

УДК 579.6+517

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В МИКРОБНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ МЕМБРАННОГО ТИПА

Дроботенко М. И., Волченко Н. Н., Самков А. А., Свидлов А. А.

MATHEMATICAL MODELING OF PROCESSES IN THE MICROBIAL FUEL CELL MEMBRANE

Drobotenko M. I., Volchenko N. N., Samkov A. A., Svidlov A. A.

Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia
e-mail: mdrobotenko@mail.ru

Abstract. An important problem that limits use of the microbial fuel cell (MFC) is a scaling problem, e.g. the problem of choosing the optimal size. The main objective of the paper is to develop a mathematical model of the processes in the MFC, so that it allows solving the scaling problem analytically and by means of numerical experiments. The proposed in the paper MFC model includes the electrodiffusion processes equation for positive and negative ions in the anode chamber, the positive ions dynamic equation in the cathode chamber, the biological processes kinetics equation in the anode chamber, initial and boundary conditions. The model takes into account the residual charge dynamics in the anode chamber. The paper contains the comparison of the amperage dynamics in the MFC electrical circuit obtained from mathematical modeling and natural experiments conducted to confirm the correctness of the model. Qualitative agreement of the results of the natural and numerical experiments has been obtained for MFCs with different geometrical characteristics. In the natural and numerical experiments two surges of amperage have been revealed. The first surge of amperage does not depend on the geometry of the MFC chambers, it can be explained by the existence of the residual charge in the hinge of the sediments placed in MFS anode chamber. The second surge of amperage is caused by microbial processes in the MFC anode chamber; its amplitude is much larger than the amplitude of the first surge.

Keywords: microbial fuel cell, model waste water, anaerobic heterotrophic microflora, facultative anaerobic heterotrophic microflora, math modeling, geometry of anode chamber, dynamics of current-voltage characteristics.

Развитие технологии микробных топливных элементов (МТЭ) связано с пристальным вниманием к альтернативным источникам электрической энергии. Микробный топливный элемент обладает совокупностью свойств, характеризующих его как биоэлектрохимический генератор. Отсутствие движущихся частей и агрессивных сред определяет большой (годы) ресурс автономной работы устройств, компенсирующий их небольшую удельную мощность. В настоящее время создано много модификаций микробных топливных элементов, сводящихся к двум основным типам — мембранным и безмембранным. Мембранные

топливные элементы по совокупности признаков взаимодействия с окружающей средой находятся ближе к закрытой системе, что обеспечивает более полный контроль технологических параметров и воспроизводимость экспериментов. В большинстве случаев математическое моделирование связано именно с использованием МТЭ мембранного типа [1–6].

1. Экспериментальное исследование

Микробные топливные элементы являются электрохимическими генераторами, работающими за счет биогенного создания разности потенциалов на электродах, располо-

Дроботенко Михаил Иванович, канд. физ.-мат. наук, заведующий кафедрой математических и компьютерных методов Кубанского государственного университета; e-mail: mdrobotenko@kubsu.ru

Волченко Никита Николаевич, канд. биол. наук, доцент кафедры генетики, микробиологии и биотехнологии Кубанского государственного университета; e-mail: volchenko.n@mail.ru

Самков Андрей Александрович, канд. биол. наук, доцент кафедры генетики, микробиологии и биотехнологии Кубанского государственного университета; e-mail: andreysamkov@mail.ru

Свидлов Александр Анатольевич, канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры математических и компьютерных методов Кубанского государственного университета; e-mail: svidlov@mail.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (16-44-230908, 16-41-230117)

Таблица 1

№ МТЭ	Объем катодной камеры, мл	Объем анодной камеры, мл	Расстояние между анодом и мембраной, см	Количество глюкозы в анодной камере, г
I	54	54	1	0.054
II	54	180	10	0.180
III	54	230	27	0.230

женных в камерах с жидкостью по разные стороны от ионоселективной мембраны. Движущим фактором являются микробиологические процессы, происходящие в анодной камере и заключающиеся в разложении органического субстрата, приводящем в конечном итоге к снижению окислительно-восстановительного потенциала относительно катодной камеры. В катодной камере происходит взаимодействие диффундировавших через ионоселективную мембрану протонов с кислородом воздуха на поверхности катода. При этом во внешней цепи, соединяющей анод и катод, протекает электрический ток.

Величина электрического тока зависит от целого ряда факторов, различающихся по степени влияния на электрогенез микробного топливного элемента. Часть из них непосредственно связана со строением элементов устройства, поэтому на последнем следует остановиться подробнее.

Были сконструированы двухкамерные МТЭ мембранного типа. Анодные и катодные камеры имели цилиндрическую форму одинакового диаметра и различной длины. Объем катодных камер всех ячеек был одинаков и составлял 54 мл, анодных — варьировал от 54 до 230 мл. Длина анодных камер определяла расстояние от анода до мембраны. Для разделения камер использовали ионоселективную мембрану МФ-4СК площадью 3,14 см². Камеры были заполнены водным раствором солей, имитирующим сточную воду (модельная сточная вода) следующего состава [6]:

- NaHCO₃ — 480 мг;
- NH₄Cl — 95,5 мг;
- K₂HPO₄ — 10,5 мг;
- KH₂PO₄ — 5,25 мг;
- CaCl₂ · 2H₂O — 63,1 мг;
- MgSO₄ · 7H₂O — 19,2 мг;
- вода — 1 л.

В анодную и катодную камеру были помещены соответственно анод и катод, изготовленные из волокнистого инертного углеродного материала — углеродного войлока НТМ-200М. Все электрические проводники

экспериментальной ячейки, контактирующие с жидкостью, полностью были выполнены из неметаллических материалов (графит). Развита поверхность НТМ-200М способствовала более эффективной колонизации анода микрофлорой в анодной камере. Инокуляция МТЭ осуществляли путем внесения в анодную камеру навески донных отложений пресноводного водоема, содержащей широкий спектр представителей гетеротрофной микрофлоры, преимущественно анаэробной или факультативно анаэробной. Доказано, что данные анаэробные биотопы содержат электрогенную микрофлору. В качестве субстрата для бактерий в анодную камеру вносили глюкозу в концентрации 1 г/л. Во внешнюю цепь была подключена нагрузка — резистор сопротивлением 1,1 кОм. Результаты фиксировали как разность потенциалов на полюсах резистора, откуда вычисляли величину I (А).

Экспериментальная задача была сформулирована следующим образом: сравнить динамику силы тока, генерируемого МТЭ с различным расстоянием между анодом и ионоселективной мембраной и, соответственно, с разными объемами анодной камеры. При равных размерах анодов (3×5 см), размещенных в анодных камерах разной длины и объема, и одинаковой концентрации органического субстрата — глюкозы суммарное количество глюкозы, внесенное в камеры, различалось (табл. 1).

Эксперимент длился более 600 ч, результаты приведены на рис. 1.

2. Математическая модель

Цель разработки математической модели — изучение процессов, происходящих в МТЭ с течением времени. Для учёта пространственного распределения микробной биомассы, органического субстрата и продуктов его переработки требуется знание многих параметров, характеризующих процессы, обусловленных неоднородностью этого распределения. В силу сложности измерения этих параметров будем рассматривать модель с

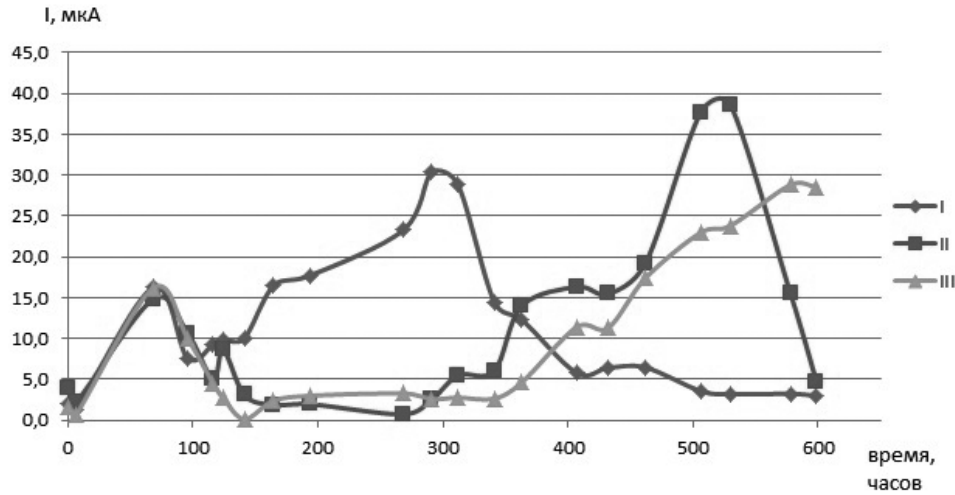


Рис. 1. Динамика силы тока в зависимости от типа (номера) МТЭ

показателями, равномерно распределенными по объемам анодной и катодной камер МТЭ.

Неизвестными, подлежащими определению, будем считать следующие величины:

$q_a^+(t)$ — суммарный заряд положительных частиц в анодной камере;

$q_a^-(t)$ — суммарный заряд отрицательных частиц в анодной камере, взятый со знаком плюс;

$q_k^+(t)$ — суммарный заряд положительных частиц в катодной камере;

$m(t)$ — суммарная масса бактерий в анодной камере;

$I(t)$ — сила тока в проводнике, соединяющем клеммы батареи;

$p(t)$ — масса органического субстрата в анодной камере;

$q(t)$ — остаточный заряд в навеске донных отложений в анодной камере.

Заданные параметры модели:

M — диффузионная проницаемость мембраны;

V_a, V_k — объемы анодной и катодной камер;

l_a, l_k — расстояние от анода и катода до мембраны соответственно;

G — коэффициент проводимости среды, определяемый константой в законе Кулона;

E — коэффициент торможения Кулоновской силой диффузии через мембрану;

R — сопротивление проводника;

A — коэффициент, характеризующий активность бактерий;

D — коэффициент, характеризующий скорость размножения бактерий;

K — константа скорости поглощения бактериями органического субстрата;

B — коэффициент, характеризующий скорость высвобождения остаточного заряда в навеске донных отложений;

Q — заряд в навеске донных отложений в исходном состоянии, который высвобождается вне зависимости от действия бактерий;

m_0 — начальная масса бактерий;

p_0 — количество органического субстрата в начальный момент времени;

q_0 — начальное значение остаточного заряда в навеске донных отложений.

Математическая модель, описывающая процессы, происходящие в МТЭ, включает:

1. Дифференциальные уравнения электродиффузионных процессов.

$$\frac{dq_a^+}{dt} = Am - M \left(\frac{q_a^+}{V_a} - \frac{q_k^+}{V_k} \right) + E \left(\frac{q_a^- - q_a^+}{l_a} + q_k^+ l_k \right) + Bq. \quad (2.1)$$

Уравнение (2.1) описывает изменение заряда положительных ионов в анодной камере.

Рассмотрим подробно величины, входящие в уравнение (2.1):

$\frac{dq_a^+}{dt}$ — скорость изменения заряда положительных ионов;

Am — скорость изменения заряда вследствие деятельности бактерий;

$-M \left(\frac{q_a^+}{V_a} - \frac{q_k^+}{V_k} \right) + E \left(\frac{q_a^- - q_a^+}{l_a} + q_k^+ l_k \right)$ — поток положительных ионов через мембрану,

причем первое слагаемое описывает диффузионную составляющую, а второе — кулоновскую;

Bq — скорость высвобождения заряда из донных отложений.

Уравнение

$$\frac{dq_a^-}{dt} = Am - I + Bq \quad (2.2)$$

описывает изменение заряда отрицательных ионов в анодной камере, в этом уравнении

$\frac{dq_a^-}{dt}$ — скорость изменения заряда отрицательных ионов, I — сила тока в проводнике.

Уравнение

$$\frac{dq_k^+}{dt} = M \left(\frac{q_a^+}{V_a} - \frac{q_k^+}{V_k} \right) - E \left(\frac{q_a^- - q_a^+}{l_a} + q_k^+ l_k \right) - I \quad (2.3)$$

описывает изменение заряда положительных ионов в катодной камере, где величина $\frac{dq_a^+}{dt}$ — скорость изменения заряда положительных ионов в катодной камере.

Уравнение

$$I = G \frac{q_k^+}{R(l_a + l_k)} \quad (2.4)$$

соответствует закону Ома для проводника, соединяющего клеммы микробного топливного элемента. Здесь $G \frac{q_k^+}{l_a + l_k}$ — разность потенциалов между анодом и катодом.

Уравнение

$$\frac{dq}{dt} = Bq \quad (2.5)$$

описывает высвобождение заряда из донных отложений, величина $\frac{dq}{dt}$ — скорость высвобождения заряда.

2. Дифференциальные уравнения кинетики биологических процессов.

Уравнения

$$\frac{dp}{dt} = -Km, \quad (2.6)$$

$$\frac{dm}{dt} = D \frac{pm}{V_a} \quad (2.7)$$

моделируют процесс расходования органического субстрата и изменения суммарной массы бактерий соответственно.

3. Начальные условия

$$\begin{aligned} q_a^+|_{t=0} &= q_a^-|_{t=0} = q_k^+|_{t=0} = 0, \\ m|_{t=0} &= m_0, \quad p|_{t=0} = p_0, \\ q|_{t=0} &= q_0. \end{aligned}$$

3. Результаты численных экспериментов

Численные расчёты, проведённые в рамках предложенной модели, показали следующее:

1. Первоначальный всплеск силы тока, наблюдаемый в эксперименте (рис. 1) и не зависящий от геометрии камер МТЭ, можно объяснить наличием остаточного заряда в навеске донных отложений, помещённых в анодную камеру. Учёт остаточного заряда q_0 в математической модели также приводит к первоначальному всплеску силы тока (рис. 2), не зависящему от геометрии камер МТЭ; при $q_0 = 0$ такой всплеск в численных экспериментах отсутствовал.

2. Во всех экспериментах наблюдался вторичный (основной) всплеск силы тока, вызванный микробиологическими процессами в анодной камере МТЭ. На рис. 2 приведены результаты численных расчётов для МТЭ с характеристиками из табл. 1, из которых видно, что увеличение размеров анодной камеры приводит к увеличению максимума силы тока и смещению его положения по времени.

Качественное совпадение результатов натурных и численных экспериментов подтверждает адекватность предложенной математической модели и возможность её применения для изучения процессов, происходящих в МТЭ.

Заключение

В работе предложена математическая модель МТЭ мембранного типа на основе усреднения по объёму катодной и анодной камер. Предложенная модель учитывает: электродиффузионные процессы, происходящие в анодной и катодной камере (2.1)–(2.4), высвобождение заряда из донных отложений (2.5), процесс расходования органического субстрата и процесс изменения суммарной массы бактерий (2.6)–(2.7).

Результаты натурных опытов и численных экспериментов работы подтверждают адекватность предложенной модели.

Математическая модель позволяет резко упростить решение практических оптимизационных задач конструирования МТЭ. К таким задачам можно отнести: выбор размеров

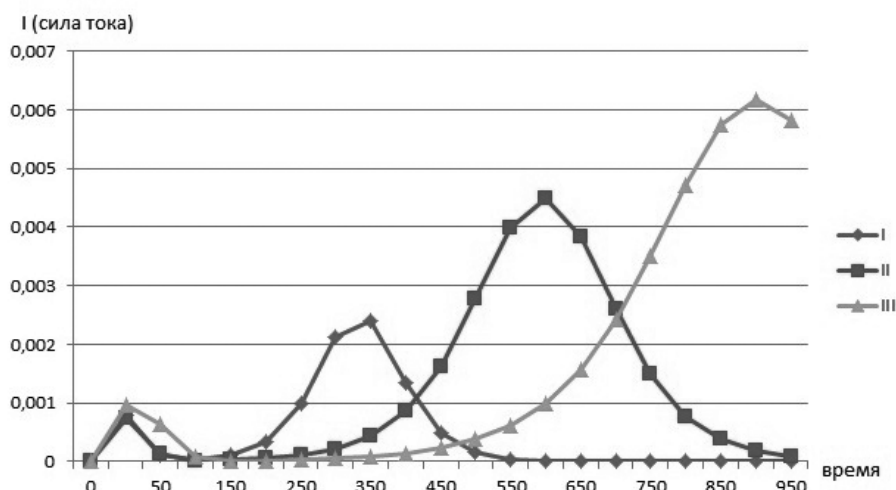


Рис. 2. Динамика силы тока по результатам численных расчетов

анодной и катодной камеры для увеличения мощности МТЭ, определение времени выхода МТЭ на наибольшую мощность.

area on electricity production // *Bioresource Technology*. 2007. № 98. P. 00–00.

Литература

1. Oliveira V.B., Simoes M., Melo L.F., Pinto A.M.F.R. A 1D mathematical model for a microbial fuel cell // *Energy*. 2013. № 61. P. 463–471.
2. Picioreanu C., Head I.M., Katuri K.P., Van Loosdrecht M.C.M., Scott K.. A computational model for biofilm-based microbial fuel cells // *Water research*. 2007. № 41. P. 2921–2940.
3. Pinto R.P., Srinivasan B., Manuel M.-F., Tartakovsky B. A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell // *Bioresource Technology*. 2010. № 101. P. 5256–5265.
4. Picioreanu C., Van Loosdrecht M.C.M., Curtis T.P., Scott K. Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel cell performance // *Bioelectrochemistry*. 2010. № 78. P. 8–24.
5. Logan B.E. *Microbial fuel cells*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008, 200 p.
6. Ghangrekar M.M., Shinde V.B. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and

References

1. Oliveira V.B., Simoes M., Melo L.F., Pinto A.M.F.R. A 1D mathematical model for a microbial fuel cell. *Energy*, 2013, no. 61, pp. 463–471.
2. Picioreanu C., Head I.M., Katuri K.P., Van Loosdrecht M.C.M., Scott K. A computational model for biofilm-based microbial fuel cells. *Water research*, 2007, no. 41, pp. 2921–2940.
3. Pinto R.P., Srinivasan B., Manuel M.-F., Tartakovsky B. A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 2010, no. 101, pp. 5256–5265.
4. Picioreanu C., Van Loosdrecht M.C.M., Curtis T.P., Scott K. Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry*, 2010, no. 78, pp. 8–24.
5. Logan B.E. *Microbial fuel cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2008, 200 p.
6. Ghangrekar M.M., Shinde V.B. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production // *Bioresource Technology*, 2007, no. 98, pp. 2879–2885.