

Ф И З И К А

УДК 579.6+517

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В МИКРОБНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ С УЧЁТОМ ИХ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ

Дроботенко М. И., Свидлов А. А.

MATHEMATICAL MODELING OF PROCESSES IN A MICROBIAL FUEL CELL TAKING
INTO ACCOUNT THEIR SPATIAL HETEROGENEITY

Drobotenko M. I., Svidlov A. A.

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

Abstract. This work explores a mathematical simulation of the microbial fuel cell (MFC). We consider a spatially inhomogeneous MFC model of the membrane type. Taking into account the spatial inhomogeneity of the processes in the MFC leads to a nonlinear initial-boundary value problem for partial differential equations, including the equations of electrodiffusion processes for positive and negative ions in the anode chamber, equation of the dynamics of positive ions in the cathode chamber, Poisson's equation for the potential, initial and boundary conditions. To solve it, a difference problem is constructed, linearized by lowering the values of the potential on the lower-lying layer. Model calculations for MFC with different geometric characteristics were carried out. The results of the calculations are obtained in the form of the current strength in the MFC circuit versus time.

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

Введение

Использование биологических топливных элементов для получения электрической энергии с помощью биохимической реакции относится к перспективным технологиям. Наибольший интерес сегодня представляют микробные топливные элементы (МТЭ), использующие в качестве катализаторов целые микроорганизмы.

Исследования и технологические разработки разных типов и конструкций МТЭ ведутся с целью повышения их эффективности, создания на их основе различных технических устройств. При этом продолжительность одного экспериментального цикла может занимать десятки дней, что делает математическое моделирование особенно актуальным для таких исследований.

В настоящее время наибольшее распространение получили усредненные математи-

ческие модели [1, 2], однако такие модели являются сильно упрощенными, не учитывают наличие мембраны и не объясняют ряда эффектов, наблюдаемых в экспериментах.

Учёт в математической модели пространственной неоднородности происходящих в МТЭ процессов приводит к нелинейным начально-краевым задачам для уравнений в частных производных [3, 4]. Для предлагаемой в настоящей работе математической модели МТЭ мембранного типа построена разностная задача, проведены модельные расчёты.

1. Математическая модель

Конструктивно МТЭ представляет собой заполненную жидкостью камеру, разделенную ионоселективной мембраной на две части — анодную и катодную. В анодной камере находится органический субстрат и бактерии, разлагающие органику. Полученные в резуль-

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

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

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-44-230908, 16-41-230117)

тате такого разложения протоны диффундируют через мембрану в катодную камеру, в результате между электродами в анодной и катодной камерах возникает разность потенциалов, при этом во внешней цепи, соединяющей анод и катод, протекает электрический ток.

В настоящей работе рассматривается одномерная модель МТЭ. Анодной камере соответствует интервал $0 < x < l$, катодной — интервал $l < x < 1$, мембрана расположена в точке $x = l$, анод в точке $x = 0$, катод в точке $x = 1$.

Введем следующие обозначения:

$C^-(t, x)$ — концентрация отрицательных ионов в анодной камере;

$C^+(t, x)$ — концентрация положительных ионов в анодной и катодной камерах;

$j^-(t, x)$ — поток отрицательных ионов;

$j^+(t, x)$ — поток положительных ионов;

$\varphi(t, x)$ — потенциал электрического поля;

d^-, d^+ — коэффициенты диффузии отрицательных и положительных ионов;

z^-, z^+ — зарядовые числа отрицательных и положительных ионов;

ε_0 — диэлектрическая проницаемость воды;

R, T, F — универсальная газовая постоянная, абсолютная температура, число Фарадея;

$$\gamma = \frac{F^2}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}.$$

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

1. Дифференциальные уравнения электродиффузионных процессов в анодной камере ($0 < x < l$):

$$\frac{\partial C^-}{\partial t} = d^- \left(\frac{\partial^2 C^-}{\partial x^2} + z^- \frac{\partial}{\partial x} \left(C^- \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right) + f^-, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = d^+ \left(\frac{\partial^2 C^+}{\partial x^2} + z^+ \frac{\partial}{\partial x} \left(C^+ \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right) + f^+. \quad (1.2)$$

Здесь $f^-(t, x)$ и $f^+(t, x)$ — функции, описывающие образование отрицательных и положительных ионов в анодной камере. Кинетика биологических процессов, происходящих

в анодной камере, подробно рассмотрена в [5], поэтому в настоящей работе мы ограничимся случаем $f^-(t, x) = f^+(t, x) = f(t)$, функция $f(t)$ известна.

2. Дифференциальное уравнение электродиффузионных процессов в катодной камере ($l < x < 1$):

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = d^+ \left(\frac{\partial^2 C^+}{\partial x^2} + z^+ \frac{\partial}{\partial x} \left(C^+ \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right). \quad (1.3)$$

3. Уравнение Пуассона для электрического потенциала ($0 < x < 1$):

$$\varphi_{xx} = \gamma (z^- C^- + z^+ C^+) = \gamma(z, C). \quad (1.4)$$

4. Начальные условия:

$$C^-(0, x) = 0, \quad 0 < x < l, \quad (1.5)$$

$$C^+(0, x) = 0, \quad 0 < x < 1.$$

5. Граничные условия для ионов:

$$C^-(t, 0) = 0, \quad j^-(t, l) = 0, \quad (1.6)$$

$$j^+(t, 0) = 0, \quad C^+(t, 1) = 0,$$

и для потенциала:

$$\begin{aligned} \varphi(t, 0) &= \gamma \left(\int_0^1 (z, C) \xi d\xi + F_1(t) \right), \\ \varphi(t, 1) &= \\ &= \gamma \left(\int_0^1 (z, C) (1 - \xi) d\xi + F_0(t) \right). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Здесь $F_0(t)$ $F_1(t)$ — заряды на катоде и аноде в момент времени t .

6. Условие на мембране

$$\begin{aligned} \lim_{\xi \rightarrow l-0} j^+(t, \xi) &= \lim_{\xi \rightarrow l+0} j^+(t, \xi) = \\ &= \lambda [C^+(t, l)], \end{aligned} \quad (1.8)$$

где $[C^+(t, l)]$ — скачок концентрации $C^+(t, x)$ в точке $x = l$, λ — коэффициент пропорциональности.

Граничные условия (1.7) означают, что левая граница анодной камеры непроницаема для положительных ионов, мембрана непроницаема для отрицательных ионов; отрицательные ионы при $x = 0$ переходят на анод, а положительные при $x = 1$ — на катод.

Условие на мембране (1.8) означает, что мембрана не поглощает положительных ионов и не препятствует их переходу из анодной в катодную камеру и обратно.

2. Разностная задача

Для решения задачи (1.1)–(1.8) была построена разностная задача, линеаризованная за счёт спуска значений потенциала на нижний по времени слой.

Разностная задача включает в себя:

– разностные уравнения для концентраций C^- и C^+ в анодной камере:

$$\begin{aligned} & \frac{(C^-)_i^{k+1} - (C^-)_i^k}{\tau} = \\ & = d^- \left(\frac{(C^-)_{i-1}^{k+1} - 2(C^-)_i^{k+1} + (C^-)_{i+1}^{k+1}}{h^2} + \right. \\ & + z^- \frac{(C^-)_{i+1}^{k+1} - (C^-)_{i-1}^{k+1}}{2h} \cdot \frac{\varphi_{i+1}^k - \varphi_{i-1}^k}{2h} + \\ & \left. + z^- (C^-)_i^{k+1}(z, C_i^k) \right) + (f^-)_i^{k+1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{(C^+)_i^{k+1} - (C^+)_i^k}{\tau} = \\ & = d^+ \left(\frac{(C^+)_{i-1}^{k+1} - 2(C^+)_i^{k+1} + (C^+)_{i+1}^{k+1}}{h^2} + \right. \\ & + z^+ \frac{(C^+)_{i+1}^{k+1} - (C^+)_{i-1}^{k+1}}{2h} \cdot \frac{\varphi_{i+1}^k - \varphi_{i-1}^k}{2h} + \\ & \left. + z^+ (C^+)_i^{k+1}(z, C_i^k) \right) + (f^+)_i^{k+1}, \end{aligned}$$

$$k \geq 0, \quad 0 < i < i_l.$$

– разностные уравнения для концентрации C^+ в катодной камере:

$$\begin{aligned} & \frac{(C^+)_i^{k+1} - (C^+)_i^k}{\tau} = \\ & = d^+ \left(\frac{(C^+)_{i-1}^{k+1} - 2(C^+)_i^{k+1} + (C^+)_{i+1}^{k+1}}{h^2} + \right. \\ & + z^+ \frac{(C^+)_{i+1}^{k+1} - (C^+)_{i-1}^{k+1}}{2h} \cdot \frac{\varphi_{i+1}^k - \varphi_{i-1}^k}{2h} + \\ & \left. + z^+ (C^+)_i^{k+1}(z, C_i^k) \right), \end{aligned}$$

$$k \geq 0, \quad i_l < i < n.$$

Здесь

$$(C^-)_i^k \sim C^-(t^k, x_i), \quad (C^+)_i^k \sim C^+(t^k, x_i);$$

– разностные уравнения для потенциала:

$$\frac{\varphi_{i+1}^k - 2\varphi_i^k + \varphi_{i-1}^k}{h^2} = \gamma(z, C_i^k),$$

$$k \geq 0, \quad 0 < i < n.$$

Начальные и граничные условия для концентраций аппроксимируются обычным образом; для вычисления значений потенциалов на электродах $F_0(t^k)$ и $F_1(t^k)$ используются значения потоков $j^-(t^k, 0)$ и $j^+(t^k, 1)$.

3. Результаты численных расчётов

В рамках предложенной модели были проведены тестовые расчёты. В качестве $f(t)$ была взята функция, график которой изображён на рис. 1.

На рис. 2 приведены графики силы тока во внешней цепи при различном расположении мембраны в камере МТЭ. Видно, что с увеличением анодной камеры максимальное значение силы тока увеличивается и достигается при большем значении времени, что согласуется с результатами работы [5] для усреднённой модели.

Исследована зависимость силы тока во внешней цепи от коэффициента диффузии d^- используемого в МТЭ органического субстрата.

На рис. 3 приведены графики силы тока во внешней цепи при $l = 0,5$ для коэффициентов диффузии $d^- = 0,1$, $d^- = 0,01$ и $d^- = 0,001$.

Заключение

В работе предложена математическая модель МТЭ мембранного типа, учитывающая пространственную неоднородность происходящих в нём процессов. Предложенная модель включает: дифференциальные уравнения электродиффузионных процессов в анодной и катодной камерах, уравнение Пуассона для электрического потенциала, условие на мембране, начальные и граничные условия.

Построена линеаризованная разностная задача, приведены результаты численных расчётов. Полученные результаты сравниваются с результатами для усреднённой модели.

Рассмотренная математическая модель с точки зрения адекватности описания происходящих в МТЭ процессов предпочтительнее усреднённых моделей и позволяет более точно решать практические оптимизационные

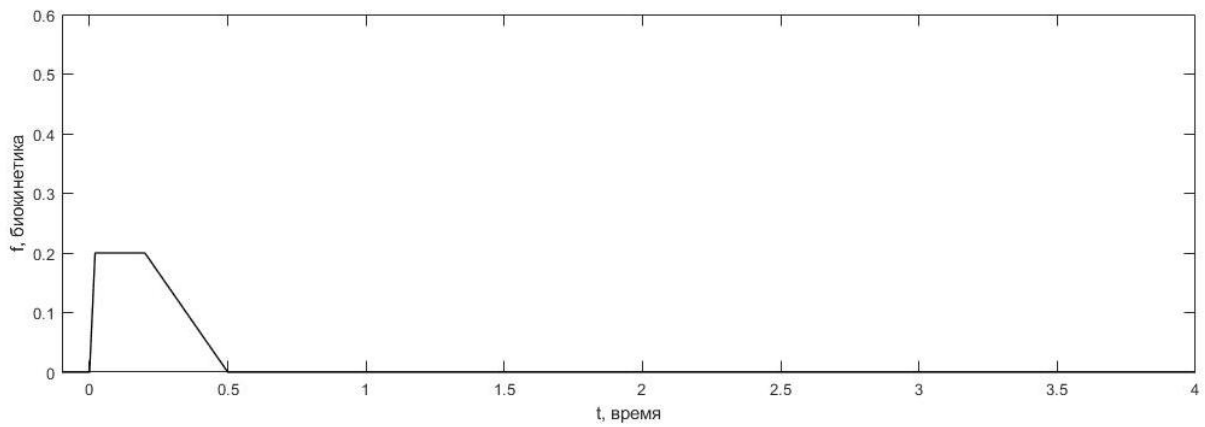


Рис. 1. График функции f , описывающей образование отрицательных и положительных ионов в анодной камере

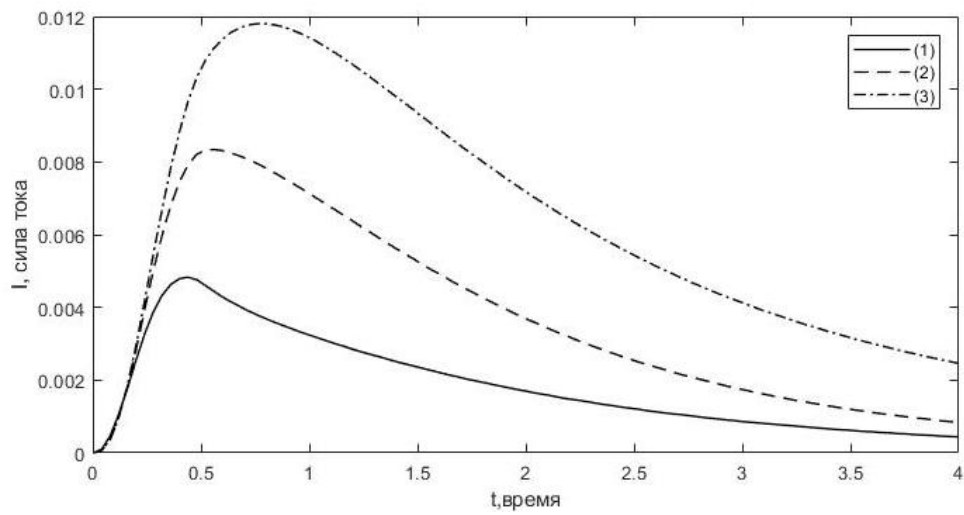


Рис. 2. Графики силы тока во внешней цепи при $l = 0,125$ (1), $l = 0,25$ (2) и $l = 0,5$ (3)

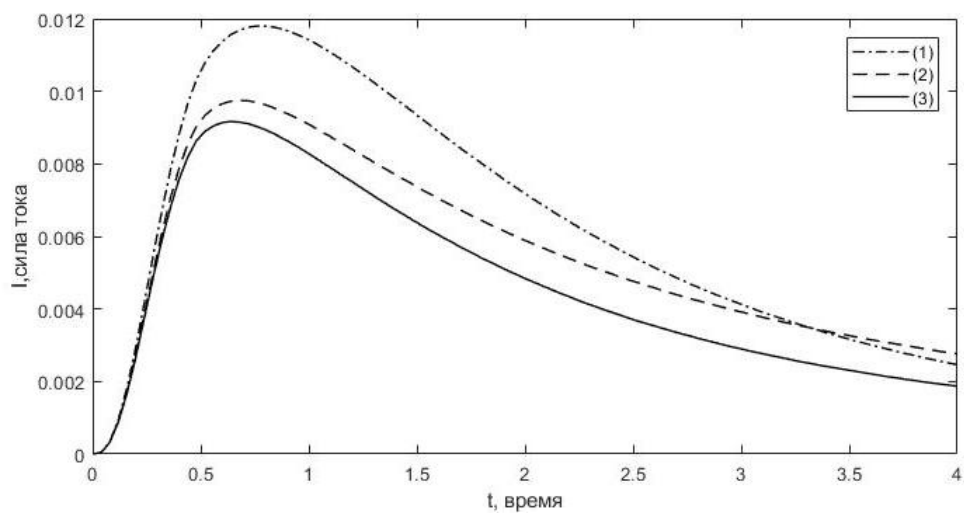


Рис. 3. Графики силы тока во внешней цепи при $l = 0,5$ для $d^- = 0,1$ (1), $d^- = 0,01$ (2) и $d^- = 0,001$ (3)

задачи конструирования МТЭ. К таким задачам можно отнести: выбор размеров анодной и катодной камеры для увеличения мощности МТЭ, определение времени выхода МТЭ на наибольшую мощность.

Литература

1. *Pinto R.P., Srinivasan B., Manuel M.-F., Tartakovsky B.* A two-population bioelectrochemical model of a microbial fuel cell // *Bioresource Technology*. 2010. No. 101. P. 5256–5265.
2. *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. P. 463–471.
3. *Picioleanu 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. P. 2921–2940.
4. *Picioleanu 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. P. 8–24.
5. *Дроботенко М.И., Волченко Н.Н., Самков А.А., Свидлов А.А.* Математическое моделирование процессов в микробном топливном элементе мембранного типа // *Экологический вестник научных центров Черноморского эко-*

номического сотрудничества. 2016. № 4. С. 47–51.

References

1. *Pinto R.P., Srinivasan B., Manuel M.-F., Tartakovsky B.* A two-population bioelectrochemical model of a microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 2010, no. 101, pp. 5256–5265.
2. *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.
3. *Picioleanu 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.
4. *Picioleanu 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. *Drobotenko M. I., Volchenko N. N., Samkov A. A., Svidlov A. A.* Mathematical modeling of processes in the microbial fuel cell membrane. *Ekologicheskii vestnik nauchnih centrov Chernomorskogo ekonomicheskogo sotrudnichestva* [Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation], 2016. no. 4. pp. 47–51. (In Russian)