



ЮГОЗАПАДЕН УНИВЕРСИТЕТ „НЕОФИТ РИЛСКИ”
ПРИРОДО-МАТЕМАТИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА „ХИМИЯ”

Иво Олег Бърдаров

**СЕДИМЕНТНИ ГОРИВНИ ЕЛЕМЕНТИ-
АВТОНОМНО ЗАХРАНВАЩИ СЕ СИСТЕМИ
ЗА ЕКОЛОГИЧЕН МОНИТОРИНГ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

НА ДИСЕРТАЦИЯ

за присъждане на образователната и научна степен “Доктор”
в област 4. Природни науки, математика и информатика,
научно направление 4.2. Химически науки
01.05.02. Неорганична химия (електрокатализ)

Научни ръководители:

проф. дн Марио Митов
доц. дн Йолина Хубенова

Благоевград 2019

Дисертационният труд е написан на 130 стр. формат А4. Съдържа 9 таблици и 59 фигури. Номерацията на фигурите и таблиците в автореферата съответства на тази в дисертацията. Цитирани са 123 литературни източника.

Дисертационният труд е изработен в катедра „Химия” и лабораторията по Биоелектрохимични системи към Иновационен Център за Еко Енергийни Технологии, Природо-математически факултет на ЮЗУ „Неофит Рилски”, гр.Благоевград

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 20.01.2020 г. от 11:00 часа в зала 2305 - УК 2 на ЮЗУ „Неофит Рилски”, Благоевград.

Увод

Глобалното затопляне, причинено от натрупването на парникови газове, рязко променя климата на земята и води до все по-чести природни бедствия. За да бъдат намалени щетите, които тези бедствия нанасят върху населението и природата е необходимо постоянно следене на промените в параметрите на околната среда. Опитът получен в последните няколко десетилетия показва, че създаването на системи за ранно предупреждение при настъпване на пожари, наводнения, земетресения, вълни цунами, вулканични изригвания, а и при крупни производствени аварии би допринесло за спасяването на множество човешки животи и по-лесно справяне с нанесените щети.

За създаването на надеждни системи за ранно предупреждение, даващи достатъчно време за реакция, е необходимо изграждане на мрежи от множество сензори разположени на възможно най-голяма площ. Един от най-големите проблеми, възпрепятстващи изграждането на сензорни станции на отдалечени места, е снабдяването им с автономни източници на електроенергия, които могат да работят продължително време без човешка намеса. Наличните днес електрохимични източници на ток не са способни да изпълнят тези изисквания. За това все повече ресурси се отделят за разработване на алтернативни източници на електричен ток, които да бъдат едновременно възобновяеми, надеждни, щадящи околната среда и да не изискват поддръжка. Към тази група принадлежат фотоволтаиците, турбините, задвижвани от вятъра и водните течения, термо- и пиезоелектричните генератори, генераторите използващи радиовълновия фон и др. Общото при тях е, че за работата си те разчитат на източници на енергия, които не са постоянни или са налични на строго определени места. Този недостатък може да бъде компенсиран чрез

използването на хибридни системи, изградени от няколко различни алтернативни източника на електричен ток, комбинирани с устройства за временно съхранение на енергия. Един сравнително нов представител на тази група източници на ток са седиментните микробиални горивни елементи (СМГЕ). Уникалното при тях е, че токът бива генериран по фундаментално различен механизъм - чрез използване на метаболитните процеси протичащи в живи микроорганизми. Това им качество предлага редица уникални предимства, които позволят те да бъдат използвани на места, на които останалите алтернативни източници не могат да функционират. СМГЕ могат да бъдат използвани в езера, реки, морета и океани, имат неутрален въглероден отпечатък, конструирането им е лесно и изисква малки капиталовложения и успешно могат да работят на големи дълбочини. В повечето естествени водни басейни протичащите биологични процеси водят до постоянно натрупване на седименти, богати на органични вещества. По този начин седиментите представляват практически неизчерпаем източник на енергия за СМГЕ.

Въпреки началният етап на развитие на тази технология, редица изследвания доказват практическата ѝ приложимост и уникалните ѝ преимущества. Все още, обаче, са налице множество неизяснени въпроси, свързани с механизма на процесите, протичащи в СМГЕ и факторите, от които те се влияят. Решаването на част от тези проблеми са обект на настоящия дисертационен труд. Въз основа на установени закономерности при дългосрочна експлоатация на различни по конструкция СМГЕ, е потърсена възможност за тяхното приложение като автономни източници на ток за захранване на телеметрична система за екологичен мониторинг.

Цел и задачи

Целта на настоящия дисертационен труд е да се изследва надеждността и устойчивостта на седиментните микробиални горивни елемент като автономни източници на електрическа енергия за захранване на автоматизирана система за екологичен мониторинг.

За постигането на тази цел бяха поставени следните **задачи**:

1. Да се разработят лабораторни и полеви СМГЕ с различни конструкции, електродни материали, водни и седименти проби от различни водоизточници.
2. Да се изследва влиянието на приложеното товарно съпротивление върху производителността на СМГЕ непосредствено след конструирането им .
3. Да се оцени влиянието върху изходните електрически характеристики на СМГЕ на следните параметри:
 - а) физикохимичен състав на използваните седименти и води;
 - б) използвания електроден материал;
 - в) параметрите на околната среда през различните сезони.
4. Да се оцени надеждността и устойчивостта на работа на този тип ГЕ при дългосрочна експлоатация.
5. Да се анализира състава на микробиалните съобщества в конструираните СМГЕ.
6. Да се демонстрира практическата приложимост на СМГЕ като източник на електричен ток за захранване на система за екологичен мониторинг.

Основни аспекти на седиментните микробиални горивни елементи

Седиментните микробиални горивни елементи (СМГЕ) са един сравнително нов представител на биоелектрохимичните системи (БЕС). Те използват същите принципи на работа като всички останали представители на БЕС, но въпреки това редица различия в конструкционно отношения значително ги отличават от традиционните микробиални горивни елементи и налага поставянето им в отделна подгрупа. Намиращите се в естествените водоеми бактериални съобщества разграждат наличните органични вещества по различни метаболитни пътища и по този начин създават среда с редукиционно-окислителен градиент. На повърхността на седимента има изобилие от кислород и доминират процесите на аеробно дишане. Във вътрешността на седимента наличният кислород бързо се изчерпва и се образува строго анаеробна среда. Поради липсата на кислород бактериите използват други електронни акцептор за разграждане на органичната материя, като нитрати, съединения на желязото и мангана и др. Така между богатия на кислород воден слой и седимента на дълбочина едва няколко сантиметра се образува потенциална разлика от няколко стотин миливолта, която нараства с увеличаване на дълбочината. Тази потенциална разлика може да се използва за конструиране на галваничен елемент, който да генерира ток. Ако на тази граница се поставят два електрода, един във водния слой на височина няколко сантиметра от повърхността на седимента и още един електрод на няколко сантиметра под повърхността на седимента, наличните електрогенни бактерии в седимента започват да използват повърхността на анода като електронен акцептор вместо естествено съдържащите се неразтворими акцептори, най-често частички манганови и железни минерали. Както при традиционните МГЕ електроните отдадени върху анода

преминават през външната верига и на повърхността на катода рекомбинират заедно с генерираните протони и разтворения кислород до вода. Основната разлика, която отличава СМГЕ от традиционните микробиални горивни елементи е липсата на протоннообменната мембрана между катодното и анодното пространство. Изследванията показват, че речните и морски седименти изобилстват на електрохимично активни бактерии. Това позволява лесното изграждане на СМГЕ както в лабораторни условия, така и за работа при полеви условия. Един от пионерите в тази технология Леонард Тендър докладва, че конструиран от него СМГЕ поставен в река Потомак, Вашингтон, САЩ работи в продължение на две години без загуба на мощност.

В голяма част от водните басейни при естествените процеси на живите организми се отделят органични вещества, които падат на дъното и стават част от седимента. По този начин седиментния слой постоянно се обогатява и може да бъде използван като неизчерпаем източник на хранителни вещества за микроорганизмите в СМГЕ.

Изброените отличителни характеристики на СМГЕ ги правят един лесен за изработка и икономически изгоден източник на т. нар. „зелена енергия“. А изобилието от водни басейни върху голяма част от земната повърхност дава възможността СМГЕ да бъдат използвани като източници на ток за широк набор от полеви устройства. За разлика от повечето механични, електрохимични и фотоволтаични източници на ток, СМГЕ не се нуждаят от поддръжка или презареждане. Редица експерименти доказват приложимостта на СМГЕ за храняване на сензори за екологичен мониторинг на отдалечени и труднодостъпни места, при които надеждността и автономната им работа ги правят подходящи от традиционните източници на ток.

Използвани материали и методи

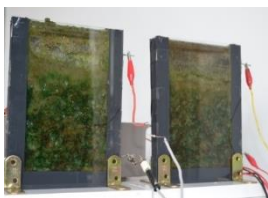
В настоящия дисертационен труд са представени резултатите от изследване на 5 серии СМГЕ; серия „K“ състояща се от 9 ГЕ, серия „R“ от 13 ГЕ, серия „PV“ от 2 ГЕ, серия „D“ от 3 ГЕ и серия „U“ от 2 ГЕ.



a)



b)



c)



d)



e)

Фиг. 4 Снимки на различните типове изследвани СМГЕ: а) серия „K“; б) серия „R“; в) серия „PV“; г) серия „D“; е) серия „U“.

За изготвяне на СМГЕ от серии ‘K’, ‘PV’, ‘D’ и ‘U’ бяха събрани водни и седименти проби от река Струма в близост до Благоевград. СМГЕ от серия „R“ бяха конструирани с проби от следите водни басейни – Рилска река, р. Арката, р. Тополница, р. Бистрица (област Кюстендил), р. Четирка, Черно море (община Царево) и Егейско море (полуостров Касандра).

1.1 Електродни материали и тоководи

Катодите и анодите използвани за конструиране на СМГЕ от серии ‘K’ и „R“ бяха аналогични, изработени от графитови

дискове с диаметър 8 cm и дебелина 1.5 cm. Към графитовите дискове бяха прикачени гъвкави, изолирани, многожични, медни проводници със сечение 3 mm². Електричното съпротивление на завършените електроди измерено между крайния термина на токовода (медния проводник) и която и да е точка от повърхността на графитовите дискове варираше между 0.1Ω и 0.3Ω , като след приключване на експеримента не надвишаваше 1Ω.

За СМГЕ от серия “PV” за електроди бяха използвани ленти въглеродно кече с размер 10 cm на 1.5 cm и дебелина 1 cm, през дължината на които преминават тоководи от титаниева тел. Въглеродното кече се характеризира с добра гъвкавост и еластичност, има ниско електрическо съпротивление и силно развита повърхност достъпна за електрогенните микроорганизми.

СМГЕ от серия “U” и “D” бяха конструирани с аноди от различни въглеродни материали с цел да се изследва тяхната ефективност и приложимост. Анодите на двата елемента от серия “U” бяха изработени от натрошен графит за ГЕ 1 и натрошен металургичен кокс за ГЕ 2. Анодните материали бяха насипани в перфорирани пластмасови касети, в които бях поставени и по два токовода под формата на прътове графит с размер 20 cm на 1 cm свързани посредством титаниева тел с изолирани медни проводници. За катоди бяха използвани две аналогични парчета въглеродно кече с размер 42 cm на 32 cm и дебелина 1 cm, като през цялата им дължина за тоководи бяха промушени по две парчета титаниева тел.

Анодите на трите СМГЕ от серия “D” бяха изработени съответно от насипани в рамки гранули графит, металургичен кокс и активен въглен. Катодите бяха изработени от листов перфорирана неръждаема стомана към които бяха прикачени изолирани медни проводници.

1.2. Конструкция

Конструкцията на СМГЕ от серии ‘К’ и ‘R’ беше използвана в предишен експеримент, като получените резултати доказаха приложимостта на конкретния дизайн за лабораторни СМГЕ. За корпуси на ГЕ бяха използвани прозрачни полиетиленови цилиндри с височина 23 cm и диаметър 9 cm. Във всеки ГЕ от двете групи бяха налети по ≈ 1200 g седиментна маса. Върху този слой беше налята по около 200 ml от събраната водна проба. Катодите бяха окачени на ≈ 2 cm от повърхността на седиментния слой, и същевременно на няколко милиметра под водната повърхност. Така всеки СМГЕ имаше маса от ≈ 1700 g и междуелектродно разстояние от приблизително 14 cm. Готовите лабораторни ГЕ бяха поставени в прозрачна плексигласова кутия, под индиректна слънчева светлина и при контролирана околна температура.

С цел да се наблюдава по-ясно влиянието на слънчевата светлина върху работата на СМГЕ и развитието на бактериалните колонии по външната повърхност на седимента бяха изготвени двата ГЕ от серия ‘PV’. Те представляват правоъгълници с размер 20 cm на 15 cm на 1.8 cm и са изработени от прозрачно стъкло. Междуелектродното разстояние в новоконструираните ГЕ беше 12 cm близко до това в цилиндричните СМГЕ изготвени за предишните експерименти. Непосредствено след конструирането на ГЕ PV 1 и PV 2 една от плоскостите им беше покрита с непрозрачна хартия, с цел да се сравни развитието на микробиалните съобщества на осветената и неосветената повърхности.

Трите СМГЕ от серия ‘D’ бяха поставени в метално корито разделено на четири равни клетки с размер 45 cm на 30 cm на 30 cm, като една от клетките беше напълнена с вода и не участваше пряко в проведените изследвания. През целия

експеримент ГЕ работеха на открито, с цел да се симулира работата на СМГЕ в естествен водоем.

СМГЕ от серия “U” бяха конструирани, за да се демонстрира на практика надеждността и приложимостта на СМГЕ като автономни източници на ток за храняване на система за екологичен мониторинг. За корпуси на двата СМГЕ бях използвани прозрачни полипропиленови кутии с обем 50 литра. Непосредствено след конструирането на двата полеви СМГЕ те бяха поставени на покрива на лабораторията по Биоелектрохимични системи под открито небе. В единият ГЕ бяха поставени и две термосонди, една във водния слой и една забита във вътрешността на седимента.

2. Използвани методи за охарактеризиране на СМГЕ

За изследване на процесите протичащи в конструираните СМГЕ бяха използвани някои от основните електрохимични методи. През целия експеримент периодично бяха следени напреженията на отворена верига на ГЕ, както и токовете и мощностите генерирани през електричен товар. Периодично бяха снемани поляризационни криви и криви на мощността, както на целите ГЕ, така и само на катодите и анодите. За охарактеризиране на електродите бяха използвани техниките циклична волтаперометрия (CVA) и линейна волтаперометрия (LSV).

Химичният състав на използваните седименти и води беше изследван с набор от спектрофотометрични методи, както и с оптико-емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES).

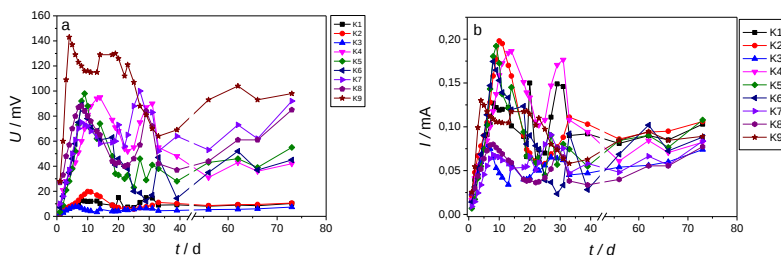
Едновременно с работата на СМГЕ бяха следени и редица параметри на околната среда, за да се определи влиянието им върху работата на лабораторни и полеви СМГЕ.

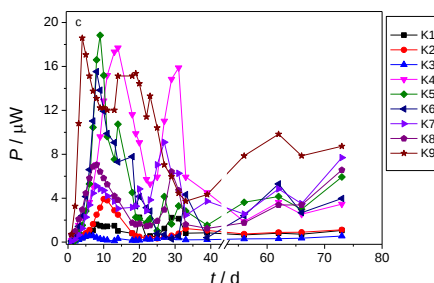
Беше извършен и ДНК анализ на типове микроорганизми, установили се в различните части СМГЕ след дългосрочна работа.

Резултати и дискусия

1. Влияние на товарното съпротивление върху електрическите характеристики на СМГЕ.

След конструирането на СМГЕ, в него започват процеси на преориентиране на микроорганизмите в новата среда и конкуриране за наличните хранителни вещества. Наличието на електронен акцептор, какъвто е анода в ГЕ, създава преимущество за развитието на екзоелектрогенните микроорганизми. Свойствата на използвания анод да приема електрони от микроорганизмите до голяма степен се влияе от използваното товарно съпротивление, през което той е свързан към катода. За да определим какво би било оптималното съпротивление за най-бързо развитие на един новоконструиран СМГЕ като източник на ток, девет лабораторни ГЕ (Серия „К“) бяха условно разделени на 3 групи и натоварени със съпротивления от 100Ω , 510Ω и 1100Ω непосредствено след конструирането им. Последва период от 73 дни, през който клемните напрежения и околната температурата бяха периодично отчитани. На фигура 8 са представени измерените напрежения през товар и съответстващите на тях токове и мощности.

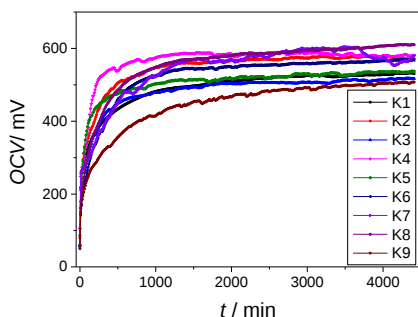




Фиг. 8 Генерирани от СМГЕ през първите 73 дни работа: а) напрежения; б) токове; с) мощности.

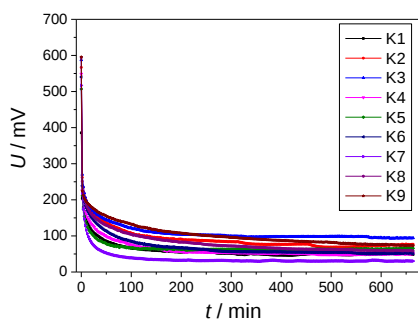
Въпреки известните различия в поведението между отделните ГЕ през целия период на изследване се наблюдаваха тенденции общи за всички изследвани СМГЕ. През първите няколко дни се наблюдава силно повишение на генерираните токове, като максимални стойности за всеки от представителите бяха измерени между 8-ия и 14-ия ден. След този начален период генерираните токове започнаха да флукутират в широки граници, като се наблюдава и тенденция на постепенно намаляване. Както може да се предположи най-големи мощности бяха генерирани от групата СМГЕ натоварени с 510Ω , а най-високи клемни напрежения бяха измерени при товар 1100Ω . През целия период на изследването ГЕ натоварени с еднакви съпротивления показаха близки електрически характеристики.

За да бъде определено влиянието на използваните през началния период товарни съпротивления върху развитието на ГЕ и последващата им работа, на 73-тия ден резисторите бяха свалени и деветте ГЕ бяха оставени да се възстановят при режим на отворена верига. Получените резултати, представени на фиг.10 показват, че за достигане на стационарно ниво на напреженията на отворена верига бяха необходими около 72 часа, като не бяха наблюдавани значителни разлики в поведението на СМГЕ от различните групи.



Фиг. 10 Напрежение на отворена верига на девет СМГЕ след 75 дни работа през товар.

След периода на възстановяване всеки един от деветте ГЕ беше натоварен с $510\ \Omega$ за период от 15 часа (фиг. 11).

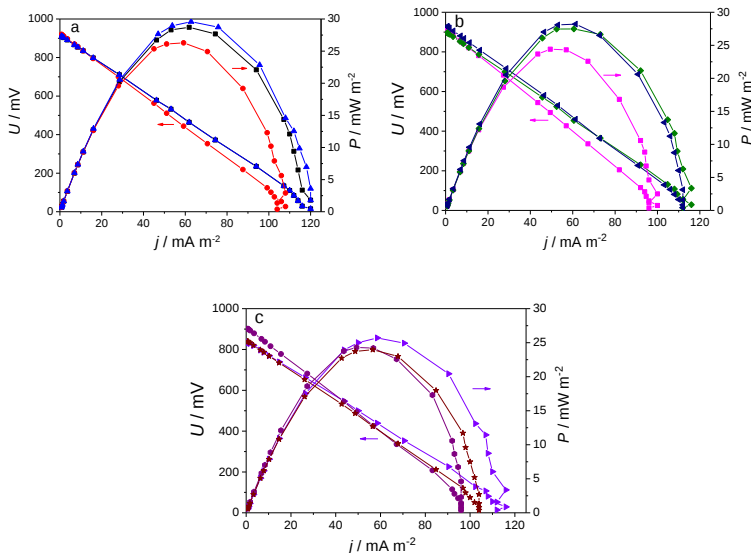


Фиг. 11 Напрежение през товар $510\ \Omega$ на девет СМГЕ.

Този цикъл на работа беше повторен 5 пъти. С изключение на първия период на възстановяване, напрежението на отворена верига OCV достигаше стационарно ниво между 520 mV и 600 mV след около 20 часа. При последващите периоди на работа през товар, клемните напрежения рязко падаха през първите 20 минути, като след средно 300 минути стойностите им достигаха стационарно ниво, което се запазва до края на изследването.

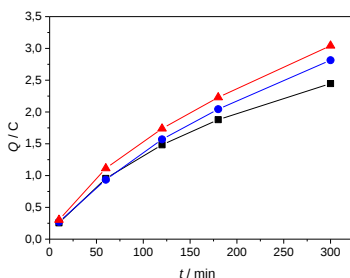
В този цикъл от изследвания не бяха забелязани значими разлики в електрическите характеристики на ГЕ натоварени с различни съпротивления по време на първоначалния етап от работа.

За да потвърдим тази хипотеза бяха снети поляризационни криви. Получените от тези измервания стойности за максимална мощност, вътрешно съпротивление, OCV и ток на късо съединение бяха сравними за всеки един от 9-те изследвани СМГЕ, независимо от различните товарни съпротивления приложени в предишния етап на експеримента. На фигура 12 са представени поляризационни криви и криви на мощността, снети през този период. Стойностите на вътрешните съпротивления, изчислени от наклона на линейните участъци на поляризационните криви, са близки до 500 Ω . Тези резултати повтарят получените при предишни експерименти с използването на СМГЕ с аналогична конструкция.



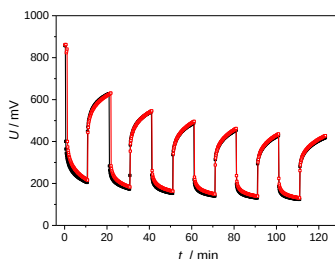
Фиг. 12 Поляризационни криви и криви на мощността на СМГЕ работили през товарни съпротивления: а) 100 Ω ; б) 510 Ω ; в) 1100 Ω .

Анализирайки разрядните криви беше установено, че генерираните токове се стабилизират след около 300 минути поляризация при товар 510 Ω . Количеството генерирано електричество (Q/C), изчислено посредством интегриране на площта под разрядните криви, е представено на фигура 13.



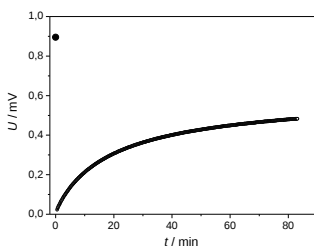
Фиг. 13 Количество генерирано електричество по време на разряд през товар от 510 Ω .

Изчисленията показват, че $57.9 \pm 2.5\%$ от количеството електричество преди достигане до стационарно състояние се генерира в първите два часа разряд. По-продължителната работа през товар (> 10 часа) изисква над 20 часа за пълно възстановяване на системата. Следователно, за да се получат максимални количества електричество от един СМГЕ е необходим избор на подходящ режим на работа през товар, последван от период за възстановяване. От извършените експерименти бе установено, че при режим 10 минути работа през товар, 10 минути възстановяване при отворена верига, се постигат стабилни и добре възпроизводими резултати. От данните показани на фигура 14 се вижда, че клемните напрежения и OCV в началото и края на периодите на работа-възстановяване достигат близки стойности след 3-тия цикъл.



Фиг. 14 Напрежение при режим 10 минути работа през товар, 10 минути възстановяване.

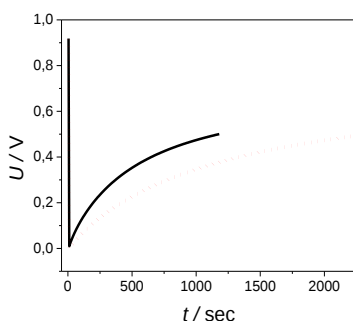
Практическото използване на СМГЕ като източник на електрическа енергия често изисква работа по зареждане на кондензатор. За разлика от използваните до този момент резистори, които имат фиксирано съпротивление, кондензаторите менят ефективното си съпротивление като функция от достигнатия заряд. На фигура 15 е показана работата на отделен СМГЕ по зареждане на ултракондензатор с капацитет 2F.



Фиг. 15 Зареждане на кондензатор с капацитет 2F от СМГЕ.

Първата точка на графиката съответства на напрежението на отворена верига ($\approx 0.9V$) преди включване на кондензатора. От фигура 15 се вижда, че за зареждане на кондензатора до 0.5V са необходими 1.5 часа работа.

Редица изследвания показват, че при работа в импулсен режим различните микробиални горивни елементи могат значително да увеличат производителността си. За да се определи дали изследваните СМГЕ се държат подобно бяха извършени опити по зареждане на кондензатор в импулсен режим с продължителност от 0.5 секунди до 60 секунди. На фигура 16 е показана работа по зареждане на ултракондензатор с капацитет 1F от един и същ СМГЕ при режим: 1 минута работа - 1 минута възстановяване (непрекъсната линия) и при постоянен режим (прекъсната линия).



Фиг. 16 Зареждане на кондензатор с капацитет 1F при различни режими на работа.

При постоянен режим времето необходимо за зареждане на кондензатора до напрежение 0.5V е по-голямо с 53%.

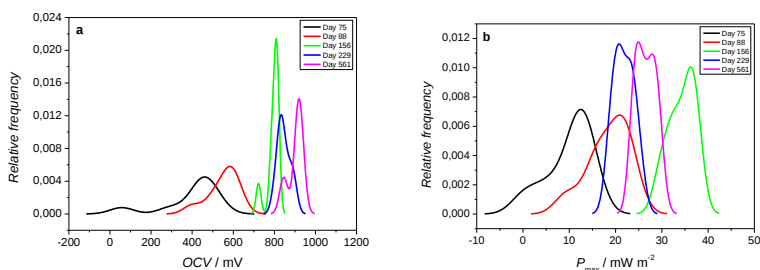
2. Статистически анализ на надеждност и устойчивост на работа.

За да могат изследваните СМГЕ да бъдат използвани като надежден източник на ток за захранване на система за екологичен мониторинг бе необходимо определянето на тяхната надеждност, устойчивост и съответно стабилността на електрическите им характеристики. Имайки предвид, че генерирането на ток от СМГЕ се дължи на работата на живи микроорганизми, статистическият анализ на получените данни представлява

значителна трудност. В такива случаи, най-удачно е използването на методите на устойчивата статистика.

С хеометрични техники бяха анализирани пет електрически параметъра на СМГЕ: напрежение на отворена верига (OCV), максимална мощност ($P_{\max}$), плътност на тока на късо съединение (j_{sc}), вътрешно съпротивление (R_{int}) и фактор на запълване (FF).

Като първа стъпка в анализа на данните беше определянето на типа на тяхното разпределение и оценка на плътността на вероятността. За тази цел беше използван метода Kernel density plot [123]. Получените резултати за напрежението на отворена верига и максималната плътност на тока са представени на фигура 17.

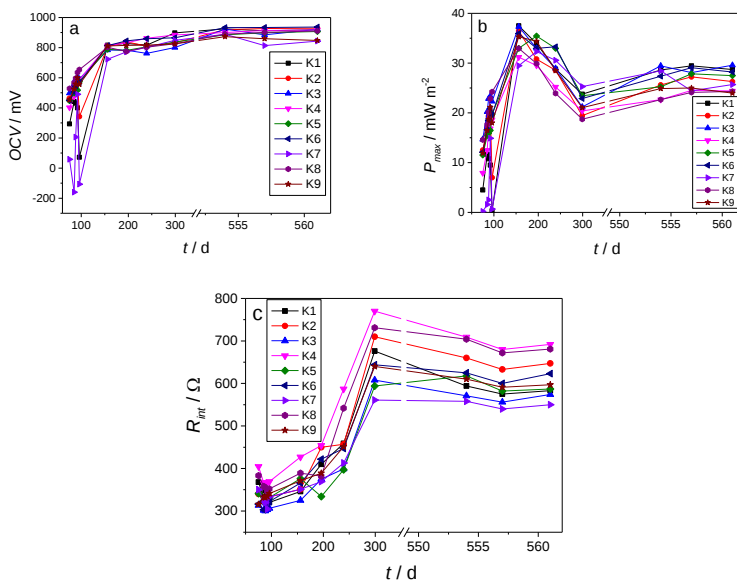


Фиг. 17 Разпределение на: а) напрежение на отворена верига; б) максимална мощност; за всички 9 СМГЕ при различни периоди след началото на експеримента.

В началните фази на експеримента и двата параметъра имат асиметрично разпределение с отчетлива бимодална структура. Получените графики на плътностите (density plots) ясно показват, че разпределението на параметрите не може да бъде прието за нормално. След период на стабилизация разпределението на данните получени от различните ГЕ става по-тясно, като най-вероятните стойности се отместват. Силно разпръснатите данни в началния период на експеримента са следствие от цикличните натоварвания с различни електрически

съпротивления и последващото преразпределение на микробиялните съобщества.

Събраните данни за OCV , P_{max} и R_{int} от изследваните СМГЕ са показани на фигура 18.



Фиг. 18 Вариации на: а) напрежение на отворена верига; б) максимална мощност; в) вътрешно съпротивление на СМГЕ по време на експеримента.

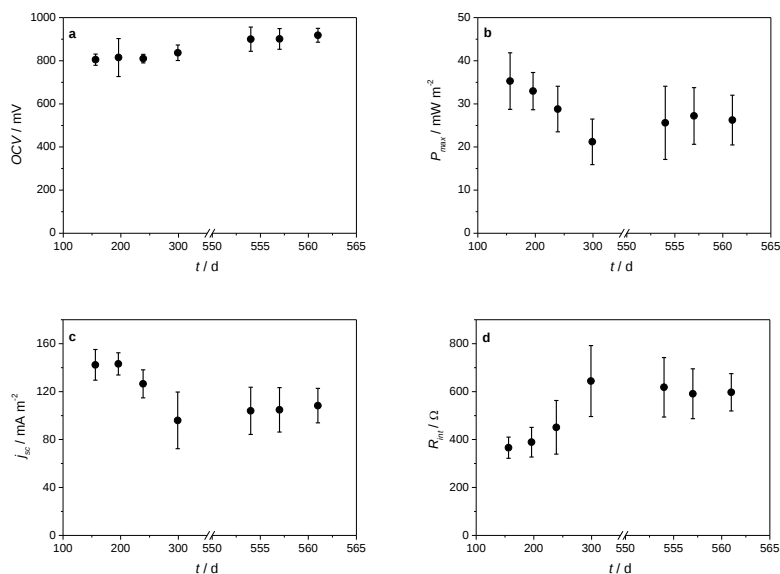
В рамките на целия експеримент се обособяват се два характерни периода в изменението на електрическите характеристики на изследваните СМГЕ. Първият, започващ непосредствено след премахване на постоянните товарни съпротивления от началния етап на експеримента, при който се наблюдават значителни разлики в поведението на отделните СМГЕ. Вторият период започва около 150-ия ден, при което всички СМГЕ достигат стабилно състояние и започват да работят в синхрон.

За да може СМГЕ успешно да се използват като автономни източници на ток е необходимо да се оцени надеждността и възпроизводимостта на електрическите им характеристики в дългосрочен план. За изпълнение на тази задача беше извършен анализ за оценка на неопределеността на данните, получени при дългосрочните експерименти. Наличието на хомосцедастичност в събраната база данни би позволило да се направи оценка за последващи най-вероятни стойности на изследваните параметри, както и тяхната възпроизводимост и евентуални дългосрочни тенденции за тяхното изменение.

Повторяемостта на получените резултати беше анализирана посредством извършване оценка на неопределеността на данните от отделните измервания. Тъй като от графиките на плътностите (density plots) (фиг. 17) беше стигнато до заключение, че разпределението на параметрите не може да бъде прието за нормално, най-вероятните стойности и съпровождащата ги неопределеност от всяко едно циклично измерване бяха оценени с използване на методите на устойчивата статистика. Осреднените резултати от параметрите OCV , P_{max} , j_{sc} и R_{int} и са представени на фигура 19.

Хомосцедастичността на системата беше проверена чрез сравняване на най-високите и най-ниски стойности на стандартната неопределеност. За всички изследвани параметри разликите в дисперсията при доверителен интервал 0.95 са статистически незначими.

Резултатът от проведения статистическия анализ е, че при продължителен период на работа изследваните СМГЕ се характеризират с висока стабилност и надеждност. Изходните им електрически характеристики са сходими и имат висока повторяемост и възпроизводимост.



Фиг. 19 Най-вероятни стойности и съответните неопределености на електрическите параметри получени от цикличните измервания: а) OCV; б) максимална мощност; в) плътност на тока на късо съединение; г) вътрешно съпротивление.

3. Влияние на използвания електроден материал върху работата на СМГЕ.

Изборът на електроден материал до голяма степен предопределя работата на един СМГЕ. За това, с цел усъвършенстване на изследваните системи и разработване на нови концепции, бяха извършени тестове на нови електродни материали в изследваните биогоривни елементи.

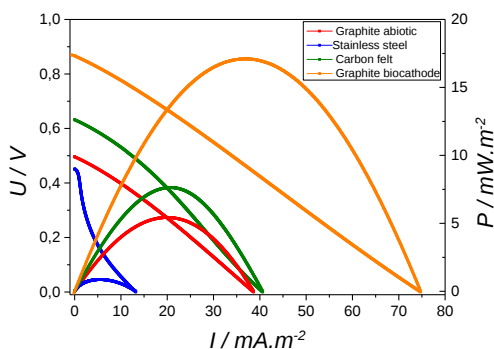
Върху работещите лабораторни СМГЕ бяха извършени тестове по подмяната на оригиналните графитови катоди с нови, близки по размер електроди от неръждаема стомана, въглеродно кече и идентични на оригиналните графитови катоди без биофилм. В следващия етап бяха извършени експерименти,

целящи да определят влиянието на развилия се по оригиналните катода биофилм върху електричните им характеристики.

Катодът от неръждаема стомана беше изследван поради ниската цена, отлични механични качества и сравнително висока корозионна устойчивост на материала. Използваното въглеродно кече от своя страна има огромна активна повърхност поради факта, че изграждащите го въглеродни влакна са с диаметър $< 10\mu\text{m}$. Въглеродното кече се характеризира и със сравнително ниска цена, високата еластичност и лесна обработка.

Влиянието на образувалия се върху оригиналните катода биофилм беше оценено като те бяха заменени с идентични абиотични електроди. Като начало на серията тестове, различните катода бяха поставяни в един и същ СМГЕ и бяха снемани поляризационни криви.

На фигура 21 са представени поляризационните криви и кривите на мощността при един от тестовете с четирите различни електрода.



Фиг. 21 Поляризационни криви и криви на мощността получени при използване на различни катода.

От графиката ясно се отличават кривите, получени с биокатода и този от неръждаема стомана. При използване на катода от стомана, горивният елемент генерира най-ниско OCV, най-малка плътност на тока и най-малка максимална мощност.

Тъй като и трите „нови“ за системата катода нямат развит биофилм, кислородната редукция върху тях се осъществява основно чрез абиотични механизми.

Интерес представлява и сравнението между стойностите, измерени с идентичните катода с (графитов оригинален) и без (графитов абиотичен) образуван биофилм. Значително по-високите работни характеристики на биокатода се дължат на активния биофилм и микробиално асистираната кислородна редукция.

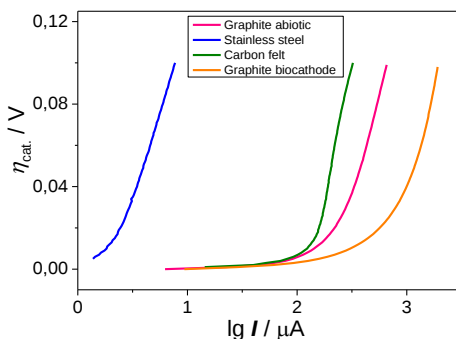
В таблица 1. са представени измерените стойности на изходните електрически характеристики на СМГЕ, снабден с различни катода. Вижда се, че изграденият биофилм върху катода води до достигане на по-висок потенциал и оказва съществено влияние върху производителността на ГЕ.

Таблица 1. Данни за напрежение на отворена верига, максимална мощност, плътност на ток на късо съединение, катоден потенциал на отворена верига и плътност на катодния обменен ток, получени със СМГЕ с различни катода.

СМГЕ катод	ОСР _{cat.} (V), (vs. Ag/AgCl)	j _{o,cat.} (mA.m ⁻²)	OCV (V)	P _{max} (mW.m ⁻²)	j _{sc} (mA.m ⁻²)
Графитов с биофилм	+0.333±0.045	51.4±5.9	0.889±0.086	21.2±2.7	97.4±10.1
Графитов без биофилм	-0.007±0.015	16.2±2.4	0.452±0.053	4.8±1.4	37.1±4.7
Стоманен без биофилм	-0.107±0.022	0.3±0.1	0.404±0.033	0.8±0.3	15.7±2.5
Въглеродно кече без биофилм	+0.041±0.028	7.5±1.7	0.519±0.105	8.3±2.9	55.9±6.9

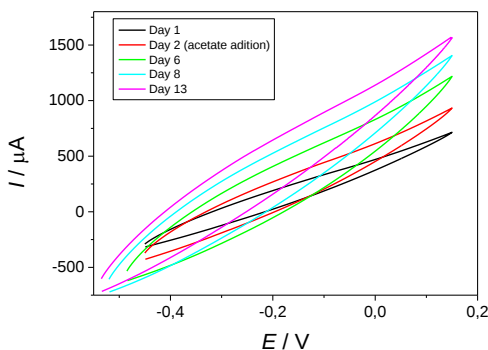
При сравнение на резултатите, получени с трите абиотични катода, се вижда, че най-големи плътности на тока и мощността на СМГЕ са постигнати с въглеродното кече, което притежава значително по-голяма активна повърхност от останалите изследвани материали. Въглеродното кече демонстрира и по-положителни стойности на потенциала на отворена верига от останалите два електродни материала, което от своя страна води

до по-големи стойности на OCV. В този аспект е необясним фактът, че изчислените стойности на плътността на обменния ток от снетите линейни волтамперограми на катодите (фиг. 22) са 2 пъти по-малки за въглеродното кече в сравнение с абиотичните графитови електроди, което налага провеждането на допълнителни изследвания. От друга страна, получените стойности за обменния ток с биотичния графитов катод потвърждават извода, че образуваият се катоден биофилм катализира редукцията на кислорода и допринася за достигане на най-високи стойности на плътности на тока и мощността.



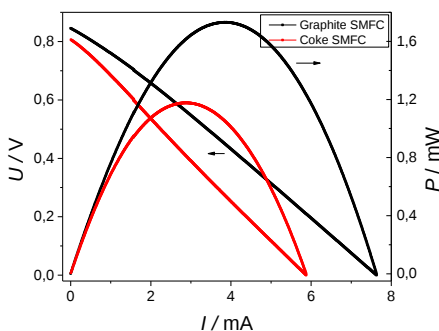
Фиг. 22 Линейни волтамперограми снети при използване на различни катоди, представени в Тафелови координати.

Изследван бе и ефектът от добавяне на лесно усвоим за микроорганизмите източник на въглерод (ацетат) върху кинетиката на анодната полуреакция. Въпреки отсъствието на ясно изразени пикове, на снетите циклични волтамперограми (фиг. 23) се наблюдава постепенно повишаване на анодните токове в продължение на 12 дни, което е указание за засилени катаболитни процеси и екстрацелуларен електронен пренос от наличните екзоелектрогенни микроорганизми до анода.



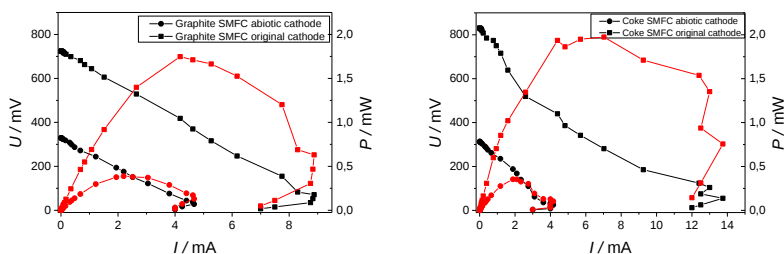
Фиг. 23 Циклични волтамперограми на анодната полуреакция на СМГЕ при експеримент с добавяне на натриев ацетат в анодната среда.

Експерименти с различни електродни материали бяха извършени и с полевите СМГЕ. При тях основната цел беше намирането на електроден материал с минимална себестойност, който да позволява изграждането на големи полеве ГЕ, които да имат цена конкурентна на другите алтернативни източници на ток. Металургичният кокс е материал традиционно използван като висококалорично гориво, получено при деструктивната дестилация на каменни въглища. До колкото е известно на автора, до този момент в научната литература не е докладвано изследването или използването му като електроден материал в биоелектрохимични системи. Двата СМГЕ бяха изследвани при различни условия в продължение на 3 години. Сумирайки данните получени от периодичните измервания проведени по време на експеримента можем да заключим, че ГЕ с анод от графит генерира с около 30% по-големи токове и мощности от аналогичния ГЕ с анод от кокс. По-големи са и напреженията на отворена верига и съответните потенциали, въпреки че в този случай разликата е по-малка. На фигура 23 са дадени поляризационни криви и криви на мощността снети по време на втората година от експеримента.



Фиг. 23 Поляризационни криви и криви на мощността на поледи СМГЕ с аноди от графит и кокс.

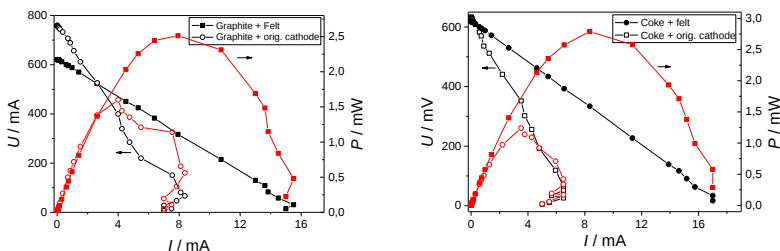
За наличие на биофилм, който участва в катодната полуреакция можем да твърдим изхождайки от поляризационните криви снети при отстраняването на оригиналните стоманени катоди и заменянето им с аналогичен катод без биофилм (фиг. 24).



Фиг. 24 Поляризационни криви и криви на мощността на поледи СМГЕ с различни катоди.

И при двата СМГЕ смяната на катодите води до значително понижение на генерираните токове и напрежения, а достигнатите максимални мощности са близо четири пъти по-ниски.

Оригиналните катоди бяха подменени и с катоди от въглеродно кече със същите размери. Сравнение между снетите поляризационни криви е представено на фигура 25.



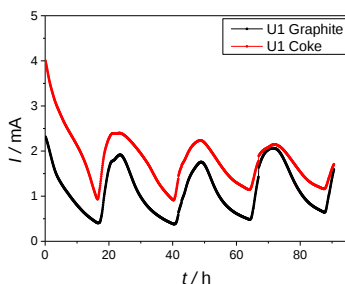
Фиг. 25 Поляризационни криви и криви на мощността на полеви СМГЕ с оригинални катоди и катоди от въглеродно кече.

И при двата ГЕ добавянето на новия абиотичен катод със силно развита активна повърхност води до получаването на значително по-високи токове и мощности.

От резултатите можем да заключим, че аноди изработени от графит и металургичен кокс имат сравними свойства и водят до получаването на близки резултати, като в конкретната конфигурация катодите от неръждаема стомана силно ограничават производителността на системата.

При конструирането на двата СМГЕ от серия “U” беше използвана подобна конфигурация с основната разлика, че катодите и на двата ГЕ бяха изработени от въглеродно кече. Въпреки голямото сходство между двете серии тук получените резултати са противоположни. През по-голямата част от експеримента СМГЕ с коксов анод имаше по-добри електрически характеристики, както при цикличните измервания, така и при продължителната работа през товар (фиг. 27).

Получените резултати от тези две изследвания показват, че металургичният кокс може да бъде прилаган като аноден материал в СМГЕ и представлява добра алтернатива на традиционно използвания графит.



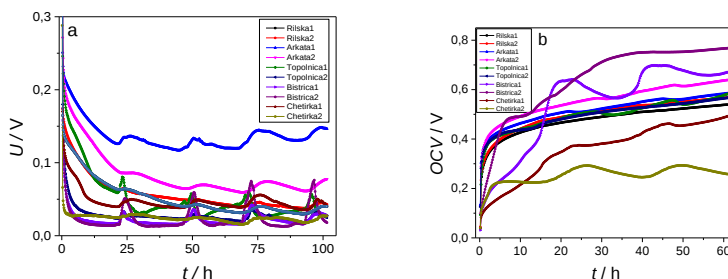
Фиг. 27 Продължителна работа през товар от 50 Ω на полети СМГЕ с аноди от графит и кокс.

4. Влияние на състава на използваните седименти и води

На химичен анализ бяха подложени седиментните и водни проби от 5 реки течащи в близост до Благоевград, използвани за конструиране на СМГЕ от серия “R”, както и пробите събрани от река Струма, Черно и Егейско море, които бяха използвани за направата на останалите ГЕ представени в настоящия труд. Резултатите от анализа показват, че концентрацията на изследваните метали варира значително между пробите от различните водоизточници. Съдържащите се количества Fe и Mn, за които има множество сведения, че оказват положително влияние върху производителността на МГЕ значително превишават всички други метали. Същевременно съдържанието на токсичната за редица електрогенни микроорганизми мед също е сравнително високо. Можем да изтъкнем, че най-често използвания седимент в изследванията, представени в настоящия труд, този от река Струма съдържа най-големи количества от всеки един от изследваните метални йони (с изключение на Mo).

За да бъде търсена корелация между електрическите характеристики на лабораторните СМГЕ и състава на използваните седименти и води бяха извършвани циклични тестове в следната последователност: 5 денонощия работа през

товар 510Ω , последвани от 2 денонощия възстановяване в режим на отворена верига и снемане на поляризационни криви. Данните получени от цикличните измервания бяха съпоставени със състава на изследваните проби. Анализирани бяха и резултатите за генерираните токове и мощности по време на работата през товар, както и напреженията на отворена верига при възстановяване. На фигура 28 са представени данни получени при едно от цикличните измервания.



Фиг. 28 Генерирани напрежения: а) при работа през товар 510Ω ; б) при възстановяване в режим на отворена верига.

Наблюдават се значителни разлики в поведението на двойките СМГЕ изготвени с различни седименти. Генерираните от тях токове значително се различават както по абсолютна стойност, така и по изменение във времето. Не може да бъде отчетена и обща за всички представители посока на изменение на параметъра. Същевременно въпреки строго индивидуалния характер на този тип МГЕ наблюдаваме сходство в поведението между отделните елементи от всяка една от двойките.

Аналогични резултати дава и анализът на останалите параметри получени от поляризационните криви. Имайки предвид абсолютно идентичната конструкция на изследваните СМГЕ можем да заключим, че отчетените разлики в поведението на отделните двойки може да се отдаде на различията в състава на седиментите и / или наличните бактериални съобщества.

За да се определи дали има зависимост между някой от изследваните физикохимични параметри на използваните води и седименти и изходните електрически характеристики, събраните данни бяха подложени на регресионен анализ.

Изчислените стойности на коефициентите на корелация R^2 от експеримент продължил 11 седмици бяха оценени като сравнително ниски и същевременно силно вариращи между отделните измервания. Не бяха наблюдавани и отличителни тенденции по време на изследването (таблица 6.)

Таблица 6. Коефициенти на корелация от проведения регресионен анализ между физикохимичните параметри на използваните седименти и води и изходните електрически характеристики на СМГЕ.

Coeff. of determ. (R^2)	Fe	Mn	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Zn	pH	Redox pot.	Cond.
I _{sc}	0,098	0,259	0,250	0,070	0,287	0,142	0,137	0,268	0,381	0,064	0,580
Mpp	0,105	0,204	0,226	0,067	0,220	0,120	0,119	0,201	0,335	0,132	0,448

Най-висока корелация беше наблюдавана между проводимостта на водните проби използвани за изготвяне на СМГЕ и максималните мощности и токове. Въпреки силното влияние на проводимостта на активната среда на СМГЕ върху производителността им, получените стойности за коефициента на корелация в настоящия експеримент не свидетелства за значима връзка между електропроводимостта на използваните водни проби и големината на генерираните токове и напрежения. Стойностите на R^2 не свидетелстват за статистически значима връзка между който и да е от изследваните електрически параметри и физикохимичните показатели на използваните седименти и води. Въпреки значителните различия в качествата на водите и седиментите и произтичащите от тях условия за развитие на определени типове микроорганизми в настоящия експеримент не беше наблюдавана корелация между тях и

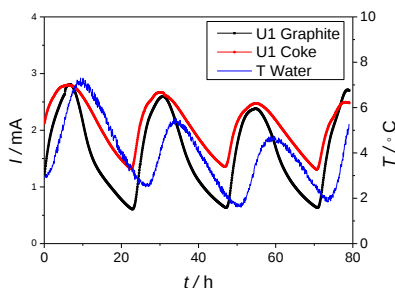
производителността на СМГЕ. Липсата на корелация показва, че в използваната конфигурация диапазона на концентрациите на изследваните метали и измерените стойности на физикохимичните параметри не оказват забележимо влияние върху генерираните токове и напрежения. Различията в поведението на СМГЕ изградени със седименти и води от различни водоизточници може да се отдаде на различните количества органична материя, служеща като източник на енергия и богатата бактериална флора. Поради комплексния характер на този тип източници на електроенергия за количествено определяне на влиянието на изследваните параметри е необходимо провеждането на по-мощен и продължителен експеримент при контролиране на състава на използваните седименти и води и следене развитието на бактериалните съобщества.

5. Влияние на параметрите на околната среда върху работата на СМГЕ

5.1. Влияние на температурата

Тъй като тока в СМГЕ се генерира от живи микроорганизми беше важно да се изследва как околната температура влияе на работата и устойчивостта на СМГЕ.

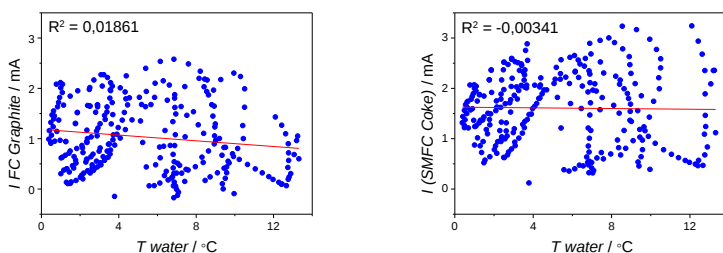
При продължителни експерименти със СМГЕ бяха наблюдавани флуктуации в генерираните напрежения и мощности с ясно отчетливи 24-часови цикли. На фигура 31 са показани токовете генерирани от двата СМГЕ от серия “U”, работещи през товар 50Ω , и температурата на водата в активната им среда.



Фиг. 31 Токове генерирани от СМГЕ работещи на открито спрямо температура на водната фаза по време на експеримента.

Въпреки привидната прилика на кривите при последващите експерименти, при които бяха отчитани още редица параметри на околната среда, анализът на данните показва, че в изследваните системи не се наблюдава значима връзка между електрическите характеристики и околната температура.

Анализът на данните събрани за период от две седмици, при които температурата във водния слой на СМГЕ варира в границите 0 до 14 °C (фигура 32) показва, че в този температурен диапазон зависимост между тока генериран от двата СМГЕ работещи на открито и температурата на водата не се наблюдава.



Фиг. 32 Зависимост на генерирания ток от температурата на водата в СМГЕ.

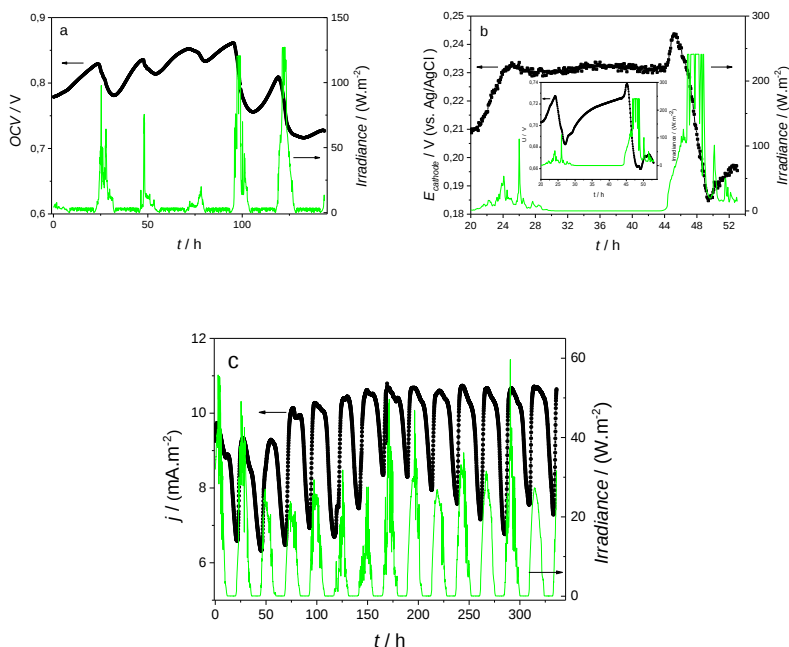
Въпреки че при проведените измервания не беше намерена връзка между електрическите характеристики и околната температура, при двата крайни случая – отрицателни и

прекалено високи температури производителността на СМГЕ беше нарушена.

5.2. Влияние на осветеността

Експерименти за изследване влиянието на светлината върху изходните електрически характеристики на СМГЕ бяха извършени с всеки един тип от конструираните горивни елементи, както в лабораторни условия, така и на открито.

За да бъде потвърдена корелация между интензитета на падащата върху повърхността на лабораторните СМГЕ светлина и електрическите им характеристики, няколко горивни елемента бяха позиционирани така, че през максимална част от деня върху тях да попада директна слънчева светлина. По време на изпитания при работа без електрически товар бяха наблюдавани периодични флукутации на напрежението на отворена верига с продължителност близка до 24 часа. С настъпването на нощта, съответстващо на почти нулева осветеност започва равномерно нарастване на OCV, което типично продължава с еднаква скорост през цялата нощ и достига пикова стойност през първите няколко часа след изгрев слънце. Непосредствено след този период и преди интензитетът на светлината да е достигнал максимална стойност, без преминаване през значително по продължителност плато започва период на спад на напрежението. Спадането на напрежението продължава до настъпването на нощта и цикълът се повтаря от начало. Типично измерените 24 часовите флукутации в напрежението на отворена верига са с големина от около 50mV. На фигура 34 (а) е представено изменението на OCV и интензитета на слънчевата светлина за период от около 150 часа.



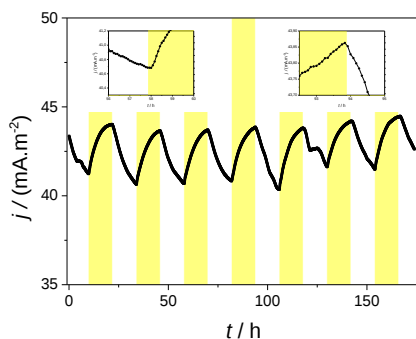
Фиг. 34 Изменение на: а) напрежение на отворена верига, б) потенциал на катода, в) генериран ток спрямо интензитета на слънчевата светлина.

Изследвайки потенциала на катода при експериментите с работа в режим на отворена верига се вижда, че със започване на периода на осветяване на СМГЕ потенциалът на катода започва да расте с темп близък до този наблюдаван при изменението на напрежението на отворена верига, до достигане на интензитет на падащата светлина от около $100 W/m^2$, след което започва изместване в отрицателна посока, което води със себе си и спад на OCV (фигура 34 б). През периодите без осветеност потенциалът на катода остава непроменен, като нарастването на напрежението на отворена верига по това време може да се обясни с натрупване на редуцирани метаболитни продукти от електроактивните микроорганизми на анода.

Работата на СМГЕ през електричен товар има доста различен характер от тази при режим на отворена верига в следствие на факта, че генерирането на ток от ГЕ е свързано с изразходване на вещества от катодното и анодно пространство. Наблюдавани бяха и редица разлики в реакцията на генерираните електрически параметри на СМГЕ спрямо интензитетът на падащата светлина. На фигура 34 (с) са представени генерираните от един СМГЕ токове през товар от $510\ \Omega$ за период от над две седмици заедно с интензитета на слънчевата светлина. Наблюдава се висока сходимост както по време, така и по амплитуда между изменението на осветеността и големината на протичащия през системата ток. Противоположно на разгледания вече случай (работа при режим на отворена верига), при достигане на нулев интензитет на слънчевата светлина започва период на стремително намаляване на генерирания ток, чийто край съответства на началото на светлият период на настъпващия ден. Рязкото увеличение на интензитета на светлината води до рязък скок на тока, като пиковите на двата параметъра съвпадат по време. Отново последващият спад на осветяването води до спад и на генерирания ток, като след достигане на осветеност близка до 0 спада на тока продължава до края на нощта, след което цикълът се повтаря. Ясно се очертават две фази на спада на тока, първата характеризираща се с по-ниска скорост и съответстваща на намалението на интензитета на слънчевата светлина до края на деня и втората, при която отсъствието на светлина води до рязък спад на тока с еднаква скорост. 24-часовите флукутации в големината на тока се различават от флукутациите на напрежението на отворена верига и по своята големина. Докато разликите от около 50 mV в OCV са малък процент от общата му стойност, то големината на тока в най-ниската му точка е с близо една трета по-ниска от пиковата стойност.

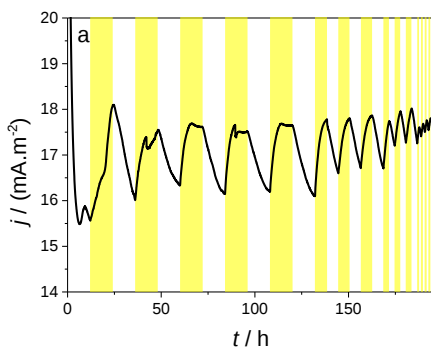
Обяснението на значителните промени в големината на генерираните токове при различна осветеност е свързано с производството на кислород от фотосинтезиращи микроорганизми обитаващи катода, а вероятно и с осъществяване на биокатализирана редукция на кислорода.

За да бъде избегнато евентуалното влияние на генерираната от слънчевата светлина топлина, а както и това на други съпътстващи фактори, следващата част от експеримента беше извършена при работата на СМГЕ в биологичен термостат. Като източник на светлина бяха използвани редица моно- и полихроматични светодиоди (LED). Резултатите получени с използване на LED излъчващи бяла светлина до голяма степен наподобяват (зависимостите) тези наблюдавани при експериментите проведени при естествена светлина. На фигура 35 (а) са представени резултатите получени при осветяване на ГЕ с бял светодиод с цветна температура 6000 K и равни периодите по осветяване и тъмнина с продължителност 12 часа. Поради мигновеното преминаване от състояние на нулева до максимална осветеност наблюдаваните промени в генерираните токове са много по-отчетливи. В голяма част от случаите отклика в големината на генерирания ток се наблюдава след по-малко от 5 минути след включване/изключване източника на светлина (изнесено горе фигура 35). Намаляването и съответното нарастване на токовете при преминаване от един в друг режим на осветяване следват подобен ход и имат близка скорост. Извършеният регресионен анализ показва, че всяка една от кривите описва полином от втори ред, като съответните коефициенти на корелация R^2 са близки до 0.999.



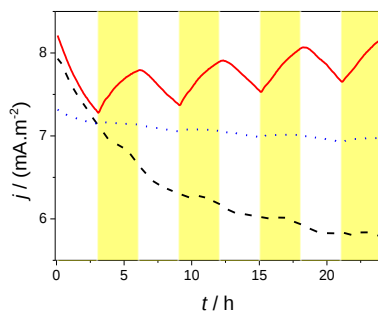
Фиг. 35 Изменение на плътността на тока при облъчване с бяла светлина.

Резултатите от извършените експерименти при осветяване с полихроматична светлина и различна продължителност показват, че най-голяма възпроизводимост между осветеността и големината на тока се наблюдава при продължителност на периодите от 12 часа (фигура 36).



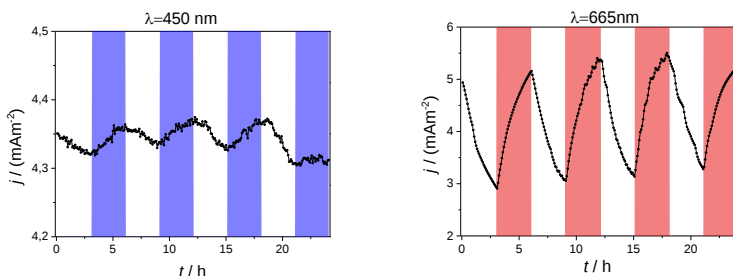
Фиг. 36 а) Изменение плътността на тока при периоди на осветяване с намаляване на продължителността от 12 до 1 час.

За да се определи индивидуалният принос на катодната и анодната полуреакции бяха извършени експерименти, при които катодното пространство беше покрито с непрозрачно фолио така, че светлината да попада само върху седиментния слой (фиг. 37).



Фиг. 37 Изменение плътността на тока при осветяване на СМГЕ с бяла светлина и различни катоди: графитов катод с развит биофилм (непрекъсната линия); катод покрит с непрозрачно фолио (точки); абиотичен графитов катод (тирета).

В продължение на експеримента бе извършено и осветяване на катодното пространство на СМГЕ с 8 монохроматични или тясноспектърни светодиода, покриващи голяма част от спектъра на видимата светлина. Най-голямо влияние бе наблюдавано с светодиоди излъчващи при периоди излъчващи между 450 nm и 665 nm (фиг. 39).



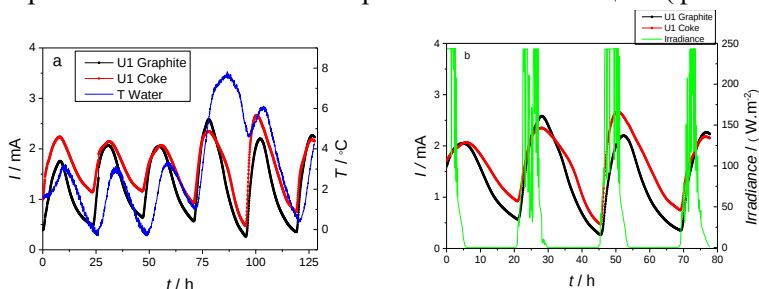
Фиг. 39 Изменение на плътността на генерираните токове при осветяване с LED излъчващи светлина с различна дължина на вълната.

На тези две дължини на вълната на използваната светлина съответстват на пиковете на абсорбция на хлорофила, за който е известно, че представлява най-същественият пигмент в системите за фотосинтеза с отделяне на кислород, осъществяващи се от растения, алги и цианобактерии.

Наблюдаваните реакции в изменението на генерираните токове от СМГЕ могат да се отдадат изцяло на фотохимични процеси, извършвани от микробиалния консорциум върху катода.

С цел да се провери влиянието на светлината върху работата на СМГЕ като източник на ток в полеви условия, бяха проведени изследвания с двата СМГЕ с обем 50 литра и аноди от графит и металургичен кокс, работещи на открито. За да може да се разграничи влиянието на интензитета на падащата върху СМГЕ светлина от това на тяхната температура, бяха поставени и три термосензора.

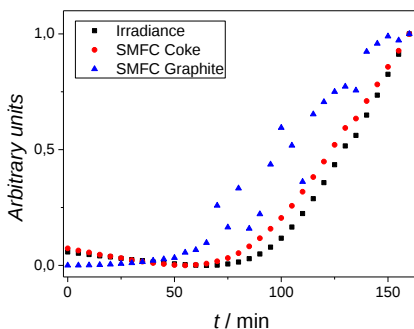
При реакцията на OCV спрямо интензитета на слънчевата светлина бяха наблюдавани същите зависимости представени по-рано. За разлика от OCV при работа през електричен товар бяха забелязани някои съществени разлики. Отново генерираните токове имат най-ниска стойност в края на нощта и започват рязко да нарастват с отчитането на първите лъчи на слънцето (фиг. 41).



Фиг. 41 Токове генерирани от СМГЕ работещи на открито спрямо а) температурата на водната фаза; б) интензитета на падащата светлина.

За по-прецизно анализиране на процеса по нарастване на токовете генерирани от СМГЕ от интензитета на падащата светлина беше извършена следната обработка на експерименталните данни: стойностите на интензитета на светлината и големината на генерираните токове бяха нормирани от 0 до 1, като за начало на периодите беше избрана последната точка, при която интензитетът на светлината е 0, а за край на

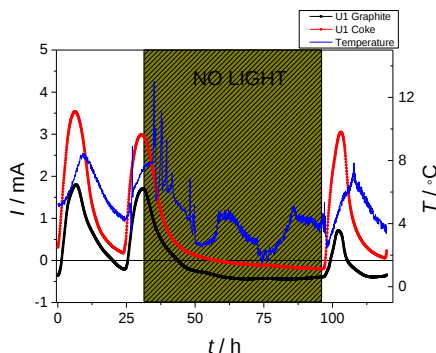
периода - първата точка, при която интензитетът достига пиковата стойност за деня (фиг. 42).



Фиг. 42 Изменение на осветеността и тока, генериран от горивни елементи с електроди от графит и кокс в границите на светлата част на едно денонощие.

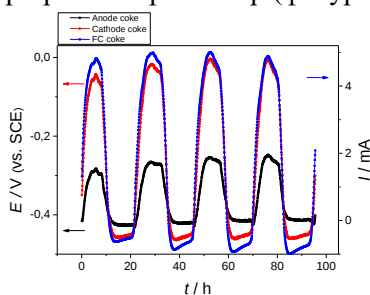
При провеждане на регресионен анализ на данните беше установена статистически значима връзка между параметрите изразена с полином от втора степен и стойности на $R^2 > 0.96$.

Получените резултати бяха потвърдени и в експеримент, при който работещ СМГЕ беше покрит с непрозрачна кутия, която ограничи попадащата светлина до нула, но позволи запазването на естествените промени в температурата на ГЕ (фиг. 37). Вижда се, че 24 часовите флукуации на температурата се наблюдават по време на целия експеримент, докато между 31-вия и 96-ия час, когато СМГЕ е покрит и върху него не попада светлина, нарастване на генерираните токове през светлата част на деня отсъства.



Фиг. 44 Токове генерирани от СМГЕ при експеримент с преустановяване достъпа на светлина, спрямо температурата на водната фаза.

Влиянето на процесите по фотосинтеза протичащи върху катода се потвърждава и от изменението на потенциалите на двата електрода при работа през товар (фигура 45).



Фиг. 45 Изменение на потенциалите на катода и анода на СМГЕ при работа през товар.

Въпреки, че потенциала на анода също се отмества в положителна посока през светлите части на денонощието, приносът на катодната полуреакция към работата на СМГЕ е доминиращ.

5.3. Резултати от ДНК анализ на микробиалните съобщества.

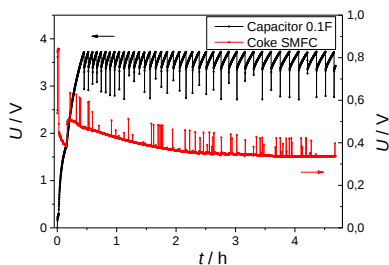
От посявките на пробите взети от различни различни части на СМГЕ бяха селектирани 55 бактериални колонии, от

които бяха идентифицирани 21 щама – 3 от катода, 7 от анода и 11 от седимента. От тях 18 са от типа фирмикути и 3 от типа гама протобактерии. Най-многобройни са представителите на вида *Lysinibacillus*, като те бяха изолирани както от двата електрода, така и от вътрешността на седиментния слой. Повърхността на анода, в която се извършва генерирането на електронния поток в ГЕ е доминирана от само няколко щама, 3 от вида *Lysinibacillus* и два от вида *Paenibacillus*. За 3 от бактериалните родове изолирани от седимента е известно, че имат екзоелектрогенни свойства, а изолираните от катода цианобактерии, потвърждават протичането на фотосинтетични процеси в СМГЕ.

5.4. Резултати от работата на изследваните компоненти на електронната система.

Тъй като СМГЕ се характеризират с ниски напрежения и мощности, за да бъдат захранвани комерсиални устройства с тях е необходимо използването на системи за управления на токовете (PMS). За целите на дисертационния труд бяха тествани 7 такива системи за управления на токовете.

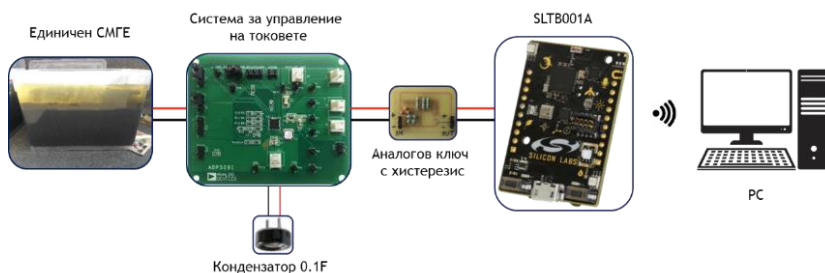
На фигура 53 са представени данните събрани при експеримент по зареждане на кондензатор с капаците от 0.1F от СМГЕ с коксов анод и PMS BQ25570 настроено на изходно напрежение от 3.7V.



Фиг. 53 Работа по захранване на консуматор от СМГЕ с коксов анод чрез използване на PMS BQ25570.

От графиката се вижда, че за по-малко от 5 часа работа PMS захранва свързаният консуматор 39 пъти, като общото количество енергия отдадена на консуматора е ≈ 9.15 J.

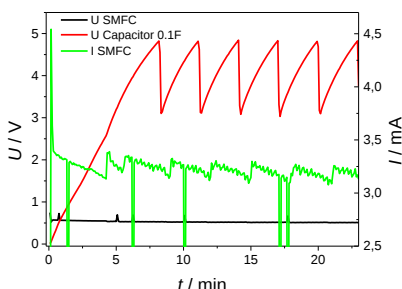
За захранване на автономната система за екологичен мониторинг беше изградена схема, представена на фигура 54. Единият от 50-литровите СМГЕ, работещи на открито, беше включен към система за управление на токовете ADP5091-1-EVALZ. За временно съхранение на генерираната енергия беше използван ултракондензатор с капацитет 0.1F. Между модула за екологичен мониторинг и системата за управление на токовете беше поставен аналогов ключ управляван от компаратор с хистерезис. При достигане на напрежение от 4.9V върху кондензатора, аналоговият ключ подава ток към SLTB001A и то сработва. За период от около 30 секунди устройството за екологичен мониторинг започва да събира данни от деветте си сензора и да ги изпраща чрез радиосигнал до настолен компютър, свързан към интернет. Специално изработеното софтуерно приложение приема изпратените данни и ги качва в онлайн хранилище, от което те могат да бъдат снети навсякъде по света.



Фиг. 54 Блок схема на автономна система за екологичен мониторинг захранвана от СМГЕ работещ на открито.

На фигура 55 са представени напреженията на СМГЕ, кондензатора за временно съхранение на електрическата енергия, и токът генериран от СМГЕ по време на работа на системата за екологичен мониторинг. Енергията, която консумира

устройството за екологичен мониторинг за един цикъл от измервания е: $E = \frac{1}{2}CV^2_{(2)} - \frac{1}{2}CV^2_{(1)} = 1.2005 - 0.4805 = 0.72J$.



Фиг. 55 Токове и напрежения измерени по време на работа на системата за екологичен мониторинг.



Фиг. 56 Снимка на устройство за екологичен мониторинг SLTB001A по време на работа

Така конструираната система беше оставена да функционира автономно в продължение на няколко месеца, като едновременно беше следена работата на СУТ и токовете, генерирани от СМГЕ. Данните за екологичните параметри, събирани от системата, бяха използвани при статистическия анализ за влиянието им върху работата на СМГЕ.

Фактът, че единствената значима корелация в хода на цялостните изследвания бе установена между стойностите на генерирания от СМГЕ ток и интензитета на падащата светлина е основание за по-нататъшни изследвания, насочени към разработване на биосензори за осветеност на основата на седиментни микробиални горивни елементи.

Предвиждаме след допълнително оптимизиране на разработената автоматизирана система за екомониторинг по отношение на възможностите за предаване на данни на по-големи разстояния, тя да бъде тествана в отдалечени и труднодостъпни райони.

Изводи

1. Поляризирането на СМГЕ с различни товарни съпротивления непосредствено след конструирането им не оказва съществено влияние върху тяхното поведение при продължителен период на работа. След начален период, необходим за адаптиране и преразпределение на микробниалните съобщества в седиментната колона, изходните им електрически характеристики стават сходими и имат висока повторяемост и възпроизводимост.
2. Използването на въглеродно кече като катоден материал в СМГЕ води до увеличение на плътността на генерирания ток само с 50 % и на мощността със 73% в сравнение с графитови катода, което не съответства на многократно по-голямата активна повърхност на въглеродното кече. Този факт следва да се свърже с установената по-голяма електрокаталитична активност на графита по отношение катодната редукция на кислорода. Развитието на електрохимично активен биофилм върху катода води до значително по-висока производителност на СМГЕ.
3. Металургичният кокс е подходящ като аноден материал за СМГЕ поради съпоставимите изходни електрически характеристики и по-ниска цена от традиционно използвания графит.
4. Не съществува статистически значима корелация между електрическите параметри на СМГЕ и физикохимичните показатели на използваните седименти и води – рН, електропроводимост, съдържание на тежки метали. Различията в поведението на СМГЕ, опериращи със седименти и води от различни водоизточници, може да се

отдаде на различните количества органична материя и разнообразната микробиална флора.

5. Температурните флуктуации, с изключение на екстремни стойности ($< -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $> +35\text{ }^{\circ}\text{C}$), не оказват осезаемо влияние върху електрическите характеристики на СМГЕ, работещи на открито.
6. Установената значима корелация между стойностите на генерирания ток и интензитета на светлината се дължи на наличието на фотосинтезиращи микроорганизми в катодния биофилм, като произвежданият от тях кислород по време на фотопериодите подобрява кинетиката на катодната полуреакция чрез намаляване на транспортните затруднения.

Приноси на дисертационния труд

1. Доказана е надеждността и устойчивостта на СМГЕ с различна архитектура при използване на седименти от сладки и солени водоизточници като автономен източник на ток при дългосрочна експлоатация. Възпроизводимостта на получените резултати е удостоверена с методите на устойчивата статистика.
2. Установено е влиянието на 4 електродни материала и образуващия се на повърхността на катода биофилм върху изходните електрически характеристики на СМГЕ.
3. За първи път е доказана приложимостта на металургичния кокс като електроден материал в микробиални горивни елементи.

4. Установена е нелинейна корелация между силата на генерируания ток от СМГЕ и интензитета на светлината, което е основа за разработване на нов тип биосензори за осветеност.
5. Създадена е автономна телеметрична система за екологичен мониторинг, захранвана изцяло от СМГЕ.

Списък на научните публикации, включени в дисертационния труд

1. **I. Bardarov**, M. Mitov, D. Ivanova, Y. Hubenova (2018) Light-dependent processes on the cathode enhance the electrical outputs of sediment microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry* **122**: 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.02.009> (IF 4.06)
2. **I. Bardarov**, E. Chorbadzhiyska, Y. Hubenova, M. Mitov (2016) Influence of the physicochemical parameters on the electrical outputs of Sediment Microbial Fuel Cells. *Proc. of the PhD Student Scientific Session of the FMNS – 2016*, 6-9 ISBN 978-954-00-0109-8.
3. M. Mitov, **I. Bardarov**, P. Mandjukov, Y. Hubenova (2015) Chemometrical assessment of the electrical parameters obtained by long-term operating freshwater sediment microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, **106**, 105-114
<https://doi.org/j.bioelechem.2015.05.017> (IF 4.172)

Списък на научните публикации по тематиката, които не са включени в дисертационния труд

1. E. Chorbadzhiyska, **I. Bardarov**, Y. Hubenova, M. Mitov (2019) Modified graphite electrodes as potential cathodic electrocatalysts for microbial electrolysis cells. *Bulgarian Chemical Communications* 51(2): 284-288
2. M. Mitov, **I. Bardarov**, E. Chorbadzhiyska, Y. Hubenova (2018) Copper recovery combined with wastewater treatment in a

microbial fuel cell. *Bulgarian Chemical Communications* 50 (B): 136-140 (**IF 0.238**)

3. S. Hristoskova, **I. Bardarov**, D. Yankov, S. Danova, Y. Hubenova, M. Mitov (2018) Identification of microbial community in a Sediment Microbial Fuel Cell. *Bulgarian Chemical Communications* 50 (B): 147 – 153 (**IF 0.238**)
4. **I. Bardarov**, Y. Hubenova, M. Mitov (2015) Sediment Microbial Fuel Cells as Power Sources for Small Electrical Consumers. *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education* 24: 433-440 (**SJR 0.210**).
5. M. Mitov, **I. Bardarov**, Y. Hubenova (2015) Possible applications of freshwater sediment microbial fuel cells. *Proceedings of the 6th European Fuel Cell Piero Lunghi Conference*, EFC15280: 335-336.

Списък на участия в конференции

1. - **I. Bardarov**, Y. Hubenova, M. Mitov. Sediment Microbial Fuel Cells as Power Sources for Small Electrical Consumers. *Sixth International Conference of FMNS, Blagoevgrad, Bulgaria*, 10 – 14. 06. 2015
2. **I. Bardarov**, Y. Hubenova, M. Mitov. On field operating Sediment Microbial Fuel Cells as low cost power sources. *Seventh International Conference of FMNS, Blagoevgrad, Bulgaria*, 14 – 18. 06. 2017
3. **I. Bardarov**, E. Chorbadzhiyska, M. Mitov, Y. Hubenova. Novel carbon-based electrodes for Microbial Fuel Cell application. *Eight International Conference of FMNS, Blagoevgrad, Bulgaria*, 26- 30. 06. 2019
4. **I. Bardarov**. Sediment microbial fuel cells - a reliable energy source for environmental monitoring. *XIX International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2015), Dubna, Russia*, 16-20. 02. 2015
5. **I. Bardarov**, Y. Hubenova, M. Mitov. Freshwater Sediment Microbial Fuel Cells as remote area power sources. *Satellite Student Symposium on Electrochemistry (Fifth Regional Symposium on*

Electrochemistry – South East Europe (RSE- SEE), Sofia, Bulgaria, 07. 06. 2015

6. **I. Bardarov**, Y. Hubenova, P. Mandjukov, M. Mario. Influence of light illumination on sediment microbial fuel cell current response. *Sofia Electrochemistry Days 2017, Sofia, Bulgaria* 10 – 12. 15. 2017
7. **I. Bardarov**, E. Chorbadzhiyska, M. Mitov, Y. Hubenova. Comparison of Graphite and Metallurgical Coke as Anode Materials in Freshwater Sediment Microbial Fuel Cells *69th Annual International Society of Electrochemistry Meeting, Bologna, Italy. 02.-07. 09. 2018*
8. **I. Bardarov**, Y. Hubenova, M. Mitov. Environmental monitoring platform powered by Sediment Microbial Fuel Cells. *Sofia Electrochemical Days 2019, Sofia, Bulgaria* 16-19. 10. 2019