, mV	ХПК, gO <sub>2</sub> /l
1	450	-	7.59	3.93	-355	8.51
4	216	-	7.66	3.66	-330	4.89
7	110	-	7.70	3.54	-95	3.05
10	95	-	7.81	3.47	-77	2.44
<b>Междинна зона (MFDC – CuSO<sub>4</sub>)</b>						
Ден	SO <sub>4</sub> , mg/l	Cu, mg/l	pH	EC, mS/cm	Eh, mV	-
1	1995	1045	2.38	3.93	426	-
4	1350	734	2.62	3.21	385	-
7	1100	469	2.84	2.85	354	-
10	984	325	2.98	2.77	325	-
<b>Катодна зона (MFDC – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>						
Ден	SO <sub>4</sub> , mg/l	Cu, mg/l	pH	EC, mS/cm	Eh, mV	-
1	440	189	2.47	2.02	422	-
4	431	173	2.53	1.72	415	-
7	398	112	2.75	1.34	355	-
10	377	98	2.89	1.21	345	-

При този вариант на трикамерна биоелектрохимична система, работеща в режим на обезсоляваща микробна горивна клетка (MFDC), също се получиха перспективни резултати. От получените резултати може да се направи извода, че скоростта на микробна сулфатредукция в анодната зона е значително по-висока от интензивността на масопренос на сулфатните йони през анионообменната мембрана, което е лимитиращ фактор за процеса на микробна сулфатредукция. От друга страна, значителна част от разтворените медни йони преминават в катодната зона през СЕМ, като остатъчната им концентрация достига до 98 mg/l в края на 10 дневния период.

От друга страна, намаляването на концентрацията на медни йони в междинната (обезсоляваща) камера е с около 69,2%, докато намаляването на концентрацията на сулфатите е с 51,1% за 10 дневен период. За увеличаване на степента на обезсоляване е необходимо до се проведат допълнителни експерименти с работа на горивния елемент в режим на електролизна клетка чрез подаване на външно напрежение и при по-ниски стойности на товарното съпротивление.

#### **4.1.5. Резултати от изследвания за установяване влиянието на началната концентрация на сулфати в третираните кисели руднични води върху ефекта на пречистване на сулфатите в катодната и анодната зони на MFC.**

Основна задача на настоящото изследване е да се оцени влиянието на началната концентрация на сулфатните йони в католита върху степента на миграцията им през АЕМ, електрохимичните параметри на MFC – напрежение, ел. ток и мощност, редукцията на медните йони в катодната зона и степента на пречистване на AMD.

За постигане на поставените задачи е проведен идентичен експеримент в лабораторна инсталация, представена на фиг. 25, при три различни начални концентрации (4.5, 9.0 и 12.0 g/l) на сулфати в католита (синтетичните AMD). Продължителността на експериментите е 96 часа (5 денонощия), като всички са реализирани при идентични хидравлични, температурни и електрохимични условия, което позволява коректно сравнение на получените резултати.

Преди началото на всеки експеримент мембраната е подменяна с нова, а електродите са почиствани механично за отстраняване на натрупаните отлагания от елементарна сяра и мед, които могат да повлияят върху електрохимичната активност на системата. Като донор на електрони за процеса на микробна сулфатредукция е използвана отпадъчна спиртна шлемпа от винопроизводството, предварително разреждана в съотношение 1:1 с дестилирана вода и неутрализирана до pH 7,5. Използването ѝ има за цел едновременно осигуряване на въглероден източник за сулфатредуциращите бактерии и оползотворяване на органичен отпадък. Експериментите са проведени в периодичен режим с продължителност 96 h. Анолитът е рециркулиран с дебит 5 l/h, като pH е поддържано в границите на оптималните стойности за активността на сулфатредуциращите бактерии. Като католит е използван моделен разтвор на кисели руднични води с три начални концентрации на сулфати – 4,5; 9,0 и 12,0 g/l, както и  $\text{Cu}^{2+}$  йони с концентрация около 150 mg/l. pH на католита е коригирано до 2,0 с цел възпроизвеждане на характерните условия на реалните кисели руднични води.

Получените резултати показват ефективна миграция на сулфатните йони през мембраната от катодната към анодната зона, където протичат процесите на ДМСП и окисление на образувания биогенен  $\text{H}_2\text{S}$ . Установено е, че началната концентрация на сулфатите оказва съществено влияние върху електрохимичните характеристики на системата и ефективността на процесите на йонен транспорт и отстраняване на замърсителите.

**Таблица 11.** Динамиката на сулфатни йони, електропроводимост, pH и съдържание на медни йони в катодната зона на MFC при 3 различни начални концентрации на  $\text{SO}_4$ .

	Параметър	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	Общо отстраняване, %
Вариант 1	$\text{SO}_4^{2+}$ , mg/l	4574	4049	3685	3484	2870	37.25
	$\text{Cu}^{2+}$ , mg/l	150.7	110.2	70.1	37.2	16.3	89.18
	EC, mS/cm	12.98	10.91	10.05	9.39	8.58	33.90
	pH	2.0	1.8	1.9	2.3	2.6	-
Вариант 2	$\text{SO}_4^{2+}$ , mg/l	9050	7880	6830	5900	5250	41.99
	$\text{Cu}^{2+}$ , mg/l	150.7	70.4	45.7	16.1	9.4	93.76
	EC, mS/cm	18.12	15.20	13.20	11.70	10.22	43.60
	pH	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	-
Вариант 3	$\text{SO}_4^{2+}$ , mg/l	12100	10200	8100	7500	6400	47.11
	$\text{Cu}^{2+}$ , mg/l	150.7	44.3	16.7	8.2	2.1	98.61
	EC, mS/cm	24.15	19.90	16.60	13.40	11.56	52.13
	pH	2.0	2.4	2.7	2.9	3.1	-

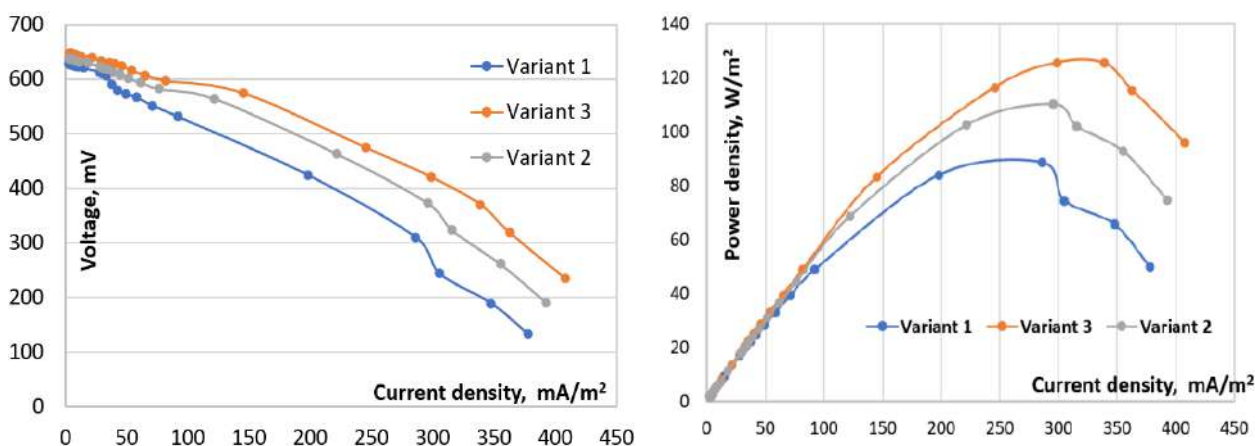
При увеличаване концентрацията на  $\text{SO}_4$  се установява и нарастване на степента на миграция на сулфатите през АЕМ и съответно намаляване на електропроводимостта на католита, като съгласно получените резултати отстраняването на сулфатите нараства от 37.25% до 47.11%, а електропроводимостта на католита намалява от 33.90% до 52.13%. В същото време, отстраняването на медните йони ( $\text{Cu}^{2+}$ ), също нараства от 89.18% до 98.61%, вероятно в следствие на редукцията им върху катодната повърхност.

В зоната на анода (Таблица 12) се наблюдава интензивен процес на микробна сулфатредукция, катализиран от присъстващите в анодната зона СРБ и при миграция през АЕМ на сулфати, явяващи се необходимия акцептор на електрони при процеса. Доказателство за процеса на ДМСП, е нарастващата концентрация на  $\text{H}_2\text{S}$  в анолита от 180 mg/l до 550 mg/l съответно при първи и трети вариант на синтетичните AMD в зоната на катода. По-високите концентрации на  $\text{H}_2\text{S}$ , могат да се окажат токсични и за самите СРБ, при което да се инхибира и процеса на MSR. Такъв ефект е коментиран при изследванията на Feng et al., 2016. Същевременно се установява и намаляване на стойността на ХПК (COD) от 32.10  $\text{gO}_2/\text{l}$  (вариант 1) до 29.70  $\text{gO}_2/\text{l}$  (вариант 3) от начална стойност 41.20  $\text{gO}_2/\text{l}$ . Тези резултати показват по-пълно утилизирание на използвания органичен субстрат (отпадъчна спиртна шлемпа) при увеличаване на концентрацията на сулфатните йони в католита.

**Таблица 12.** Динамиката на сулфатни йони, COD, електропроводимост и сероводород в анодната зона на MFC при 3 различни начални концентрации на  $\text{SO}_4$ .

	Параметър	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h
Вариант 1	$\text{SO}_4$ , mg/l	933.4	540.4	397.9	193.6	144.2
	Скорост на MCP, mg/l. h		38.3	29.7	25.4	25.5
	COD, $\text{gO}_2/\text{l}$	41.20	39.60	37.62	33.20	32.10
	EC, mS/cm	12.05	13.30	14.52	16.35	17.95
	$\text{H}_2\text{S}$ , mg/l	0	90	120	160	180
Вариант 2	$\text{SO}_4$ , mg/l	945	705	640	506	430
	Скорост на MCP, mg/l. h		58.8	52.6	46.5	44.9
	COD, $\text{gO}_2/\text{l}$	41.20	37.50	35.52	32.10	30.10
	EC, mS/cm	12.11	13.90	15.40	17.61	19.23
	$\text{H}_2\text{S}$ , mg/l	0	140	205	280	330
Вариант 3	$\text{SO}_4$ , mg/l	950	910	830	790	750
	Скорост на MCP, mg/l. h		80.8	85.8	66.1	61.5
	COD, $\text{gO}_2/\text{l}$	41200	36.30	34.30	31.10	29.70
	EC, mS/cm	12.15	14.65	16.60	19.55	21.51
	$\text{H}_2\text{S}$ , mg/l	0	240	360	480	550

По отношение влиянието върху електрохимичните параметри (фиг. 40), очаквано с увеличаване на концентрацията на сулфатите, се наблюдава и повишаване на електропроводимостта както в катодната така и анодната зона на MFC. Това от своя страна води до повишаване на анодния и катодния ток на горивната клетка и повишаване на мощността. Тези очаквани изменения на електрохимичните параметри се потвърждават от измерените поляризационни криви и криви на мощността при трите изследвани варианта (фиг. 40). Съответно, максималната стойност на плътността на тока нарастват от 286 до 339 mA/m<sup>2</sup>, а максималната стойност на плътността на мощността нараства от 89 до 125 W/m<sup>2</sup> при варианти 1 и 3, което е увеличаване с около 40.4%.



**Фигура 40** Поляризационни криви и криви на мощността при трите изследвани варианта на 96 час.

#### 4.1.6. Резултати от сравнителна оценка на MFC и МЕС, базирани на микробна сулфатредукция, при третиране на моделни кисели руднични води.

Тази група експерименти са реализирани в лабораторна инсталация, представена на фиг. 33. В изследванията са използвани моделни киселинни руднични води, чиито химичен състав в значителна степен съответства на характеристиките на реални КРВ, формирани в райони с активна миннодобивна дейност при експлоатация на полиметални рудни находища. Като донор на електрони и източник на въглерод за процеса на MSR, е използвана отпадъчна спиртна шлемпа. Спиртната шлемпа е комплексен субстрат, отделен след дестилация на алкохол от ферментационната среда с високи стойности на ХПК (35000 - 75000 mgO<sub>2</sub>/l), за който е установено, че успешно може да се утилизира при процеса на микробна сулфатредукция (Gonçalves et al., 2007).

Съдържанието на сулфати в използваната спиртна шлемпа варира в границите от 0.5 до 0.9 g/l, което я прави подходящ субстрат за протичане на процеса на MCP. Независимо от това, с цел достигане на оптимално съотношение между химичната потребност от кислород и концентрацията на сулфати (COD/SO<sub>4</sub>), при първоначално инокулиране на биореактора към спиртната шлемпа са добавени допълнително сулфати (под формата на MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) до достигане на концентрация от 1.5 g/l в средата.

С цел осигуряване на ефективна адаптация на СРБ към спиртната шлемпа, е направено предварително култивиране в непрекъснат режим при контактно време от 3 денонощия за период от 1 месец в обема на биореактора. След тази първоначална подготовка, обемите в анодния кръг на BES (биореактор, буферен обем и анодната камера) са запълнени със свежа спиртна шлемпа, без добавяне на допълнителни сулфати.

Паралелно с това катодните обеми (катодна камера- 0.2 dm<sup>3</sup> и буферен обем- 0.6 dm<sup>3</sup>) са запълнени с моделни кисели руднични води, с химичен състав, представен в таблица 13.

Експериментите в BES са проведени в периодичен режим, за периоди от 5 денонощия. По време на работа течната фаза в BES е непрекъснато рециркулирана чрез перисталтични помпи (5) с дебит 5 l/h, както в анодния, така и в катодния контур (фиг. 33). Стойността на pH в анолита ежедневно е коригирана до pH - 7,5 чрез дозиране на 1N p-p NaOH в буферния обем (позиция 7 във фиг. 33.).

**Таблица 14.** Динамика на технологичните параметри в анолита на BES при режим на работа MFC/ MEC за 96 часа.

	Параметър	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h
MFC режим	pH	7.77	6.43	7.86	6.88	8.33
	EC, mS/cm	17179	18446	19980	20020	15380
	ORP, mV	-308	-375	-382	-409	-366
	COD, gO <sub>2</sub> /l	44.5	41.3	41.1	40.6	40.1
	SO <sub>4</sub> , mg/l	974	543	218	398	140
	HS <sup>-</sup> , mg/l	10.4	87.2	132.7	215.3	178.4
MEC режим	pH	6.89	7.21	7.43	7.56	7.57
	EC, mS/cm	15380	17055	18698	19290	19236
	ORP, mV	-366	-312	-368	-325	-403
	COD, gO <sub>2</sub> /l	43.8	40.07	39.3	38.2	37.4
	SO <sub>4</sub> , mg/l	331	426	188	93	65
	HS <sup>-</sup> , mg/l	12.5	4.2	4.1	3.8	2.8

Получените резултати се отразяват протичането на два взаимосвързани и паралелни процеса в BES – хетеротрофна микробна сулфатредукция в анодната зона с използване на отпадъчна спиртна шлемпа като донор на електрони и източник на органичен въглерод, и от друга страна - електрохимична редукция на присъстващите в KPB метали, протичаща в зоната на катода.

Осъществяването на тези процеси е възможно, благодарение на генерираното електрическо напрежение, между анода и катода при варианта на MFC и на допълнително подаденото външно напрежение при варианта на MEC. По този начин се реализира и принудителен пренос на аниони през сепаратора (анионообменна мембрана - АЕМ), като в случая на KPB това се оказват предимно йоните на сулфатите. Преминали през АЕМ от катодната в анодната зона, сулфатите попадат в зона на активна микробна сулфатредукция, където много бързо се редуцират до H<sub>2</sub>S (при pH около 7.5) във водоразтворимата форма като HS<sup>-</sup>. От друга страна, продуцирания H<sub>2</sub>S се явява медиатор в електронния пренос към повърхността на анода, като се окислява в зависимост от различни фактори, до форми на сярата с по-висока валентност, включително и до елементарна сяра (Rodrigues et al., 2020).

При тази серия от експерименти е изследвана работата на BES в два варианта на работа – като микробна горивна клетка (MFC) и като микробна електролизна клетка (MEC) в периодичен режим, като за процеса на микробна сулфатредукция е използвана отпадъчна спиртна шлемпа за време от 96 часа.

Получените резултати (Таблица 14 и 15), позволяват анализ и интерпретация по отношение протичащите процеси в анодната и катодната зони на BES при двата режима на работа - като MFC и MEC.

При MFC, в анодната зона (табл. 14) за време от 96 часа, се установява пренос на сулфатни йони от катодната зона, за което е доказателство намаляването им в анодната секция. Окислително-редукционния потенциал (ORP) през цялото време е в диапазона от -384 до -409 mV, което показва силно редукционни условия в средата. Постепенно концентрацията на сулфатите намалява от 974 mg/l (1-вия ден) до 140 mg/l (5-тия ден), което показва, че скоростта на микробна сулфатредукция е по-висока от скоростта на миграция на  $\text{SO}_4$  през AEM. В същото време концентрацията на  $\text{HS}^-$  в средата също нараства (от 10.4 до 215 mg/l), което показва, че анодният ток не е достатъчен, медиатора ( $\text{HS}^-$ ) в електронния пренос, да се окисли с достатъчна степен върху анодната повърхност.

**Таблица 15.** Динамика на технологичните параметри в католита на BES при режим на работа MFC/ MEC за 96 часа.

	Параметър	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h
MFC режим	pH	2.82	2.77	3.2	3.63	3.68
	EC, mS/cm	4284	3658	3136	2928	2605
	ORP, mV	250	210	225	204	229
	$\text{SO}_4$ , mg/l	2752	2596	2363	2129	1989
	Cu, mg/l	77.7	66.3	50.6	35.5	24.1
	Zn, mg/l	10.2	-	9.19	-	9.03
	Fe, mg/l	10.8	-	10.5	-	10.4
	Mn, mg/l	4.6	-	4.5	-	4.5
	Al, mg/l	4.5	-	4.4	-	4.4
MEC режим	pH	2.81	4.14	4.74	4.97	5.69
	EC, mS/cm	4272	3590	3055	2650	2118
	ORP, mV	229	240	206	203	178
	$\text{SO}_4$ , mg/l	2797	2370	2205	1910	1459
	Cu, mg/l	77.3	56,3	40.2	22.1	3.3
	Zn, mg/l	10.4	-	7.4	-	4.3
	Fe, mg/l	10.8	-	10.5	-	0.5
	Mn, mg/l	4.5	-	4.4	-	4.4
	Al, mg/l	4.5	-	3	-	0.6

Особен интерес представлява поведението на BES при работа в режим на MEC в анодната зона (табл. 15). При този режим се наблюдава съществено понижаване на концентрациите както на сероводород ( $\text{HS}^-$  от 12.5 до 2.8 mg/l), така и на сулфатите (от 331 до 65 mg/l). Освен това, стойността на COD при този режим показва по-голям спад (до 37.4 g/l) в сравнение с варианта на MFC (до 40.1 g/l). Получените резултати показват нарастване на скоростта на MSR при експлоатация на системата в режим MEC спрямо режима MFC.

Динамиката на технологичните параметри в катодната зона на BES при двата режима на работа е в съответствие с по-горе представените резултати и ясно отразява влиянието на режима на експлоатация върху ефективността на процесите. В рамките на експеримента (96 часа) при работа в режим на MFC степента на отстраняване на сулфатите от AMD достига 27.7%, докато при режим на MEC се отчита значително по-висока ефективност - 47.8%.

По отношение на тежките метали, присъстващи в състава на AMD, при работа на системата в режим MFC се наблюдава ниска ефективност на отстраняване, като концентрациите на всички метали, с изключение на  $\text{Cu}^{2+}$ , остават практически непроменени. Съществено намаляване е установено единствено при медните йони, за които степента на редукция достига 69,0%. За разлика от това, при работа на системата в режим MEC се постига значително по-висока степен на отстраняване на металните йони, съответно:  $\text{Cu}^{2+}$ - 95,7%,  $\text{Zn}^{2+}$ - 58,7%,  $\text{Al}^{3+}$ -86,7% и  $\text{Fe}^{2/3+}$ -95,4%.

При мангановите йони ( $\text{Mn}^{2+}$ ) не се установява съществена промяна в концентрацията нито при режим MFC, нито при режим MEC. Това показва ограничена склонност на този елемент към редукция или утаяване при изследваните експериментални условия.

Наблюдаваните резултати могат да бъдат обяснени чрез действието на два основни механизма, влияещи върху формата и поведението на металните йони, съдържащи се в третираните руднични води. Първият механизъм е свързан с електрохимичния потенциал на металите, който определя възможността за тяхната електрохимична редукция и отлагане върху катодната повърхност. Вторият механизъм е следствие от промените в pH на средата, които влияят върху разтворимостта и утаяването на металните съединения.

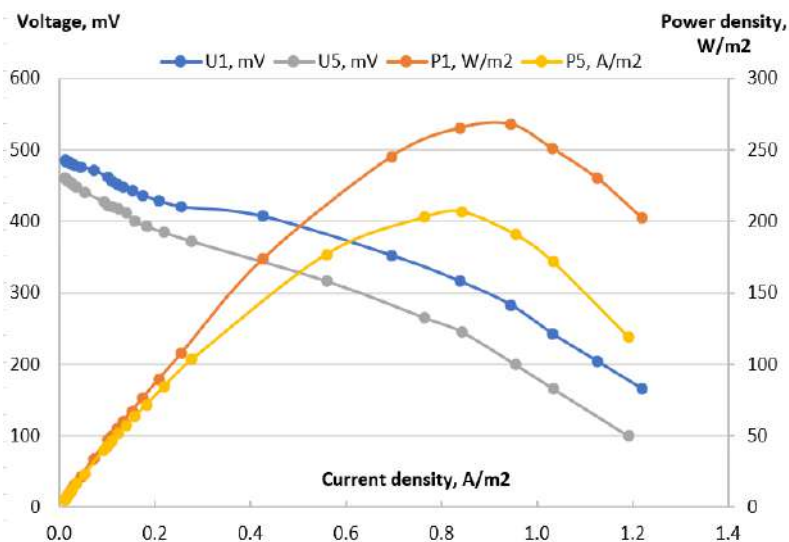
За типичните за КРВ тежки метали (Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Cd и др.), е установено, че при подходящи условия те могат да бъдат редуцирани и отложени върху повърхността на катода в микробни горивни и електролизни клетки (MFC/MEC) (Kumbhar et al., 2021). Металите с положителен редокс-потенциал като  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ , и  $\text{Co}^{2+}$  успешно се отлагат върху катода при работа в режим на MFC. За разлика от тях, метали с по-ниски редукционни потенциали, като  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , изискват прилагане на допълнителен потенциал, чрез външно напрежение, което е демонстрирано в режим на MEC (Tao et al., 2014).

В настоящото изследване (табл. 15) това поведение се потвърждава експериментално, като при работа на системата в режим MFC се отчита ефективно отстраняване единствено на  $\text{Cu}^{2+}$  (69,0%). При работа в режим MEC се постига значително по-висока степен на редукция, включваща не само  $\text{Cu}^{2+}$  (95,7 %), също така  $\text{Al}^{3+}$  (86,7 %) и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (95,4 %). Реализира се и частично отстраняване на  $\text{Zn}^{2+}$  (58,7 %).

Отстраняването на  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , вероятно се дължи на електрохимичното им редуциране и последващо отлагане върху катодната повърхност, като при режим MEC процесът се подпомага от приложено външно електрическо напрежение, а при работа в режим на MFC процесът протича без допълнително внасяне на енергия в системата. За разлика от тях, намаляването на концентрациите на  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2/3+}$  се дължи на утаяването им под формата на слабо разтворими хидроксиди, вследствие на повишаването на pH в катодната зона, което е по-силно изразено при режима MEC.

По отношение на мангановите йони ( $\text{Mn}^{2+}$ ), не се установява съществена промяна в концентрацията при нито един от двата изследвани режима на работа на БЕС. В хода на

експериментите и при двата режима се регистрира нарастване на стойността на рН в катодната зона, като при режим MFC рН достига 3,68, докато при режим MEC се повишава до 5,69. Подобен ефект на повишаване на рН при третиране на AMD в BES е докладван и при други изследвания (Ostermeyer et al., 2023) и може да бъде разглеждан като допълнително положително въздействие върху качеството на третираните отпадъчни води.



**Фигура 41.** Криви на поляризация и плътност на мощността в MFC режим, измерени за 1 и 5 дни по време на експеримента

При анализа на електрохимичните параметри в BES е важно да се отбележи промяната на максималните стойности на плътността на мощността и тока в началото и в края на експеримента. Това илюстрират поляризационните криви и кривите на мощността (фиг. 41), измерени на първия и петия ден от експеримента при режим на работа като MFC. Наблюдава се, че максималната стойност на мощността намалява от  $P_1=268 \text{ W/m}^2$  до  $P_5=207 \text{ W/m}^2$ , като едновременно с това плътността на тока също се понижава от  $I_1=0.9 \text{ A/m}^2$  до  $I_5=0.8 \text{ A/m}^2$ . Тези промени, се дължат на няколко фактора – промени на рН и електропроводимостта в анолита и католита, изменение в концентрацията на  $\text{H}_2\text{S}$  в анолита, както и влияние на вида и концентрацията на акцептора на електрони в катодната зона (кислород,  $\text{Cu}^{2+}$ , и др.).

#### 4.1.7. Резултати от изследвания с отпадъчни органични субстрати (спиртна шлемпа и винаса), като донори на електрони за процеса на микробна сулфатредукция в анодната зона на МГК.

Преди използването на отпадъчните органични субстрати от спиртоварната индустрия – шлемпа и винаса като донори на електрони за процеса на микробна сулфатредукция в анодната зона на БЕС, беше направено началното им охарактеризиране. Винасата е предоставена от частна винарна от района на гр. Пазарджик, а спиртната шлемпа е от фирма “Кехлибар- АД” с. Световрачене.

Винасата се характеризира с високо органично натоварване под формата на химична потребност от кислород (ХПК) в диапазона 15 и 65  $\text{gO}_2/\text{l}$ , ниско рН (3.5-5.0) и добре балансирано съдържание на макро- и микроелементи. Високите концентрации на разтворими твърди вещества се дължат на използваните суровини като захарна тръстика, захарно цвекло, сладко сорго, грозде и агава. В допълнение, органичната материя във винасата е лесно разградима, което я прави подходяща за анаеробно третиране чрез микробна сулфатредукция и биометанизация (Liamleam et al., 2017).

Спиртната шлемпа също се характеризира с високи стойности на ХПК, вариращи от 10 до 100 gO<sub>2</sub>/l и още по-ниско pH (1.8-3.5). Поради това изхвърлянето ѝ без предварителна обработка представлява сериозен екологичен риск заради високия ѝ потенциал за замърсяване. Следователно, както винасата, така и спиртната шлемпа са отпадъчни води с висок замърсяващ потенциал и изискват подходящо третиране, преди да бъдат изхвърлени в околната среда.

**Таблица 16.** Химичен състав на спиртната шлемпа.

Спиртна шлемпа	Параметър	Стойност
	pH	3.46
	Сухо вещество, %	3.42
	ХПК, gO <sub>2</sub> /l	57.3
	SO <sub>4</sub> , mg/l	465.23
	D(+) целобиоза, g/l	0.52
	D(+) глюкоза, g/l	0.28
	D(+) ксилоза, g/l	0.13
	D(+) маноза, g/l	0.53
	D(+) галактоза, g/l	0.03
	L(+) арабиноза, g/l	0.07

В таблица 16 са показани параметрите на доставената спиртна шлемпа. Отпадъчните води се характеризират с високо органично натоварване (57 gO<sub>2</sub>/l) и разнообразен захарен състав. След интерпретация на получените резултати и с цел осигуряване на сравнимост на данните, както и поради значително по-ниските стойности на ХПК в стандартната хранителна среда за СРБ (Postgate-B), бе взето решение да се работи с поне двукратно разреден отпадъчен органичен субстрат.

**Таблица 17.** Химичен състав на винасата.

Винаса	Параметър	Стойност
	pH	3.33
	Сухо вещество, %	3.08
	ХПК, gO <sub>2</sub> /l	70.5
	SO <sub>4</sub> , mg/l	0.169
	D(+) целобиоза, g/l	0.51
	D(+) глюкоза, g/l	0.6
	D(+) ксилоза, g/l	2.23
	D(+) маноза, g/l	0.4

От резултатите, представени в таблица 17, се вижда, че винасата има още по-високо органично натоварване (70 gO<sub>2</sub>/l) и богато съдържание на захари, като концентрацията на

ксилозата е значително по-висока в сравнение със спиртната шлемпа, поради растителния източник на суровината. Поради тази причина бе взето решение експериментите да се провеждат с трикратно разреден субстрат.

Основните резултати от изследването на отпадъчните органични субстрати (шлемпа и винаса) като донори на електрони в анодната зона на БЕС са представени по-долу. В лабораторната инсталация (фиг. 31) биореакторът за микробна сулфатредукция (МСР) беше предварително инокулиран със сулфат-редуциращи бактерии (СРБ) и култивиран съгласно раздел „Материали и методи“ с хранителна среда Postgate-B. След формиране на активна биомасата, реакторът беше зареден с един от трите варианта на органичен електронен донор – лактат (контрола), винаса или спиртна шлемпа, в съответствие с т. 3.2.2. от раздел „Материали и методи“. Данните за основните технологични параметри на отпадъчните води за всеки от трите изследвани варианта при седемте тествани контактни времена са представени в таблици 18, 19 и 20.

**Таблица 18.** Технологичните параметри при различни контактни времена на работа на лабораторната инсталация за ДМСР с контролна проба (Вариант 1).

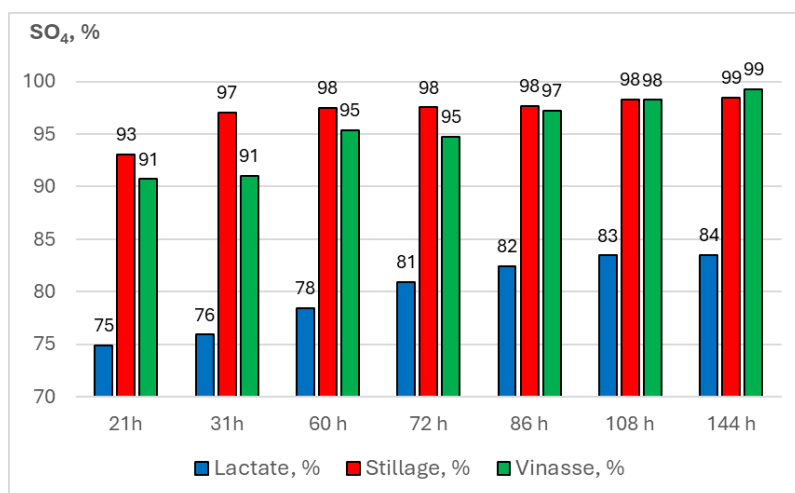
Лактат		Захранващ разтвор	21h	31h	60h	72h	86h	108h	144h
	pH	7.51	6.9	7.67	7.52	7.66	7.69	7.71	7.99
	Eh (mV)	32.1	-380	-397	-414	-409	-405	-377	-367
	EC (mS/ cm)	11.12	11.30	10.75	10.796	10.77	10.92	10.80	9.21
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/1)	3.050	0.766	0.735	0.657	0.583	0.537	0.505	0.503
	S <sup>2-</sup> (mg/1)	-	198.7	235.4	577.1	448.1	346.4	240.2	35.5
	COD (g/1)	6.45	5.6	4.9	4.6	4.2	3.5	2.1	1.9

**Таблица 19.** Технологичните параметри при различни контактни времена на работа на лабораторната инсталация за микробна сулфатредукция със спиртна шлемпа (Вариант 2).

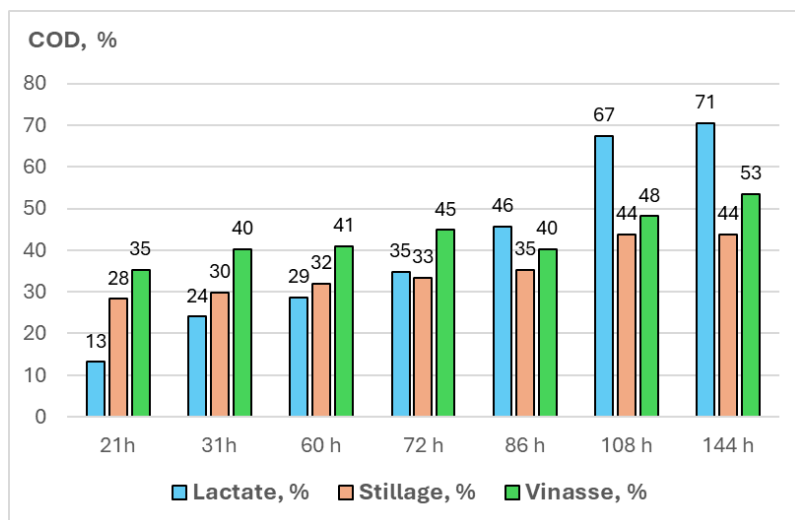
Спиртна шлемпа		Захранващ разтвор	21h	31h	60h	72h	86h	108h	144h
	pH	7.51	6.54	6.96	7.03	7.22	7.26	7.43	7.62
	Eh (mV)	21.1	-395	-398	-412	-401	-357	-383	-375
	EC (mS/cm)	17.520	16.133	15.93	16.03	16.17	15.79	15.36	15.13
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/1)	3.542	0.246	0.105	0.088	0.087	0.082	0.061	0.053
	S <sup>2-</sup> (mg/1)	-	141.1	269.6	640.7	565.6	480.1	267.4	243.5
	COD (g/1)	27.2	19.5	19.1	18.5	18.1	17.6	15.3	15.3

**Таблица 20.** Технологичните параметри при различни контактни времена на работа на лабораторната инсталация за микробна сулфатредукция с винаса (Вариант 3).

Винаса		Захранващ разтвор	21h	31h	60h	72h	86h	108h	144h
	pH	7.51	6.63	6.71	6.86	6.87	6.98	7.15	7.51
	Eh (mV)	22.5	-366	-416	-420	-378	-355	-354	-312
	EC (mS/cm)	16.155	15.16	15.59	15.49	15.44	14.263	14.268	13.44
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/l)	3.482	0.323	0.312	0.010	0.183	0.097	0.061	0.025
	S <sup>2-</sup> (mg/l)	-	146.8	173.6	402.9	368.7	171.8	187.6	151,62
	COD (g/l)	30.1	19.5	18	17.8	16.6	18	15.6	14



**Фигура 42.** Степен на отстраняване на Сулфати, за 7 различни контактни време при три варианта на донора на електрони, за процеса на МСР в зоната на анода на МГК.



**Фигура 43.** Степен на отстраняване на ХПК, за 7 различни контактни време при три варианта на донора на електрони, за процеса на МСР в зоната на анода на МГК.

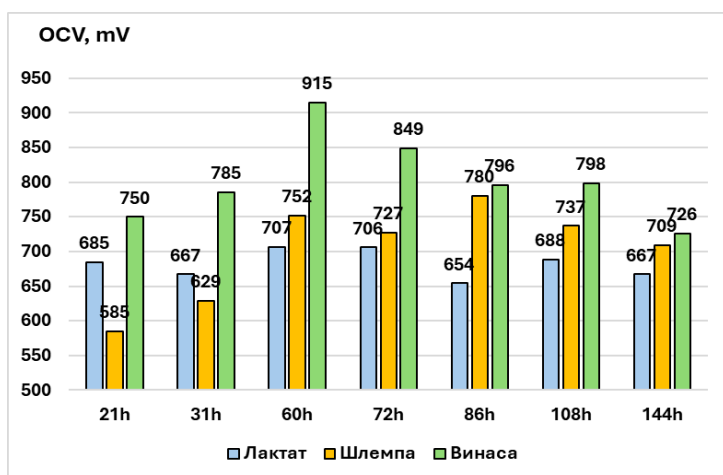
При проведените експерименти с трите различни донора на електрони – лактат (контрола), спиртна шлемпа и винаса, стойностите на рН бяха проследени при 7 различни контактни времена. Наблюдава се спад на стойностите на рН под 7.0 при най-кратките контактни времена (21 и 31 часа) при вариантите с винаса и спиртна шлемпа. Това вероятно се дължи на по-сложния органичен състав на тези субстрати в сравнение с лактата, както и на повишената продукция на органични киселини и намаляването на алкалността поради по-ниските концентрации на  $\text{HCO}_3^-$  йони. Потвърждение на тези резултати са и по-ниските концентрации на  $\text{S}^{2-}$  при рН под 7.0, което се обяснява с факта, че по-голямата част от микробно генерирания сероводород е под формата на напълно протонирания  $\text{H}_2\text{S}$  и се отделя в газовата фаза.

**Таблица 21.** Обемни скорости на натоварване на сулфат и ХПК, отстраняване на сулфат и ХПК в лабораторните инсталации.

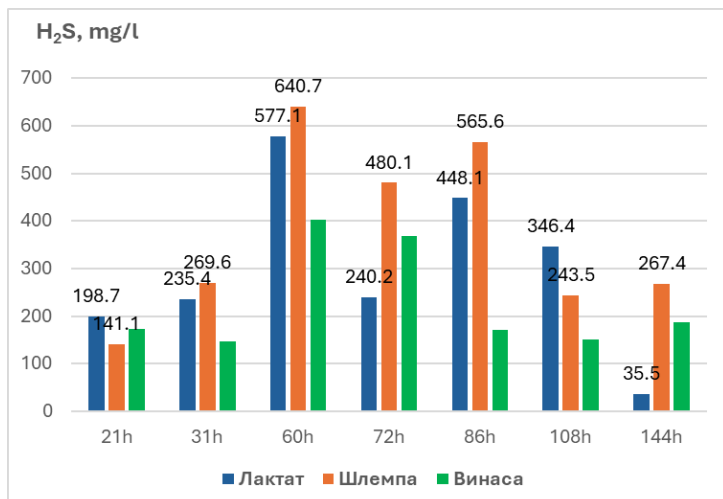
Донор на електрони	HRT (h)	Обемно натоварване със сулфати, ( $\text{g SO}_4^{2-}/\text{l}$ ). h	Скорост на сулфат редукция, $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg/l} \cdot \text{h}$ )	Степен на отстраняване на сулфатите, (%)	Обемно натоварване с органика, ( $\text{g/l} \cdot \text{h}$ )	Степен на отстраняване на COD, (%)
Лактат	21	0.124	93.3	75.43	0.256	13.18
	31	0.084	66.1	76.42	0.173	24.03
	60	0.043	34.2	78.92	0.090	28.68
	72	0.036	36.1	81.30	0.075	34.88
	86	0.030	25.0	82.77	0.063	45.74
	108	0.024	20.2	83.80	0.050	67.44
	144	0.018	18.0	83.86	0.037	70.54
Спиртна шлемпа	21	0.141	130.8	93.05	1.079	28.31
	31	0.095	92.4	97.04	0.567	29.78
	60	0.049	48.0	97.52	0.293	31.99
	72	0.041	41.0	97.54	0.244	33.46
	86	0.034	33.5	97.68	0.204	35.29
	108	0.027	26.9	98.28	0.163	43.75
	144	0.020	20.2	98.50	0.122	44.12
Винаса	21	0.138	125.4	90.72	1.194	35.22
	31	0.094	85.2	91.04	0.809	40.20
	60	0.048	44.8	92.68	0.418	40.86
	72	0.040	38.2	94.74	0.348	44.85
	86	0.034	32.8	97.21	0.292	45.85
	108	0.027	26.4	98.25	0.232	48.17
	144	0.020	20.0	99.28	0.174	53.49

**Таблица 22.** Продукти на микробния метаболизъм, установени чрез HPLC анализи.

	Начален субстрат			Субстрат след МСР (60h HRT)		
	Винаса 1:1	Шлемпа 1:1	Лактат	Винаса 1:1	Шлемпа 1:1	Лактат
D(+)-целобиоза, g/l	0.255	0.26	-	-	0.02	-
D(+)-глюкоза, g/l	0.3	0.14	-	0.07	0.04	0.02
D(+)-ксилоза, g/l	1.115	0.065	-	0.02	0.01	-
D(+)-маноза, g/l	0.2	0.265	-	-	-	-
рафиноза, g/l	2.28	4.575	-	2.9	1.42	2.3
D(+)-галактоза, g/l	-	0.015	-	-	-	-
L(+)-арабиноза, g/l	-	0.035	-	-	-	-
млечна киселина, g/l	1.2	9.6	3.01	-	-	-
оцетна киселина, g/l	-	0.02	-	8.85	7.16	1.8
пропинова киселина, g/l	-	1.56	-	1.25	1.98	0.16
глицерол, g/l	2.19	-	-	-	-	-
етанол, g/l	2.82	0.66	-	0.77	0.23	-
COD, g/l	30.1	27.2	6.45	17.8	18.5	4.6



**Фигура 44.** Стойности на напрежението на отворена верига (OCV) при трите изследвани варианта за 7 различни контакти времена (HRTs).



**Фигура 45.** Стойности на концентрацията на H<sub>2</sub>S при трите изследвани варианта за 7 различни контакти времена (HRTs).

Стойностите на напрежението на отворената верига (OCV) при MFC, хранени с разтвор на вина, са винаги по-високи в сравнение с тези при MFC, използващи лактат или спиртна шлемпа (фиг. 44). Най-високите стойности на OCV за всички три горивни клетки се наблюдават при контактното време от 60 часа, като при MFC с лактат това е 707 mV, при MFC с разтвор на спиртна шлемпа – 752 mV, а най-високата стойност се достига при MFC с вина – 915 mV. Известна е зависимостта между анодния потенциал (респективно и общия потенциал - OCV) и концентрацията на  $H_2S$ . По-високите стойности на  $H_2S$  водят до повишаване на анодния потенциал при процес на MFC. В проведените експерименти тази връзка се потвърждава, като при контактното време 60 h са измерени най-високите концентрации на  $H_2S$  и най-високите стойности на OCV.

От друга страна, трябва да се има предвид и потенциалното негативно въздействие на високите концентрации на  $H_2S$  върху активността на сулфат-редуциращите бактерии, което може да влияе върху устойчивостта и производителността на MFC в дългосрочен план.

#### 4.1.8. Анализ на ефективността на БЕС при утилизация на отпадъчните органични субстрати от спиртоварната промишленост.

За оценка на ефективността на микробните горивни клетки, най-често се използва Кулоновата ефективност (CE) и степента на усвояване на органичните вещества, оценено чрез параметъра ХПК (COD). Кулоновата ефективност характеризира каква част от електроните, освободени при окислението на органичния субстрат, се улавят под формата на електрически ток. Теоретично количеството освободени електрони е свързано със степента на разграждане на органичните вещества, изразена чрез химичната потребност от кислород (COD). Намалването на COD съответства на определено количество електрони, което може потенциално да бъде преобразувано в електрически ток.

За оценка на влиянието на различни донори на електрони върху работата на MFC са изследвани три субстрата: лактат (контролен субстрат), спиртна шлемпа и вина.

Получените резултати за стойностите на основните параметри, характеризиращи енергийната ефективност на МГК (табл. 23), показват, че при използването на три различни донора на електрони за протичане на процеса на ДМФР в анодната зона се наблюдават съществени изменения в степента на отстраняване на COD ( $\Delta COD$ ), генерирания ток (I) и кулоновата ефективност (CE). Сравнението между трите изследвани субстрата позволява да се оцени влиянието на състава и биоразградимостта на органичната матрица върху разпределението на електронния поток между електрогенните и метаболитните процеси в анодния биофилм, както и върху електрохимичните характеристики на микробната горивна клетка.

**Таблица 23. Изменение на основните енергийни показатели\* на микробната горивна клетка за трите изследвани органични субстрата, при различни контактни времена.**

	Контактно време	21 h	31 h	60 h	72 h	86 h	108 h	144 h
Лактат	OCV, mV	697	706	707	688	654	667	664
	I, mA	1.1	1,2	1,3	1,1	0,9	0,7	0,5
	DCOD, g/l	0.85	1.55	1.85	2.25	2.95	4.35	4.55
	COD, %	13.2	24.0	28.7	34.9	45.7	67.4	70.5
	CE, %	6.5	4	6.1	4.2	2.8	1.4	1.5
	VE, %	63.4	64.2	64.3	62.5	59.5	60.6	60.4
	EE, %	4.1	2.6	3.9	2.6	1.7	0.8	0.9

	Контактно време	21 h	31 h	60 h	72 h	86 h	108 h	144 h
Спиртна шлемпа	OCV, mV	701	727	780	752	737	709	687
	I, mA	2,4	2,7	3,2	3,0	2,8	2,5	2,1
	DCOD, g/l	7.7	8.1	8.7	9.1	9.6	11.9	11.9
	COD, %	28.3	29.8	32.0	33.5	35.3	43.8	43.8
	CE, %	3.9	5.2	8.6	7.8	7.1	4	4.4
	VE, %	63.7	66.1	70.9	68.4	67	64.5	62.5
	EE, %	2.5	3.4	6.1	5.3	4.8	2.6	2.8
Винаса	OCV, mV	715	749	798	756	726	695	679
	I, mA	2,1	2,3	2,5	2,4	2,2	2,0	1,9
	DCOD, g/l	10.6	12.1	12.3	13.5	13.9	14.5	16.1
	COD, %	35.2	40.2	40.9	44.9	46.2	48.2	53.5
	CE, %	2.6	2.9	4.8	4.1	3.6	3.1	3.1
	VE, %	65	68.1	72.5	68.7	66	63.2	61.7
	EE, %	1.7	2	3.5	2.8	2.4	2	1.9

\*OCV, mV - напрежение на отворена верига; I, mA - средна стойност на анодния ток при товарно съпротивление от 100Ω; ΔCOD, g/l - консумирана стойност на ХПК, COD, %- степен на отстраняване на ХПК; CE, %- кулонова ефективност; VE, %- ефективност по генерирано напрежение; EE, % - обща енергийна ефективност.

Сравнителният анализ показва, че най-високи стойности на генерирания ток са отчетени при използване на спиртна шлемпа, достигайки 3.2 mA при контактно време 60 h. Същият субстрат осигурява и най-високи стойности на кулоновата ефективност (до 8.6%) и енергийната ефективност (до 6.1%), което показва ефективно оползотворяване на органичната материя и добър трансфер на електрони към анода.

Независимо от вида на донора на електрони, I, CE и EE нарастват до 60–72 h, след което намаляват поради изчерпване на лесно биоразградимите органични съединения, натрупване на сероводород и повишаване на вътрешното съпротивление на системата. Получените резултати показват, че високата степен на отстраняване на ХПК не е задължително свързана с висока енергийна ефективност.

## НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

От дисертационният труд може да се формулират следните приноси, които са с научно-приложен и приложен характер:

### НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Доказано е, че скоростта на дисимилативната микробна сулфатредукция в анодната зона значително превишава скоростта на миграция на сулфатите през анионообменната мембрана, което определя мембранный транспорт като лимитиращ фактор на процеса. Увеличаването на площта на електродите и мембраната води до значително повишаване на степента на отстраняване на сулфати и тежки метали и до подобряване на електрохимичните показатели на системата.
2. МЕК демонстрират по-висока ефективност в сравнение с МГК по отношение на ефективността на пречистване и редукцията на метални йони.
3. Конкуренцията между електрогенезата и сулфатредукцията преразпределя електронния поток, поради което отстраняването на ХПК не корелира пряко с енергийната ефективност в БЕС.

## ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

4. Разработени и валидирани са дву- и трикамерни биоелектрохимични системи за ефективно третиране на сулфат- и метал-съдържащи води (включително кисели руднични води), с възможност за едновременно пречистване и генериране на електрическа енергия.
5. Доказана е приложимостта на реални отпадъчни субстрати (винаса и спиртна шлемпа) като ефективни донори на електрони, като са определени и оптимални експлоатационни параметри, осигуряващи баланс между ефективно пречистване на отпадъчните води и генериране на енергия.

## СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Мария Георгиева, Анатолий Ангелов (2016). “Приложение на микробни електролизни клетки при пречистване на отпадъчни води и биологична продукция на водород”, Национална научно техническа конференция с международно участие “Автоматизация в минната индустрия и металургията”, БУЛКАМК`16, 10-11 Ноември 2016, ISSN 1314-4537.
2. Georgieva, M., & Angelov, A. (2023). Treatment of acid mine drainage in a two-chamber microbial fuel cell. In Proceedings of the XX National Multidisciplinary Conference with International Participation (NMNPK 2023) (pp. 53–59), ISSN 1314-8931
3. Angelov, A., & Georgieva, M. (2021). Microbial electrolysis cells – A new approach to wastewater treatment with high sulphate content. *Proceedings of the XV International Conference of the Open and Underwater Mining of Minerals* (pp. 223–229). Varna, Bulgaria, ISSN 2535-0854, COBISS.BG-ID – 1280890596
4. Georgieva, M (2026). Application of microbial electrolysis cells in environmental protection systems. Proceedings of Scientific Conference “Knowledge, Science, Innovation, Technology”, March 27, 2026, ISSN: 2815-3480 (CD)
5. Anatoliy Angelov, Maria Georgieva, Petia Genova (2026), Analysis of the efficiency of a bioelectrochemical system for the treatment of organic - and sulfate-laden wastewater, Националната научно-техническа конференция “Екологични аспекти в минерално-сировинния отрасъл на България”, 16-17 юни 2026 г., ISBN: 978-619-7777-00-0, COBISS-ID: 68556040.

## SUMMARY

**PhD Dissertation with title: *Treatment of Mining Wastewater Using Microbial Electrolysis Cells*,  
Author: Mariya Georgieva**

The present dissertation investigates the application of bioelectrochemical systems for the treatment of mining wastewater containing sulfates and heavy metals. The study focuses on microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) utilizing the process of microbial sulfate reduction. The influence of key operational and design parameters, including sulfate concentration, membrane type, reactor configuration, and carbon source, on sulfate removal, metal recovery, and electrochemical performance was evaluated.

The obtained results demonstrate the potential of bioelectrochemical systems for simultaneous sulfate reduction, heavy metal removal, and resource recovery from mining wastewater. The research contributes to the development of sustainable and energy-efficient technologies for wastewater treatment and environmental protection.