

УДК 577.352.5(047)

Н.Б.Голуб, канд.хім.наук, В.М.Андруховець, О.М.Било, канд.фіз.-мат.наук (Національний технічний університет України "КПІ", Київ)

## Вплив фізичних факторів на формування біоплівки на аноді паливного елемента

*Проаналізовано вплив фізичних факторів на формування біоплівки. Досліджено процес утворення біоплівки на аноді паливного елемента. Розглянуто взаємозв'язок між структурою і товщиною одержаних біоплівок та продукуванням такими плівками електричного струму.*

*Представлен анализ влияния физических факторов на формирование биоплёнки. Изучен процесс образования биоплёнки на аноде топливного элемента. Рассмотрена взаимосвязь между структурой и толщиной полученных биоплёнок и продуцированием такими плёнками электрического тока.*

Останнім часом все більшої популярності набувають розробки із застосуванням альтернативних джерел енергії. Одним із таких джерел є паливний елемент, у якому використовуються мікроорганізми (МПЕ). Головна проблема, що виникає при впровадженні таких пристроїв у процесі одержання електричної енергії – створення високопродуктивного анодного простору, в якому відбувається продукування електронів мікроорганізмами та передача їх на анод [1]. Характеристичні параметри МПЕ залежать від формування струмопровідної біоплівки безпосередньо на поверхні аноду.

До фізичних факторів, які можуть впливати на формування біоплівки, відносяться основні технологічні умови проведення процесу культивування. Для іммобілізації клітин на твердій основі аноду необхідно підтримувати як визначені технологічні умови (температура, рН, гідродинамічні показники тощо), так і певну послідовність стадій процесу. Для впровадження МПЕ в процес продукування електрики необхідно попередньо в інокуляторах напрацювати біомасу мікроорганізмів – продуцентів електронів, які потім іммобілізувати на поверхню аноду. Процес культивування необхідно проводити за умов середовища, в якому потім буде працювати МПЕ. За умови використання у якості поживного середовища стічних вод на попередній стадії буде відбуватись адаптація мікроорганізмів до технологічних умов, при цьому біомасу можна збагатити необхідними видами мікроорганізмів.

В процесі утворення біоплівки необхідно підтримувати оптимальні гідродинамічні параметри, температуру та склад поживного середовища.

Мета досліджень – оцінка впливу фізичних факторів на процес формування та структуру біоплівки на аноді паливного елемента.

**Матеріали і методи.** Дослідження проводились у лабораторних установках, які являють собою комірки Н-подібної форми, об'єм анодної та катодних камер складав 500 мл кожна, анодний та катодний простір розділені між собою сольовим містком. Принципова схема і загальний вигляд Н-подібних комірок показаний на рис. 1.

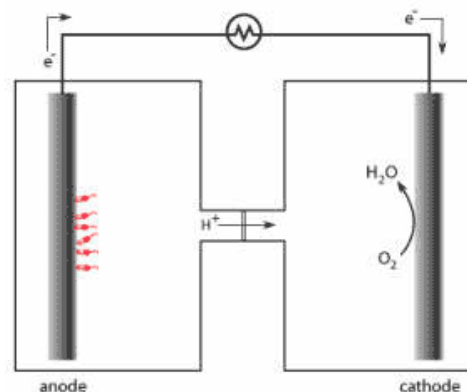


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки.

МПЕ обладнано системами підігріву, контролю температури, відведення біогазу, подачі поживного середовища та перемішування (магнітна мішалка ММ-5, Росія). Вимірювання рівня продукуючої сили струму проводили за допомогою

мультиметра марки M830 BU2 (China VoorLechpol Electronics Bv., Melissant Holland). Дослідження структури плівки, що утворилась на аноді, проводили за допомогою скануючого зондового мікроскопу СОЛБЕР PRO-M та растрового електронного мікроскопу Selmi PEM-103.

Для одержання біоплівки мікроорганізмів-електрогенів використовували активний мул Бортицької станції аерації. Як матеріал аноду використовували вуглецевий стержень, який попередньо знежирювали ацетоном. В культуральне середовище додавали фосфатний буфер (рН =7,6) –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (хч), як джерело вуглецю – ацетат натрію (хч), ростові фактори, такі як вітаміни "Дуовіт" (Словенія) та мікроелементи –  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  (усі солі марки хч).

Процес формування біоплівки на аноді паливного елемента проводили при температурі  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  та  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  при періодичному та постійному перемішуванні, за проточних умов. Тривалість процесу 10 діб. Умови процесу одержання біоплівки наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Умови процесу одержання біоплівки

Дослід	Температура, $^\circ\text{C}$	Періодичність перемішування, години	Швидкість перемішування, об/хв	Періодичність внесення поживного середовища, діб
1	19	24	500	2
2	21	постійне	500	2
3	20	постійне	700	2
4	30	24	500	2
5	30	постійне	500	2
6	31	постійне	700	2

**Результати та обговорення.** При культивуванні мікроорганізмів при температурі  $19-21^\circ\text{C}$  за періодичного перемішування (швидкість перемішування 500 об/хв, дослід 1, табл. 1) максимальний електричний струм складав 29 мА.

Зміна гідродинамічних показників, а саме – постійне перемішування та збільшення швидкості перемішування з 500 до 700 обертів за хвилину (дослід 2 і 3, табл. 1) призвело до зміни струму з 49 мА при 500 об/хв до 38 мА при 700 об/хв.

Швидкість осадження та міцність взаємодії клітин із поверхнею залежить від її гідродинаміч-

них характеристик. Товщина гідродинамічного приграничного шару залежить від лінійної швидкості рідини (чим вища швидкість, тим тонший приграничний шар). Швидкість рідини залежить від інтенсивності перемішування, і в області, яка знаходиться поза межами приграничного шару, характеризується турбулентністю. У режимі ламінарного або сповільненого турбулентного потоку гідродинамічний приграничний шар суттєво впливає на взаємодію основа/клітина. При дуже низьких лінійних швидкостях клітинам необхідно перетнути доволі великий гідродинамічний приграничний шар, і їх приєднання до поверхні буде залежати від розмірів та рухливості самої мікробної клітини. При збільшенні лінійних швидкостей зменшується приграничний шар, що сприяє переміщенню та приєднанню, але одночасно на клітини мікроорганізмів впливає швидкість потоку, який відносить клітини від поверхні. При підвищенні лінійної швидкості рідини спостерігається збільшення швидкості осідання клітин на поверхню основи доти, поки швидкість потоку не підвищиться настільки, що його сила буде відокремлювати від поверхні прикріплені клітини [2]. Перемішування також впливає на надходження поживних речовин до мікробного шару, що також позитивно впливає на формування і приріст біоплівки. Таким чином, оптимальна швидкість перемішування складає 500 об/хв.

При підвищенні температури анодного середовища до  $30-31^\circ\text{C}$  продукування мікроорганізмами електричної енергії збільшується. При цьому рівень продукуваної електрики різнився у залежності від періодичності та швидкості перемішування. Так, при періодичному перемішуванні зі швидкістю 500 об/хв (дослід 4, табл. 1) вихід струму складав 62 мА. Зміна гідродинамічних показників за постійного перемішування також привела до збільшення виходу струму, а саме – 89 мА при 500 об/хв та 77 мА при 700 об/хв. Результати дослідів наведені у таблиці 2.

При підвищенні температури до оптимальних умов існування біоплівки в її склад входять види, які проявляють більшу життєздатність та розмноження за даних умов. Як зниження, так і підвищення температури вище критичних значень негативно позначається на життєдіяльності мік-

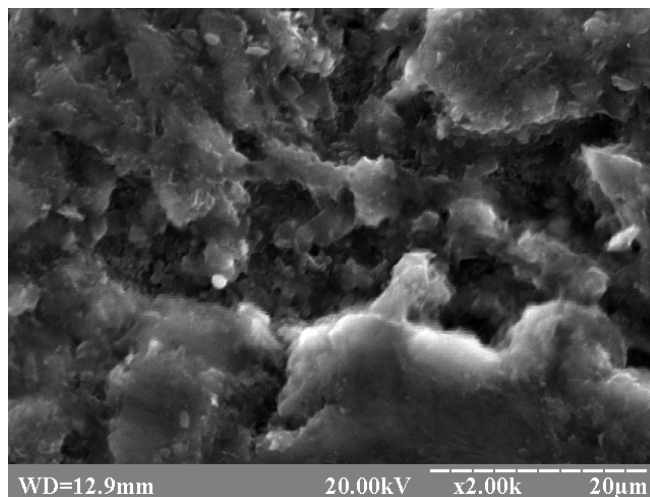
роорганізмів і, відповідно, приводить до утворення більш рихлого та менш щільного шару [3].

**Таблиця 2.** Сила струму, що продукується у паливному елементі з мікробною плівкою на аноді, за різних умов культивування

№ досліді	1	2	3	4	5	6
Сила струму, мА	29	49	38	62	89	77

Як видно з результатів досліджень, збільшення температури анодного середовища привело до збільшення виходу електричної енергії. Зміна гідродинамічних показників при однаковій температурі середовища привела як до збільшення, так і до зменшення виходу електричної енергії. Найкращі показники виходу електричної енергії спостерігались при поєднанні оптимальної температури – 30°C та швидкості перемішування – 500 об/хв.

Для обґрунтування результатів дослідів було проведено дослідження структури біоплівки мікроорганізмів, яка утворилась на аноді паливного елемента (рис. 2, 3).



**Рис. 2.** Фотографія анодної біоплівки.

Порівняння профілів поверхні аноду, одержаних за допомогою скануючого зондового мікроскопа, до утворення плівки та після 10 діб культивування показало, що на поверхні усіх дослідних зразків утворилася біоплівка. Товщина її варіювалась у межах від 450 нм до 20 мкм.



**Рис. 3.** Профіль поверхні аноду з біоплівкою.

**Таблиця 3. Взаємозв'язок між умовами культивування, силою струму і товщиною анодної біоплівки**

№ дослідю	1	2	3	4	5	6
Сила струму, мА	29	49	38	62	89	77
Товщина біоплівки на аноді, мкм	0,45	4,46	2,97	8,47	18,67	14,35

У таблиці 3 наведено товщину біоплівки на аноді та силу струму, що продукується паливним елементом у залежності від умов культивування.

Товщина біоплівки, що утворилася за умов дослідю 1, свідчить про утворення часткового моношару мікроорганізмів та компонентів поживного середовища. Неefективність параметрів МПЕ за умов одержання плівки у дослідях 1-3 можна пояснити низькою температурою в анодному просторі, яка, очевидно, не є оптимальною для життєдіяльності консорціуму мікроорганізмів-електрогенів. Різницю у показниках товщини утвореної анодної біоплівки та у виході електричного струму в дослідях 2 та 3 можна пояснити зміною гідродинамічних умов. За умов культивування в досліді 2 було отримано плівку товщиною 4,46 мкм, а при збільшенні швидкості перемішування до 700 об/хв у досліді 3 товщина плівки зменшилась до 2,97, що свідчить про те, що швидкість 700 об/хв є такою, що відокремлює від поверхні аноду прикріплені клітини. Така ж картина спостерігається і в дослідях, проведених за температури 30°C. При підвищенні швидкості перемішування спостерігається зменшення шару мікробної плівки, що утворюється на аноді: дослід 5 – 18,67 мкм, дослід 6 – 14,35 мкм. Отже, оптимальною швидкістю перемішування анодного середовища є 500 об/хв.

Слід відмітити, що біоплівки, окрім мікробних клітин, містять позаклітинну полімерну матрицю. Матриця утворена з полісахаридів, які можуть бути нейтральними або поліаніонними за рахунок присутності уронових кислот, як у випадку грамнегативних бактерій. У випадку поліаніонної будови матриці можливий зв'язок із двовалентними катіонами кальцію та магнію, що забезпечує більшу силу зв'язку у біоплівці, яка розвивається [4].

**Висновки.** 1. Для одержання рівномірної біоплівки на аноді паливного елемента необхідно забезпечити оптимальні параметри процесу культивування консорціуму мікроорганізмів – температуру ( $30 \pm 3^\circ\text{C}$ ) та швидкість перемішування (500 об/хв). Утворення позаклітинної полімерної матриці сприяє якості біоплівки і підвищенню виходу струму в паливному елементі.

2. Підвищення швидкості перемішування культурального середовища до 700 об/хв приводить до утворення нерівномірної тонкої біоплівки, що, відповідно, призводить до негативної зміни параметрів паливного елемента.

3. Найвищий вихід струму (89 мА) забезпечується за рахунок біоплівки, що утворюється на аноді паливного елемента, товщиною 18,67 мкм.

1. *Read S., Dutta P., Rabaey K.* Initial development and structure of biofilm on microbial fuel cell anode // *BMC Microbiology*. – 2010. – Vol.10. – No. 98. – P. 867–878.

2. *Rijnaarts HH, Norde W, Bouwer EJ, Lyklema J.* Bacterial adhesion under static and dynamic conditions // *Appl Environ Microbiol*. – 1993. – No. 59. – P. 3255–3265.

3. *Logan B.E.* Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells // *Nature Reviews Microbiology*. – 2009. – Vol. 7. – P. 375–381.

4. *Donlan R.M.* Biofilm: life on surfaces // *Emerging Infectious Diseases*. – 2002. – Vol. 8. – No. 9. – P. 881–890.