



УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ“ гр. БУРГАС
ФАКУЛТЕТ ПО ТЕХНИЧЕСКИ НАУКИ
КАТЕДРА : „ТЕХНОЛОГИЯ НА ВОДАТА, НЕОРГАНИЧНИТЕ
ВЕЩЕСТВА И СИЛИКАТИТЕ.“

ПРИЛОЖЕНИЕ НА МИКРОБИОЛОГИЧНИ ГОРИВНИ КЛЕТКИ ЗА ОБЕЗСОЛЯВАНЕ

Йовелина Минкова Димитрова

АВТОРЕФЕРАТ

**по научен труд за придобиване на образователна и научна степен
„доктор“ по научна специалност „Технологии за пречистване на
водите“, шифър 02.22.02**

**Научен ръководител:
Проф. д-р Валентин Ненов**

Бургас, 2018

Дисертационният труд е обсъден на заседание на катедра
Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите при
Факултет по Технически науки, Университет „Проф. д-р Асен
Златаров“, гр. Бургас на 13.12.2018 год. и е насрочен за публична
защита на.....

Научен ръководител:

Проф. д-р Валентин Ненов

Научно жури:

Материалите по защитата са на разположение в отдел Международно
сътрудничество и СДК в Университет „Проф. д-р Асен Златаров - гр.
Бургас, бул. Яким Якимов №1.

Данни за дисертационния труд:

- страници – 122;
- фигури – 36;
- таблици – 7;
- цитирани литературни източници – 176;
- публикации, свързани с темата на дисертацията – 4

Глава 1: ВЪВЕДЕНИЕ

През последните години концентрирането на населението в градовете и благоустрояването им, развитието на промишлеността и селското стопанство доведоха до значително потребление на чиста вода. Поради недостатъчните ресурси от естествени пресни води е необходимо питейна вода да се получава по различни начини, включително преработка на морската вода за задоволяване нуждите от нов източник. Това обаче налага сложния процес по обезсоляване ѝ.

Солеността на морската вода варира значително, въпреки че около 90% от водата в моретата съдържа 34-35 g.dm⁻³ разтворени соли. Солеността в Черно море е една от ниските (около 18 g.dm⁻³), поради значителен речен приток. Солесъдържанието във всички морета е относително постоянно, като в най-голяма степен, около 85 % заемат натрия (Na) и хлора (Cl).

Негодността на морската вода за пиене, за промишлени и стопански цели се дължи на високата концентрация на соли. Обезсоляването е процес на премахване на част от разтворените във водата вещества до нива, при които тя става годна за пиене, за битови и технически цели. Използват се различни методи за обезсоляване, базирани на термични или на мембранни процеси, през последните години се прилага и един сравнително нов метод на обезсоляване чрез биоелектрохимични системи.

Повишеното потребление на вода от населението води до формиране на големи количества отпадъчни води, които трябва да се пречистят до съответните законодателни норми. Капацитетът на настоящите пречиствателни станции е ограничен, което налага построяването на нови, заемащи големи площи земя и водещи до допълнително замърсяване на околната среда като резултат от строителните дейности.

Съставът на отпадъчните потоци зависи от техният произход (битови, промишлени, от животновъдството), но обикновено съдържат високи концентрации на азот, фосфор и органични вещества (Deng et al., 2006).

Азотът (N) е необходим за съществуването на всички живи организми, той влиза в състава на белтъците (аминикиселини), ДНК/РНК (нуклеотиди), хлорофила, хемоглобина. По-голямата част от атмосферният въздух също се състои от азот (78%). Тъй като е съставна част на хлорофила, азотът е много важен за растежа и развитието на растенията (ICM, 2000). В почвата се среща органичен и неорганичен азот, но растенията го усвояват под формата на амониев ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) или нитратен азот ($\text{NO}_3^-\text{-N}$).

В природата растенията получават азот чрез дъждовете, но в недостатъчно количество. Ето защо е необходимо торене, обикновено с амониеви или нитратни соли, продукти на химичния синтез. Основният технологичен процес в азотноторовите заводи е синтеза на амоняк, от който чрез допълнителни процеси се произвеждат различни азотни торове.

Подобно на азота, фосфорът (P) също е важен за живота на организмите, тъй като влиза в състава на нуклеиновите киселини, протеини, ензими, под формата на калциев фосфат е основна част на костите. Освен това той е важен биогенен елемент за растенията, които те си набавят основно от почвата. Тъй като в земната повърхност, фосфорът е в ниски концентрации и трудно достъпен, възниква необходимостта от употреба на фосфорни торове, за получаването на които се използват фосфатни скали (Cordel et.al., 2009).

Битовите отпадъчни води могат да бъдат източник на азот и фосфор, но те се намират свързани с други, органични продукти, от които е трудно е да бъдат разделени (да се извлекат само азот и фосфор от отпадъчните води).

Понастоящем е много по-важно да се открият алтернативни източници на фосфор, тъй като неговият кръговрат в природата е много бавен и за разлика от азота, достъпен от въздуха, утаечните фосфатни скали са на изчерпване.

Алтернативен метод за възстановяване на азот и фосфор от отпадъчни води е прилагането им в утаяване на магнезиево-амониев фосфат хексахидрат $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, познат под името струвит. Продуктът представлява тор с бавно освобождаване в почвата и получаването му може да реши няколко проблема, включително оползотворяване на отпадъчни води и замяна на настоящите технологии за получаване на азотни и фосфорни торове.

Сравнително нов подход за едновременно обезсоляване на солени води, отстраняване на амониев азот и фосфати от отпадъчни води и получаване на био-енергия са биоелектрохимичните системи (БЕС). В тях се използва метаболизма на електрохимично активни бактерии за окисление на органичните вещества в отпадъчните води, в резултат се освобождават електрони, протони и въглероден диоксид. Съставни елементи на БЕС са два електрода и мембрана/и. От насочено движение на електроните по външна електрическа верига между електродите, частично се получава електроенергия, използвана за процесите протичащи в БЕС.

Настоящият дисертационен труд разглежда възможностите за обезсоляване на солени води и отстраняване на амониев азот и фосфати от синтетични отпадъчни води чрез биоелектрохимични системи. Разгледани са факторите, оказващи влияние върху процеса на обезсоляване, както и възможностите за едновременно отстраняване и възстановяване на азот и фосфор под формата на струвит.

ЦЕЛИ

Настоящият дисертационен труд се стреми към оценка на възможностите на съвременните технологии за обезсоляване на води и извличане на ценни компоненти; конструиране и реализация на трикамерна биоелектрохимична система за възстановяване на азот и фосфор. Във връзка с описаното са формулирани следните цели:

- *Оценяване на съвременните методи и технологии за обезсоляване на води и извличане на ценни компоненти с акцентирание върху мембранни методи и елиминирание на азот и фосфор от води, потенциала на биоелектрохимичните клетки (МГК като обезсолителна клетка) и потенциал за възстановяване на биогеенни елементи (азот и фосфор).*
- *Конструкция и реализация на трикамерна МГК, различаващи се от използваните системи цитирани в литературния обзор по отношение на компонентите на разтвора в анодната камера и съотношение между обемите на анодната, обезсолителната и катодната камери..*
- *Прилагане на синтетични разтвори, съдържащи натриев хлорид (NaCl) с различна концентрация, в процеси на обезсоляване с трикамерна микробиологична горивна клетка, целейки използване на широк концентрационен диапазон.*
- *Изследване ефектите на обезсоляване с трикамерна МГК при различно солесъдържание за целия диапазон 5÷30 g.dm-3.*

- *Оценяване влиянието на концентрацията на солите в обезсолителната камера върху ефективността на обезсоляване чрез МГК в широк концентрационен диапазон*
- *Изследване влиянието на процеса осмоза върху обезсоляването в биоелектрохимичните системи.*
- *Използване на реална морска вода (Черно море, Бургас) в процеси на обезсоляване с микробиологична горивна клетка.*
- *Биоелектрохимично извличане на йонно разтворени съединения на азот и фосфор от отпадъчни води.*

Глава 3: ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

3.2 Изследване производителността на лабораторна МГК за обезсоляване

Чрез експеримента описан в тази точка е изследвана ефективността на МГК в процес на обезсоляване при прилагане на натриев хлорид, като солен разтвор, в концентрационния диапазон от 5 до 30 g.dm^{-3} NaCl.

Получените ефекти на обезсоляване са определени чрез измерване на специфичната електропроводимост на обезсолителния и обезсоления разтвор и чрез определяне концентрацията на NaCl (използван е аналитичния метод на Мор за определяне концентрацията на хлоридните йони).

Както може да се очаква, концентрацията на NaCl и специфичната електропроводимост следват една и съща тенденция; с намаляване концентрацията на NaCl се понижава специфичната електропроводимост. Ефективността на обезсоляване се повишава с увеличаване концентрацията на натриев хлорид в началният разтвор. Чрез двата анализа (определяне промяната в концентрацията на хлориди и на специфичната електропроводимост на солевия разтвор) се потвърждава протичане на процес на обезсоляване в средната камера на МГК. При 30 g.dm^{-3} NaCl, ефективността изразена като промяна в концентрацията на хлориди намалява в по-висока степен в сравнение с по-ниските начални концентрации (5, 15 и 20 g.dm^{-3} NaCl), докато ефективността по отношение на специфичната електропроводимост е по-ниска спрямо наблюдаваната при 20 g.dm^{-3} NaCl. Тези резултати вероятно се дължат на пренос на йони от анолита и католита към солевият разтвор, в системата, която се стреми към електронеутралност.

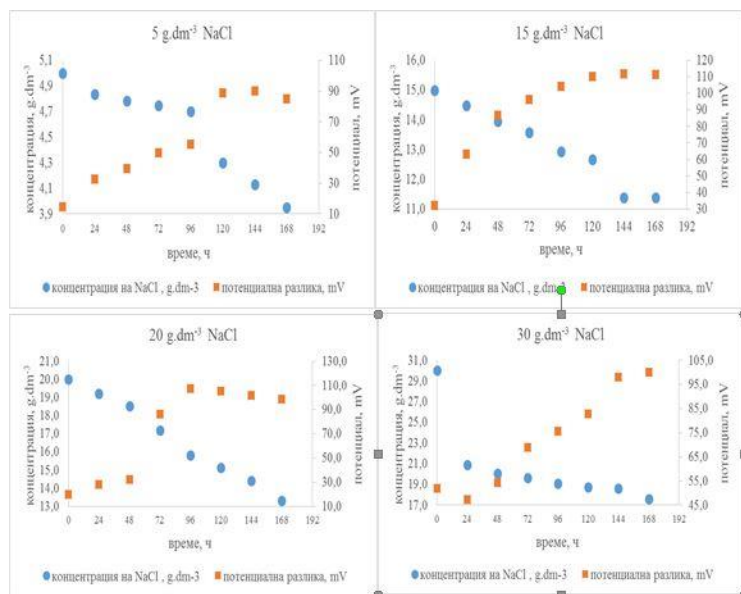
С отчитане степента на обезсоляване се наблюдава промяна в обемите на анодния и соления разтвор. Количеството на анодния разтвор се е понижило и на соления се е повишило,

като разликата в обемите се увеличава с повишаване на началната концентрация на солевия разтвор. Регистрирания воден поток от анодната към обезсолителната камера, предполага действието на процеса осмоза като резултат от разлика в осмотичното налягане на разтворите в тях.

В подобно на описаното тук проучване (Zhang, 2013) е установено, че с повишаване на началната концентрация на натриев хлорид се увеличава водният поток, в резултат на което ефективността на трикамерната МГК се подобрява. Изследването с МГК отчитащо ефективността на обезсоляване за различни концентрации на NaCl (от 5 до 30 g.dm⁻³) показва, че производителността на процеса е по-добра за по-високите концентрации на NaCl. По този начин солесъдържанието в средната камера намалява като резултат от разреждане на солевият разтвор. В същото време потенциалната разлика между електродите е сходна при всички изследвани начални концентрации (Фиг.7). Подобни резултати са докладвани и в литературата (Mehanna et.al., 2010a), потенциала е един и същ в изследвания с 5 и 20 g.dm⁻³ NaCl концентрация на солевия разтвор. На базата на тези наблюдения се предполага, че ефективността на процеса обезсоляване е резултат от няколко процеса, протичащи едновременно, като в зависимост от началната концентрация на NaCl съотношението между тях е различно. Предполага се, че докато има разлика в осмотичното налягане на двата разтвора ще протича осмоза и когато тези условия вече не действат деминерализацията продължава като резултат от потенциала, получен в МГК.

Отчетените данни и настъпилите промени по отношение на потенциалната разлика между електродите показват сходни стойности. При всички изследвани концентрации на натриев хлорид са достигнати около 100 mV, което показва, че в трикамерна МГК може да се създаде електроенергия, която да се използва за обезсоляване на солевият разтвор.

При съпоставяне на кривите показващи промените настъпили в концентрацията на натриев хлорид и на потенциалната разлика между електродите (Фиг.8) е установено, че при експериментите с 5 g.dm^{-3} и 15 g.dm^{-3} натриев хлорид данните са обратно пропорционални. При другите две начални концентрации (20 g.dm^{-3} и 30 g.dm^{-3}) се наблюдава друга зависимост, концентрацията на NaCl бързо се понижава, докато потенциалната разлика се повишава по-плавно. Това може да се дължи на други процеси (няма данни до момента), които влияят на ефективността. Като се отчете това заключение, наблюдаваната промяна в обемите на анодния и соленият разтвор и данни от литературата (Zhang, 2013) се предполага протичане на осмоза в различна степен в зависимост от началната концентрация на натриев хлорид.



Фиг.8 Съпоставяне промяна в концентрацията на NaCl и на потенциалната разлика при начални концентрации на NaCl от 5, 15, 20 и 30 g.dm^{-3} .

Получената потенциална разлика между електродите доказва микробиологична активност в клетката, в резултат на която органичните вещества се разграждат до протони, електрони и въглероден диоксид. Промяната в съдържанието на органични вещества е отчетена като редукция на ХПК и достига до 75 % при всяка от концентрациите на NaCl (средно от 2030 до 505 mgO₂.dm⁻³). Тези резултати показват, че производителността на трикамерната МГК в процес на обезсоляване не се влияят от концентрацията на солевия разтвор. Видно е, че трикамерната МГК е по-обещаваща технология за пречистване на отпадъчни води и в по-ниска степен за обезсоляване на разтвор на NaCl.

На база проведения експеримент и направената литературна справка е установено, че трикамерната МГК е ефективен метод за обезсоляване на соли разтвори (за всяка от концентрациите: 5, 15, 20 и 30 g.dm⁻³ NaCl) (Сао et.al., 2009), но този ефект е резултат от действието на различни механизми (Jacobson et.al., 2011a).

Предвид получените резултати, изследванията бяха насочени към установяване влиянието на процеса осмоза върху обезсоляването в МГК.

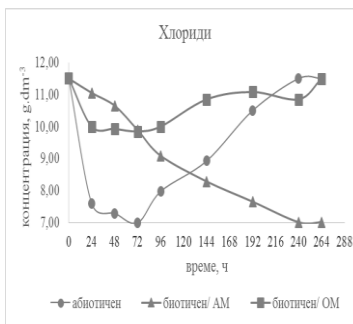
3.3 Влияние на осмотичното налягане върху ефективността на биоелектрохимичното обезсоляване

Резултатите от предходния експеримент сочат воден поток от анодната към обезсолителната камера, което предполага действието на процеса осмоза.

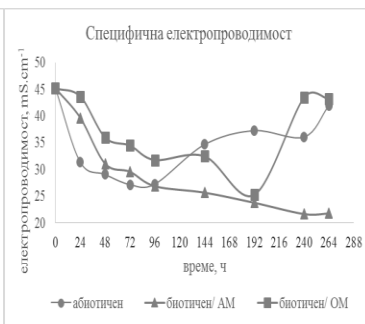
На Фиг.12 са показани получените ефекти на обезсоляване чрез МГК (с осмотична и с анионообменна мембрана) при абиотични и биотични условия.

Първо е проведен експеримент при абиотични условия. Тъй като при този режим не се очаква получаване на

електроенергия, той наподобява процес на осмоза. Резултатите получени за МГК с осмотична мембрана и МГК с анионообменна мембрана при този режим на работа абсолютно съвпадат. За период от 24 часа и начална концентрация от 20 g.dm^{-3} NaCl в двете клетки е отчетено понижаване съдържанието на хлориди с 34% (от 11.5 до 7.6 g.dm^{-3}). За същият период количеството вода преминала през осмотичната/ анионообменната мембрана е с обем около 10 cm^3 и за двете МГК. След преизчисляване на резултатите (отчетени намалена концентрация на хлориди- повишен обем на солевия разтвор) е установено, че действително съдържанието на хлориди се е променило незначително в солевия разтвор (по-малко от 1%), което може да се дължи на концентрационния градиент между разтворите (Сао et.al., 2009). С времето количеството вода преминало през мембраните намалява (2 cm^3 след 48 часа и 1 cm^3 след 72 часа), концентрацията на хлориди също се понижава (съответно до 7.3 и 7.0 g.dm^{-3}). В следващите етапи от експеримента при абиотичен режим концентрацията на хлориди се повишава и в края на експеримента (след 264 часа) е 8.5 g.dm^{-3} . Подобен ефект е наблюдаван и в други изследвания (Hancock et.al., 2009; Yong et.al., 2012). Водният поток след 264 часа е по-малък от отчетения след 24 часа (обемът на преминалата вода намалява до 7 cm^3). През целият период на експеримента както водният поток, така и концентрацията на хлориди в двете клетки се променят в една и съща степен, което показва че водните молекули преминават както през осмотичната, така и през анионообменната мембрана. Воден поток през катионообменната мембрана не се наблюдава. Специфичната електропроводимост в двете клетки намалява, което е още един начин за определяне степента на обезсоляване (освен промяната в концентрацията на хлориди) (Фиг.13), но това понижаване е резултат от разреждане на солена вода от водният поток.



Фиг. 12 Промяна в концентрацията на хлориди при абиотичен и биотичен режим с анионообменната и с осмотична мембрана



Фиг. 13 Промяна в специфичната електропроводимост при абиотичен и биотичен режим с анионообменната мембрана, и с осмотична мембрана

Наблюдава се преминаване на по-малък обем вода при биотичен режим в МГК с анионообменна (0.8cm^3) и с осмотична (3.0cm^3) мембрана, 24 часа след началото на експеримента. Подобно на режима при абиотични условия, едновременно с промяната в обема на солевият разтвор в МГК с осмотична мембрана (3.4cm^3) намалява концентрацията на хлориди (от 11.5 до 9.85g.dm^{-3}) и специфичната електропроводимост до 72-ия час, но в края на експеримента отново са високи (Фиг.12 и Фиг.13). Преизчисляване на резултатите показва, че действителното солесъдържание не се променя през целия експеримент при този режим на работа и с тази мембрана. Общото съдържание на разтворени твърди вещества в солевият разтвор очевидно не се променя, въпреки че концентрацията е намаляла поради увеличената маса на водата. В проведеният от нас експеримент, не се наблюдава потенциална разлика между електродите в МГК за обезсоляване с осмотична мембрана. В същото време в МГК с анионообменна мембрана е отчетена потенциална разлика от порядъка на 280mV приблизително до средата на експеримента. При биотичен режим се наблюдава по-малък

воден поток от този при абиотичен и при двете изследвани МГК. Това се дължи на наличните микроорганизми в анолита, които разграждат органичните вещества в него, понижавайки разликата в осмотичното налягане. В края на експеримента, след 264 часа, концентрацията на хлориди в МГК с анионообменна мембрана е 7.0 g.dm^{-3} , което съвпада с най-ниската измерена стойност при абиотичен режим, но тук ефекта се запазва. Освен това преизчисляване на резултатите (намалена концентрация с отчетен малък воден поток) показват действително намаляване на солесъдържанието в средната камера. Ниският воден поток в тази МГК и наблюдаваната потенциална разлика предполагат, че разреждането не е единственият фактор, който причинява намаляване на солеността при биотичен режим на работа. Резултатите от направените анализи предполагат, че обезсоляването в МГК с анионообменна мембрана вероятно се дължи на комбинация от разлика в осмотичното налягане на двата разтвора и получена електроенергия в клетката. Тези резултати показват, че с използването на осмотична мембрана може значително да се намали хидравличното време на престой на водата в реактора, но получената обезсолена вода е резултат от разреждане на разтвора в средната камера за сметка на повишеният му обем.

Настоящото изследване показва, че ефекта на деминерализация в стандартна трикамерна МГК се дължи не само на производството на електроенергия от електрохимично активни бактерии, но и на процеса осмоза. Сравнението между МГК с анионообменна и с осмотична мембрана показва, че втората прави трикамерната МГК подходяща за извличане на вода и намаляване на солеността, но не и за отстраняване на соли. Въпреки че, при използваната концентрация на NaCl от 20 g.dm^{-3} , МГК при абиотични и биотични условия на работа води до получаване на вода с еднаква соленост на изходящият поток, работата с МГК (с анионообменна мембрана) при биотичен

режим се предпочита. Макар разходите за обезсоляване чрез осмоза да са по-ниски, получения ефект е резултат от разреждането с водният поток (Zhang et.al., 2012a) и на цената на увеличаване обема на солевият разтвор.

3.4 Мултифекти свързани с използване на МГК при обезсоляване на морска вода

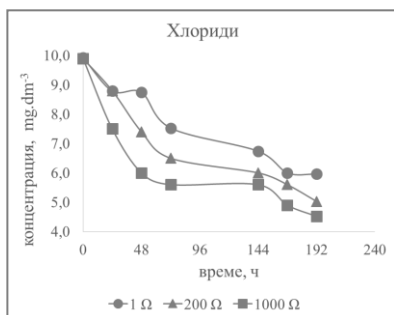
Тук е описана серия от експерименти, разгледащи едно по-обширно приложение на микробиологичната горивна клетка в процес на обезсоляване. В една система едновременно да се постигнат няколко ефекта- пречистване на отпадъчни води, деминерализация на реална морска вода (Черно море, Бургас) и създаване на условия за получаване на полезни съединения, като например струвит.

Целта на експериментите е извеждане на магнезиеви йони (Mg^{2+}) от средната камера, където е разположена реална морската вода, през катионообменна мембрана в катодното пространство на МГК.

3.4.1 Експерименти при съпротивления с различна стойност

Проведени са експерименти при три различни външни съпротивления (1Ω , 100Ω и 1000Ω) свързани към системата.

Установено е, че концентрациите на хлориди (Фиг.17), калций и магнезий се понижават в най-висока степен при 1000Ω (54 %, от 10.0 до 4.6 $g.dm^{-3}$; 47.2 %, от 396.8 до 209.5 $g.dm^{-3}$ и 44.3 %, от 715.0 до 398.2 $g.dm^{-3}$), докато при 200Ω (49 %, от 10.0 до 5.1 $g.dm^{-3}$; 37.6 %,от 396.8 до 247.6 $g.dm^{-3}$ и 20.0 %, от 715.0 до 572.0 $g.dm^{-3}$) и при 1Ω (40.0 %, от 10.0 до 6.0 $g.dm^{-3}$; 17.8 %, от 396.8 до 326.2 $g.dm^{-3}$ и 18.5 %, от 715.0 до 582.7 $g.dm^{-3}$) промяната е по-малка. Тези резултати предполагат пренос на хлориди към анодната камера и на калциеви и магнезиеви йони към катодната.



Фиг. 17 Промяна в концентрацията на хлориди в морската вода

Преносът на калций и магнезий е доказан, тъй като е открито съдържание на същите йони в католита. По-голямо съдържание на Ca^{2+} е получено при 200Ω (160.3 mg.dm^{-3}), докато на Mg^{2+} (160.0 mg.dm^{-3}) е получено при 1000Ω . Тъй като с настоящите експерименти се цели утаяване на струвит, за нас по-предпочитан е режима при $R=1000\Omega$. На практика получаване на кристали не се наблюдава вероятно поради понижаване концентрациите на амониев азот и ортофосфати, както и поради ниското рН на катодния разтвор, което е 6.4 след 192 часа, докато оптималното е над 7.5.

Като се вземат предвид всички получени резултати е проведен експеримент с прилагане на потенциал от външен източник на енергия (0.8V) и резултатите са сравнени с режим без прилагане на напрежение (0V).

3.4.2 Експерименти при отворена верига и при прилагане на потенциал

Използвана е същата трикамерна МГК, към която е включен външен източник на енергия от 0.8V. Както се очаква, получени са по-високи ефекти при прилагане на потенциал в сравнение с експеримент при отворена верига (0V). Обезсоляване по отношение промяна в съдържанието на хлориди е по-ефективно (близо два пъти) при прилагане на 0.8V (Фиг.19). Отчетените ефекти са 40.0 % (от 9.9 до 6.0 g.dm⁻³ хлориди) и 70.7 % (от 9.9 до 2.9 g.dm⁻³ хлориди) съответно при 0V и 0.8V. Подобно на концентрацията на хлориди, калция и

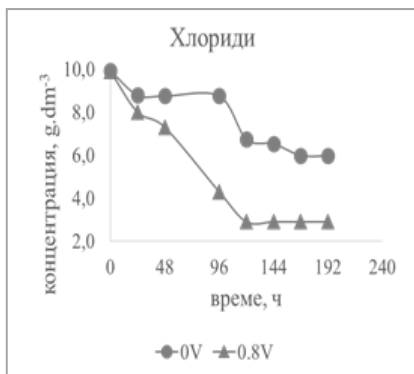
магнезия намаляват съответно с 47.1 % и 18.5 % при 0V и с 79.2 % и 87.9 % при 0.8V. Вижда се, че степента на отстраняване на магнезий е близо пет пъти по-ефективно при 0.8V (Табл.3). Установено е, че докато калция се концентрира до два пъти по-ефективно в католита при 0.8V, конценстрирането на магнезий в катодната камера е до 4 пъти по-ефективно в сравнение с резултатите получени при режим на отворена верига (Табл.4).

Табл. 1 Съдържание на калций и магнезий в морската вода в началото и края на експеримента

морска вода	Ca, mg.dm-3	Mg, mg.dm-3
начало	396.8	715
край/0V	209.8	582.8
край/0.8V	82.7	86.6

Табл. 2 Съдържание на калций и магнезий в католита на МГК

католит	Ca, mg.dm-3	Mg, mg.dm-3
0V	80.2	97.2
0.8V	195.4	402.8



Фиг. 19 Отстраняване на хлориди от морска вода

Приложеното допълнително напрежение води до повишаване съдържанието на магнезиеви йони (Mg^{2+}) в католита в сравнение с това на калциеви йони (Ca^{2+}) и разтвора

е по-подходящ за утаяване на струвит, отколкото на калциеви съединения на фосфора (апатит).

Измерените стойности за рН в катодния разтвор по време на този експеримент също са под 7 и при двата режима на работа (при 0V е в диапазона 5.9 ÷ 6.5 и при 0.8V е от 6.1 до 6.8). Вероятно поради ниските концентрации на амониев азот, и ортофосфати, както и незначителната промяна на рН отново не се наблюдава утаяване на струвит или други съединения в катодната камера на МГК.

Съдържанието на органични вещества в анолита, определено като ХПК, намалява с 21 % (0V) и 88.0 % (0.8V), което показва, че бактериите разграждат органичните вещества в МГК и въпреки, че се прилага допълнителна енергия в една такава система биха могли да се пречистват отпадъчни води, докато се обезсолява морска вода, като резултат от комбиниране на клетъчната енергия с приложения външен потенциал.

3.4.3 Използване на синтетична морска луга

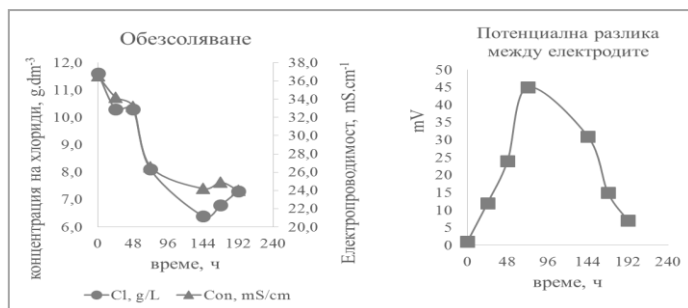
Морската луга има същият състав като морската вода, но с по-високо съдържание на хлориди, калций, магнезий.

Наблюдава се понижаване концентрацията на хлориди, калций и магнезий, съответно с 37.0 % (от 11.6 до 7.3 g.dm⁻³), 46.5 % (от 600 до 321 mg.dm⁻³) и 31.3 % (от 5846 до 4015 mg.dm⁻³) (Фиг.21). Тези резултати в голяма степен вероятно се дължат на разреждане поради разликата в осмотичното налягане на двата разтвора, но също така се наблюдава пренос на калциеви и магнезиеви йони към католита. Отчетено е повишаване на хлоридите през последните 48 часа от експеримента, което вероятно се дължи на обратен воден поток. Концентрациите на Ca²⁺ и Mg²⁺ в катодния разтвор са съответно 28 mg.dm⁻³ и 3050 mg.dm⁻³. Тези резултати показват, че по отношение на магнезия, католитът е подходящ за утаяване на струвит. Този процес не се наблюдава обаче, тъй като рН е ниско (намалява от 6.4 до 5.7 по време на експеримента).

През периода на експеримента съдържанието на органични вещества (ХПК) в анолита намалява с 41.0 %. Тези резултати показват, че със системата може да се намали

частично органичното съдържание на отпадъчни води, докато се обезсолява разтвор с високо солесъдържание. В същото време, ХПК на католита е 2%, което показва, че през мембраните не преминават органични вещества.

Наличието на катоден разтвор с високо съдържание на магнезий, амониев азот и фосфати, но с ниско ХПК е важно условие за утаяване на струвит, тъй като висока концентрация на органични вещества в католита ще доведе до съутаяването им върху струвитните кристали.



Фиг. 21 Степен на обезсоляване, изразена като концентрация на хлориди и специфична електропроводимост на синтетичната луга и потенциална разлика между електродите

Наблюдаваната потенциална разлика е ниска, но получаването ѝ показва пренос на електрони от анода към катода по външната верига. В същото време, в католита е измерената концентрацията на кислород до 5 mg.dm^{-3} , който играе ролята на акцептор на освободените електрони.

3.5 Отстраняване на биогенни елементи с био-електрохимична клетка

3.5.1 Иновативна конструкция за обезсоляване и отстраняване на азот и фосфор

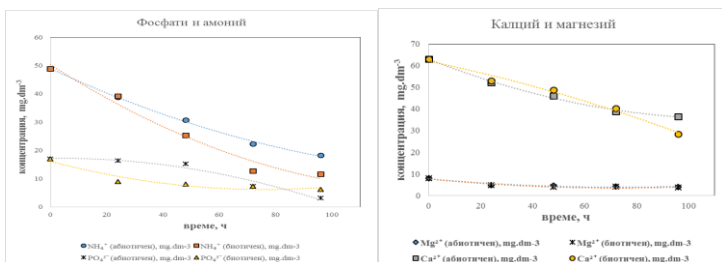
Това проучване изследва възможността на биоелектрохимична клетка (БЕК) за едновременното отстраняване на амониев-азот, фосфати, магнезий, калций, хлориди и органични вещества от синтетична отпадъчна вода, при прилагане на външно напрежение в абиотичен и биотичен режим на работа.

Осъществени са експерименти при два различни режима. Наблюдаваните резултати показват способността на системата за отстраняване на биогенни елементи и обезсоляване на моделна отпадъчна вода при абиотични и биотични условия. Промяната в концентрациите на фосфатни, амониеви, магнезиеви и калциеви йони, специфична електропроводимост и хлоридни йони в анодните отделения, при прилагане процеса на обезсоляване в абиотичен и в биотичен режим са показани съответно на Фиг. 24-26. Степента на отстраняване на амоняк, фосфати, магнезий, калций и хлориди при абиотиен режим, постигната за период от 96 часа, е съответно 63 %, 82 %, 50 %, 42 % и 23 %.

При биотичен режим е достигната степен на отстраняване на амоняк, фосфати, магнезий, калций и хлориди съответно 76 %, 64 %, 54 %, 55 % и 37 % за период от 96 часа (Фиг.24, Фиг.25, Фиг.26). Може да бъде постигнато едновременно био-обезсоляване и окисление на органични съединения от микроорганизми. Промяната в стойността на химическата потребност от кислород (ХПК) в анодният разтвор се използва за отчитане степента на разграждане на органичните съединения. Постигнат е ефект на отстраняване на органичните вещества от 83 % за период от 96 часа. В същото време ХПК на католита е 2% от началното ХПК на анолита. Тези резултати доказват, че съдържанието на органични вещества в анолита намалява в резултат от тяхното окисление и йонообменните мембрани не пропускат преминаването им към католита. По този начин се получава разтвор с високо съдържание на амониеви, фосфатни,

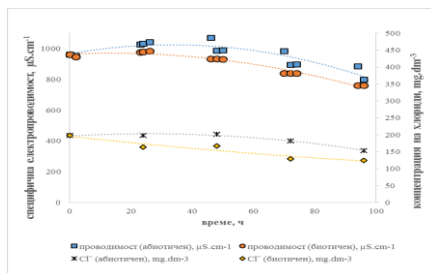
магнезиеви, калциеви и хлоридни йони, но с ниско ХПК. Фиг. 26 показва промяната в стойността на специфичната електропроводимост в анодния разтвор. На база тази зависимост може да се каже, че БЕК за обезсоляване има потенциално приложение при пречистване на отпадъчни води и за деминерализация. Степента на обезсоляване изчислена по промяната на анодната проводимост е 21 % (от 963 до 760 $\mu\text{S.cm}^{-1}$).

Скоростта на обезсоляване Δv в абиотичен режим е $1.70 \mu\text{S.cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ и в биотичен режим е $2.11 \mu\text{S.cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.



Фиг. 24 Промяна в концентрациите на фосфатни и амониеви йони при абиотичен и при биотичен режим в МГК

Фиг. 25 Промяна в концентрациите на калциеви и магнезиеви йони при абиотичен и при биотичен режим в МГК



Фиг. 26 Промяна на специфичната електропроводимост и концентрацията на хлоридни йони при абиотичен и при биотичен режим в МГК за обезсоляване

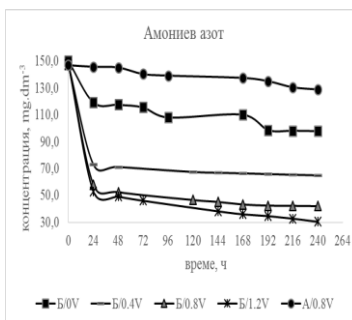
От получените резултати се вижда, че амониевите йони се отстраняват в голяма степен – 63 % в абиотичен и в висока степен - 76 % в биотичен режим. Всъщност, катионо- и анионообменните мембрани не са специфични, както например протонообменните мембрани Нафион, т.е. през тях преминават както протони, така и натриеви, амониеви и др. йони (Kuntke et al., 2011; Kuntke et al., 2012). Zhang и Angelidaki (2015) са установили, че наличието на други катиони в анодния разтвор, като например Na^+ във висока концентрация, подобрява процеса на преминаване на NH_4^+ през катионообменната мембрана и последващото им възстановяване. Това предполага, че прилагането на реална отпадъчна вода с високо солесъдържание, ще подобри процесът на преминаване на NH_4^+ през катионообменна мембрана и последващото им отстраняване.

3.5.2 Отстраняване на амониеви и фосфатни йони чрез пренос от анодната към катодната камера

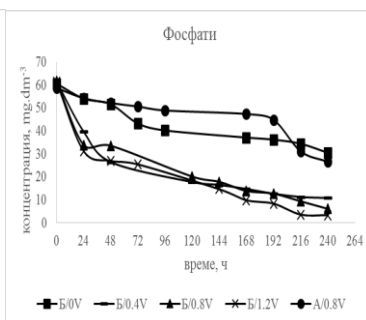
Проведени са експерименти при следните режими на работа- абиотичен при прилагане на 0.8V (А/0.8V); биотичен при три различни потенциала (Б/0.4V, Б/0.8V и Б/1.2V) и биотичен без прилагане на външно напрежение (Б/0V). При всички режими е използвана дестилирана вода като катодит.

Промяната на концентрацията на амониев азот в анодния разтвор на биоелектрохимичната клетка за период от 240 часа, при всички режими на работа са графично представени на Фиг.27. Установено е, че най-добър ефект на отстраняване се постига при режима Б/1.2V. При режима Б/0.8V е постигната сравнително висока степен на отстраняване на амониев азот (71%). Отчетената ефективност е само 5% по ниска от тази при режима Б/1.2V (76%) По-ниската консумация на външна енергия води до понижаване разходите за процеса и прави режима Б/0.8V предпочитан пред Б/1.2V. Фиг.27 показва, че

основната част от амониевите йони (64.0% при 1.2V, 60% при 0.8V, 50% при 0.4V и 20% при 0V) при биотичен режим е отстранена през първите 24 часа от експеримента. Описаните резултати показват, че комбинирането на напрежение от външен източник с клетъчното напрежение повишава производителността на биоелекторхимичната клетка по отношение преноса на амониеви йони към катодното отделение.



Фиг. 27 Промяна в концентрацията на амониеви йони в анодния разтвор на БЕК при режимите Б/0V, Б/0.4V, Б/0.8V, Б/1.2V и А/0.8V.



Фиг. 28 Промяна в концентрацията на фосфатни йони в анодния разтвор на БЕК при режимите Б/0V, Б/0.4V, Б/0.8V, Б/1.2V и А/0.8V.

Промените в концентрацията на ортофосфати в анолита на БЕК са показани на Фиг.28. Подобно на резултатите получени за концентрацията на амониев азот, най-добър ефект е постигнат при режима Б/1.2V. Минимална разлика в резултатите при режими Б/0V и А/0.8V показва, че ефективното отстраняване на фосфати може да се подобри с комбиниране на клетъчното напрежение с енергия от външен източник при биотичните режими (Б/0.4V, Б/0.8V, Б/1.2V). Смята се, че режимът Б/0.8V е по-предпочитан, тъй като разликата в степента на отстраняване на PO₄ е незначителна (съответно 90% при Б/0.8V и 94% при Б/1.2V).

Получените резултати показват, че по-високата ефективност при биотичните режими, в които се прилага напрежение от външен източник, в сравнение с абиотичен режим, се дължи на способността на наличните електрогенни бактерии в анодното пространство на БЕК да разграждат органичните вещества от синтетична отпадъчна вода, в резултат на което се отделят протони, електрони и въглероден диоксид. Този ефект повишава потенциала между електродите (Gonzalez del Campo et.al., 2013) и като резултат се наблюдава по-голям пренос на амониев азот и фосфати.

Табл.6 показва крайните концентрации на $\text{NH}_4\text{-N}$ и o-PO_4 в катодита за период от 240 часа, като при режима Б/1.2V преноса на фосфати е най-интензивен, докато при другите напрежения е по-нисък (намалява с понижаване на приложения потенциал).

Микробиологичната активност е ключов фактор за работата на биоелектрохимичните системи, тяхната ефективност зависи от концентрацията на органични вещества в анолита. Органичното съдържание в настоящия експеримент се следи чрез измерване на ХПК. Получените резултати са дадени в Табл.7.

Друг важен параметър за производителността на БЕС е рН. Измерените стойности в катодното отделение показват повишаване за всички изследвани режими. При всички режими рН варира от 7.1 до 7.6.

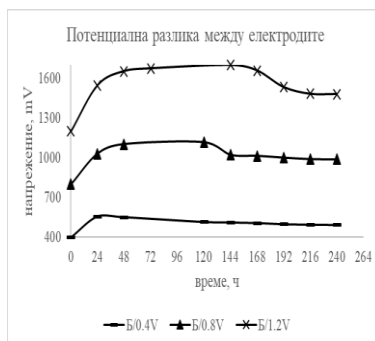
Въз основа на получените резултати се вярва, че катодитът на БЕК при режимите Б/0.8V и Б/1.2V може успешно да се приложи като хранителен разтвор за утаяване на струвит или други съединения като Са-апатит (Le Corre et.al., 2009).

Резултатите (Фиг.27-28) показват най-интензивно отстраняване на амониеви и фосфатни йони през първите 24 часа. Едновременно с това, потенциала се повишава над зададените стойности (Фиг.30). По време на първите 24 часа, напрежението се повишава с приблизително една и съща

скорост при трите приложени потенциала (0.4V, 0.8V и 1.2V). През следващите часове, потенциала се увеличава в по-ниска степен. При режимът Б/0V, най-високата стойност на клетъчното напрежение е 15 mV за периода от 240 часа.

режим	Концентрация, mg.dm ⁻³	
	NH ₄ -N	o-PO ₄
Б/0.4V	161.7	32.7
Б/0.8V	271.4	101.7
Б/1.2V	286.9	210.5
А/0.8V	50.9	7.2

Табл. 3 Крайно съдържание на NH₄-N и o-PO₄ в катодита на БЕК при различните режими



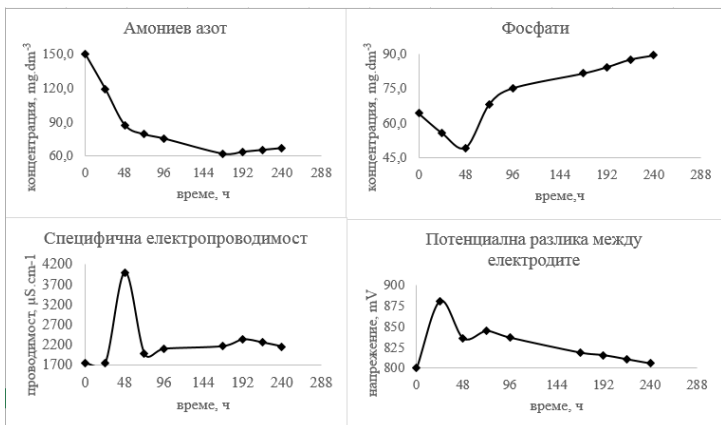
Фиг. 30 Промяна на потенциалната разлика между електродите при всички биотични режими.

Табл. 4 Промяна на ХПК в анодния разтвор на БЕК при всички проведени режими

време, ч	ХПК, mgO ₂ .dm ⁻³				
	Б/0V	Б/0.4V	Б/0.8V	Б/1.2V	А/0.8V
0	2205	2250	2300	2270	2224
240	258	140	98	86	1472

3.5.3 Морска луга като католит

На Фиг.33 са показани получените резултатите по отношение на специфичната електропроводимост и концентрацията на азот и фосфор в анолита, както и измерената потенциална разлика между електродите. Съдържанието на амониев азот се понижава с 57.2 % (от 149.4 до 64.0 mg.dm⁻³) и съдържанието на фосфати се увеличава (разтворът се концентрира с 23.7 %, от 64.3 до 84.3 mg.dm⁻³) за период от 192 часа. Когато се използва морска луга (режим Б/0.8V+МЛ), степента на отстраняване на амониев азот е подобна на получената при режима Б/0.4V. Ефектът може да се дължи на концентриране на анолита в резултат от воден поток към католита, поради по-високото осмотично налягане на морската луга. В соления разтвор концентрацията на хлориди се понижава с 50.0 % до 192 часа от експеримента и 77.6 % (от 11.6 до 2.6 g.dm⁻³) за периода на целия експеримент. Потенциалната разлика се повишава над зададената, което показва микробиологична активност в биоелектрохимичната клетка, в резултат настъпва преход на електрони към катодното отделение. Въпреки, че са отчетени ниски концентрации на разтворен кислород в католита (1.7÷2.1 mg.dm⁻³) той (O₂) играе ролята на акцептор на електроните. Наблюват се малки колебания в стойностите на католитното рН, през целия период на експеримента е в диапазона 7.1÷7.6.



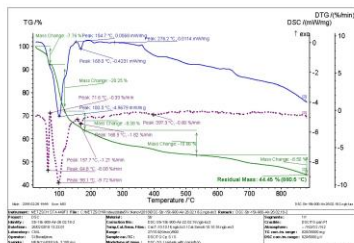
Фиг. 33 Промяна в потенциала, електропроводимостта и концентрациите на NH_4^+ и PO_4^{3-} на анодния разтвор на БЕК

При този експеримент, в католита са измерени $536.9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{-N}$ и $144.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ o-PO}_4$ след 240 часа. Тези резултати показват, че използването на реална морска луга повишава преноса на амониеви и фосфатни йони през йонообменните мембрани, в резултат на което се получава католит с по-високо съдържание на тези елементи от това получено при използването на дестилирана вода и синтетична морска луга. Освен това, в крайния етап на експеримента с реална морска луга се наблюдава продукт с ниска разтворимост в катодното отделение. ИСР анализът на твърдата фаза (след разтваряне) показва, че съотношението $\text{Mg} : \text{Ca} : \text{P}$ е $67.8 : 0.28 : 58.3$. Въз основа на това може да се предположи, че твърдата фаза е предимно струвит (почти еквимоларно съотношение, $\text{Mg} : \text{P} = 1.5 : 1$) и пренебрежимо малка част от нея съдържа калциеви фосфати с ниска разтворимост (моларно съотношение $\text{Ca} : \text{P} = 1 : 26$). Образуването на струвит също се доказва чрез наблюдения на светлинен микроскоп на идентифицираната твърда фаза. Установените кристали са с форма и структура, характерни за струвитните (Le Corre et.al., 2007). В изследваната тук БЕК, специфичните условия при режима $\text{B}/0.8\text{V} + \text{МЛ}$ (молно съотношение $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} = 1.5 : 1$ и $\text{pH} 7.6$) благоприятстват утаяването на струвит. Фиг.34 показва

микроскопски снимки на струвитните кристали. В допълнение са направени диференциален термичен (DTA) и термогравиметричен анализ (TG), с цел да се определи какво е съдържанието на органични вещества в утаеният продукт (фиг.35).



Фиг. 34 Микроскопски снимки на полученият струвит в БЕК



Фиг. 35 DTA&TG на получената твърда фаза

Глава 4: ЗАКЛЮЧЕНИЯ

В резултат на проведените изследвания могат да бъдат направени следните

Основни изводи:

1. Изследванията с трикамерна МГК относно ефективността на обезсоляване за разтвори със солесъдържание в диапазона $5 \div 30$ g.dm⁻³ показват, че ефективността на процеса е пропорционална на началната концентрация; при високи начални концентрации степента на обезсоляване е по-висока.
2. Получени са експериментални данни, които показват, че заопределени параметри на трикамерна МГК (такива като вид и площ на мембраните и съотношение анодна/катодна камери) може да се дефинира продължителността на обезсолителния процес.
3. При биотичен режим на работа на трикамерна МГК ефектите на обезсоляване се обуславят от комбиниран осмотичен ефект и пренос на йони определен от потенциалната разлика на анода и катода.
4. Установено е, че използването на осмотична мембрана в трикамерна МГК може значително да понижи разходите за деминерализация по отношение цената за мембрана и да повиши ефективността на системата. В същото време се наблюдават и редица недостатъци, като необходимост от по-обемни резервоари за разреждания солеви разтвор, заемачи по-голяма площ; биофаулинг на мембраната и загуба на вода, която води до търсене на по-висок ток от електрогените.
5. При компенсиране на вътрешното съпротивление в трикамерна МГК се повишава нейната ефективност по отношение пренос на магнезий от реална морска вода

(обезсолителна камера) към разтвор, съдържащ амониев азот и фосфати (катодна камера), както и намаляване съдържанието на хлориди в морската вода (основен признак за обезсоляване в нашите изследвания). Прилагане на потенциал от външен източник на енергия (0.8V) подобрява производителността на системата и използване на по-концентриран солен разтвор (морска луга) води до значително повишаване преноса на магнезиеви йони към католита.

6. Установена е различна степен на отстраняване на органични вещества от анолита при начално ХПК $2030 \div 2200 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, в зависимост от вида на солевия разтвор (75% с NaCl; между 23 и 64 % с реална морска вода, като степента на отстраняване се повишава с увеличаване на стойността на свързано външно съпротивление към системата; 41 % с изкуствена морска луга); при прилагане на потенциал от външен източник (0.8 V) съдържанието на органични вещества е намалено с 88%.
7. Степента на отстраняване на амониев азот и фосфати в биотичен режим без прилагане на потенциал от външен източник е по-висока от тази получена в абиотичен режим и прилагане на потенциал, което доказва успешното получаване на електроенергия в БЕК, задвижваща преноса на йони през мембраните от анолита към католита.
8. При изследване с БЕК, затворен за кислорода от въздуха външен аноден резервоар и отворен по отношение на кислорода катоден резервоар е установена ниската концентрация на разтворен кислород ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) в анолита, което позволява да се приеме, че намалените концентрации на амониеви и фосфатни йони са резултат от преминаването на тези йони към католита. Докато в катодния обем е измерено високо съдържание на разтворен кислород ($8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), поради което се приема, че кислорода действа като акцептор на електрони в катодното

отделение, създавайки повишен потенциал между двата електрода. По този начин електродвижещата сила в БЕК достига стойности над първоначално приложени потенциал в системата.

9. Отчетено е рН между 7.1 и 7.6 в католита на БЕК. Това условие в комбинация с високи концентрации на амониев азот и фосфати ($271.4 \div 286.9 \text{ mg.dm}^{-3} \text{ NH}_4$ и $101.7 \div 210.5 \text{ mg.dm}^{-3} \text{ PO}_4$) при прилагане на 0.8 и 1.2 V позволяват използването на катодния разтвор като хранител при получаване на струвит след добавяне на магнезий.
10. Установено е, че използването на реална морска луга в БЕК води до сравнително ниска степен на отстраняване на органични вещества (34% редукция на ХПК), частично отстраняване на амониев азот (55%) и концентриране на разтвора (анолита) по отношение на фосфати (28%), докато католита се обогатява по отношение и на двата йона (до $537 \text{ mg.dm}^{-3} \text{ NH}_4^+$ и до $145 \text{ mg.dm}^{-3} \text{ o-PO}_4^{3-}$). Получени са специфични условия (концентриран разтвор, съдържащ магнезий и фосфор в молно съотношение P: Mg= 1: 1.5 и рН 7.6) за утаяване на струвит директно в катодното отделение на БЕК.

Приноси:

1. Установено е, че при използване на морска или вода с високо солесъдържание в процес на обезсоляване с микробиологична горивна клетка се наблюдава частично обезсоляване на водата. Този подход би могъл да се използва за предтретиране (частична деминерализация) на морска преди прилагане на конвенционални методи като мембранна деминерализация или дестилация.
2. Проектирана е и е изработена иновативна конструкция на БЕС, съдържаща две последователно свързани анодни отделения и едно катодно разположено между тях. Предимство на тази конструкция са съотношение анолит: католит до 5: 1, с което се повишава производството на клетъчна енергия. Наличието на две въглеродни четки като аноди благоприятства повишаване на броя електрони, отделени от разграждането на органичните вещества.
3. В резултат от няколко експеримента е установено, че в БЕК (състояща се от две свързани анодни отделения и средно катодно отделение), степента на преминаване на амониев азот и ортофосфати в катодния разтвор е съответно над 70% и над 90%. Това позволява утилизация на тези биогенни елементи.
4. Установено е, че с биоелектрохимична клетка може да се постигне пречистване на моделна солена отпадъчна вода и получаване на католит с високо съдържание на $\text{NH}_4\text{-N}$, o-PO_4 , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Cl^- , но с ниско съдържание на органични вещества (2% спрямо началното анолитно ХПК за период от 96 часа).
5. Установено е, че използването на реална морска луга като катоден разтвор в БЕК увеличава преноса на амониеви и фосфатни йони през йонообменните мембрани и води до повишаване на католитното рН над 7.5, като по този начин се създават по-добри условия за директното утаяване на струвит в биоелектрохимичната клетка

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД:

J. Dimitrova, G. Peeva, V. Nenov, Ammonium nitrogen and phosphate removal from synthetic wastewater by bio-electrochemical cell, Oxidation Communications, 41, 2, 283-296, 2018, ISSN: 0209-4541.

V. Nenov, H. Yemendzhiev, J. Dimitrova, G. Peeva, R. Koleva, F. Zerrouq, Developments in nutrient removal and recovery, Journal of Chemical Technology end Metallurgy, 53, 5, 816-824, 2018, ISSN: 1314-7471, CODEN: JCTM.

V. Nenov, H. Yemedzhiev, R. Koleva, J. Dimitrova, G. Peeva, B. Midjurova, F. Zerrouq, Application of bio-electrochemical methods in water treatment, resource recovery, Journal of Materials and Environmental Science, Vol.8, Issue 7, Pages 2327-2338, 2017, ISSN: 2028-2508, CODEN: JMES.

Y. Dimitrova, G. Peeva, V. Nenov, Bio-electrochemical process of nitrogen and phosphorus removal from water, Proceeding of University of Ruse, Vol.55, book 10.1, Pages 63-67, 2016, ISSN:1311-3321.

УЧАСТИЕ В НАУЧНИ КОНФЕРЕНЦИИ:

Sea water desalinating by Microbial Fuel Cell, Yovelina Dimitrova, Valentin Nenov (Fourth National Conference with International Participation and Youth Scientific Session „Ecological Engineering and Environment Protection “(EEEEP’2015)- 3-6 June, 2015).

Water desalination and nutrients removal on Bio-electrochemical reactor, Yovelina Dimitrova, Gergana Peeva, Valentin Nenov (The Fourth International Conference on Water, Energy and Environment (ICWEE) - 1-2 June, 2016).

Био-електрохимично отстраняване на азот и фосфор от води, Йовелина Димитрова, Гергана Пеева, Валентин Ненов (Научна конференция на Русенски университет „ Ангел Кънчев“ - Филiaal Разград - 4-5 ноември, 2016)

Osmotic effects on the effectiveness of Biochemical desalination in Microbial fuel cell, Yovelina Dimitrova, Valentin Nenov, Farid

Zerrouq Eau, Recyclage et Valorisation des Dechets (ERVD'4) – 26-27 October, 2016)

Aplication of bio-electrochemical treatment of water, Yovelina Dimitrova, Gergana Peeva, Valentin Nenov (Fifth International Conference Session „Ecological Engineering and Environment Protection “(EEEP'2017) – 5-7 June, 2017).