

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С
ПОМОЩЬЮ МИКРОБНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 – Химия

Института химии

Карамышевой Людмилы Валерьевны

Научный руководитель

Д.х.н., профессор _____ И.А. Казаринов

Зав. кафедрой

Д.х.н., профессор _____ И.А. Казаринов

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и цель работы. Сокращение зависимости от ископаемого топлива и снижение загрязнений – это основные тенденции, заставляющие человечество искать новые источники энергии. Обработка сточных вод – область, в которой две эти цели могут быть совмещены.

Проблема чистой воды является одной из актуальнейших проблем наступившего века. Для сохранения мест забора питьевой воды необходима качественная очистка сточных вод, производство которых в России достигает 500 литров/сут. на душу городского населения. В настоящее время разработаны и развиваются современные технологии очистки сточных вод. Наибольший интерес и перспективу имеют естественные и самые дешевые биологические методы очистки, представляющие собой интенсификацию природных процессов разложения органических соединений микроорганизмами в аэробных или анаэробных условиях.

Органическое вещество, которое ныне идёт в отходы или теряется в процессах переработки сточных вод, богато энергией. Поэтому, используя биоэлектрохимические технологии конверсии органических отходов в электричество, можно обезвредить сточные воды и получить дополнительную энергию. Многие отрасли промышленности (пищевая, целлюлозобумажная, микробиологическая, химическая, фармацевтическая и др.) являются масштабными производителями концентрированных по органическим загрязнениям сточных вод. Традиционным способом обработки этих сточных вод в России является аэробная биологическая очистка, сопряженная с большими затратами на аэрацию и утилизации избытка активного ила. Например, от отраслей пищевой и сельскохозяйственной промышленности сточные воды являются хорошим сырьём для биообработки, так как они содержат высокие уровни легко деградируемого органического материала, что приводит к экономической выгоде даже когда требуется подогревание жидкости. Кроме того, они уже

имеют высокое содержание воды, что исключает необходимость её добавления. Такие сточные воды – потенциальные объекты переработки, из которых можно получать биоэнергию и биохимикаты. Восстановление энергии и ценных продуктов могло бы частично компенсировать стоимость обработки сточных вод и несколько уменьшить нашу зависимость от ископаемого топлива.

Есть несколько биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод:

1. очистка сточных вод с помощью микробных топливных элементов (МТЭ);
2. метаногенное анаэробное ферментативное расщепление органических веществ в сточных водах;
3. ферментативное производство водорода из сточных вод;
4. биологическое химическое производство.

Три из этих стратегий приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород), а четвёртая - к ферментативному получению биохимикатов. Однако для внедрения каждой из этих технологий существуют научно-технические проблемы, важнейшей из которых является подбор соответствующих микробиологических систем.

Целью работы является моделирование процесса биоэлектрохимической очистки сточных вод, содержащих пищевые отходы, с помощью микроорганизмов *Escherichia coli*.

Объём и структура работы. ВКР состоит из введения, трех глав, включая литературный обзор, заключение, техники безопасности и списка цитируемой литературы (56 источников). Работа изложена на 42 страницах машинописного текста, иллюстрирована 11 рисунками и содержит 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Массоперенос играет важную роль в химических реакциях, поэтому проблемам массопереноса в течение многих лет уделялось большое внимание. В ферментативном катализе проблемы массопереноса начали привлекать внимание исследователей в связи с изучением кинетики действия ферментов и микроорганизмов в электрохимических системах.

С целью изучения кинетики электрохимических процессов, протекающих во внешнедиффузионной цепи, были проведены амперометрические измерения биоэлектрохимического окисления глюкозы бактериальными клетками *Escherichia coli* на вращающемся дисковом электроде.

В качестве медиатора был использован метиленовый синий из класса фенотиазинов. Выбор указанного медиатора основан, во-первых, на том, что он соответствует практически всем требованиям, предъявляемым экзогенным медиаторам, во-вторых, его электрохимические свойства хорошо нами изучены и, в-третьих, окисленные и восстановленные формы используемого медиатора различаются по цвету, что позволяет визуально оценивать эффективность протекания метаболизма субстрата и электрохимического превращения медиатора.

Возможность использования метиленового синего в качестве медиатора электронного транспорта с обратимыми окислительно-восстановительными свойствами изучали с помощью метода циклической вольтамперометрии.

На рисунке 1 представлена вольтамперная кривая раствора глюкозы концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в рабочем электролите (рН 7) при скорости развертки потенциала 10 мВ/с и скорости вращения электрода 177.96 рад/с.

Из рисунка видно, что в исследуемой области потенциалов в рабочем электролите на стеклографитовом электроде наблюдается только процесс выделения водорода при потенциалах от -0.3 В до -0.7 В (х.с.э.с.).

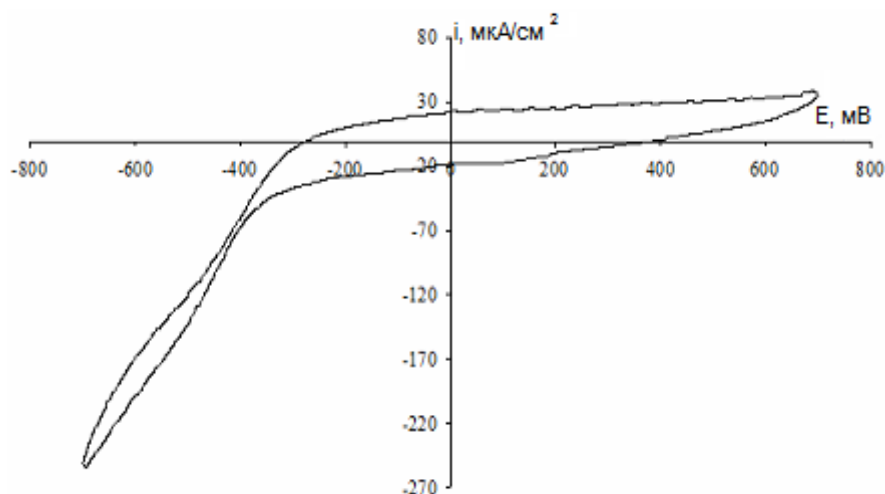


Рисунок 1 - Циклическая вольтамперная кривая стеклографитового вращающегося дискового электрода в рабочем электролите (рН 7.0), содержащем $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л глюкозы. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Скорость вращения электрода 177.96 рад/с.

Введение в рабочий электролит исследуемого медиатора привело к существенному изменению хода кривой, как в анодной, так и в катодной областях.

На рисунке 2 приведены циклические вольтамперные кривые стеклографитового вращающегося дискового электрода, снятые при различных скоростях вращения в рабочем электролите (рН 7.0), содержащем $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л глюкозы и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л метиленового синего, соответственно, при скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

Как видно из рис. 2 при введении в рабочий электролит метиленового синего в анодной области потенциалов появляется анодный пик тока с максимумом при -0.06 В, а в катодной области потенциалов - катодный пик тока с максимумом при -0.23 В.

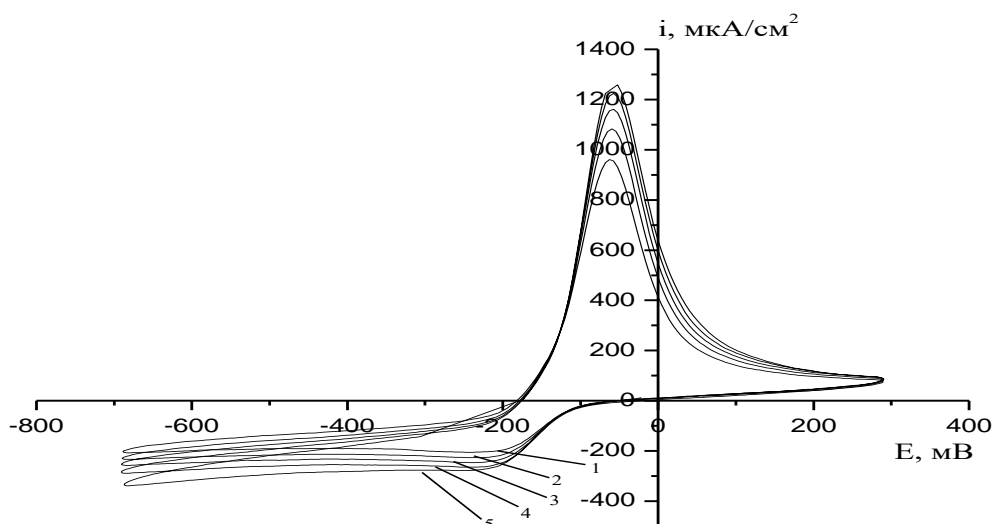


Рисунок 2 - Циклические вольтамперные кривые стеклографитового вращающегося дискового электрода, снятые в рабочем электролите (рН 7.0), содержащем $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л метиленового синего и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л глюкозы при различных скоростях вращения (рад/с): 1-177.96; 2-240.56; 3-293.09; 4-345.22; 5-397.60. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Из кривых видно, что при потенциале максимума тока катодного восстановления величина предельного катодного тока восстановления зависит от скорости вращения дискового электрода. Тогда как при потенциале максимума анодного величина предельного анодного тока окисления от этого не зависит, следовательно, лимитирующая стадия не связана с подводом исследуемых медиаторов в восстановленном состоянии к поверхности электрода.

На рисунке 3 представлена зависимость плотности предельного тока процесса восстановления метиленового синего при различных концентрациях от корня квадратного из скорости вращения вращающегося дискового электрода. Как видно из рисунка, наблюдается прямая пропорциональная зависимость между плотностью предельного диффузионного тока исследуемого медиатора и корнем квадратным из угловой скорости вращения вращающегося дискового электрода. В этом случае $i_d - \omega^{1/2}$ -кривые легко аппроксимируются прямыми линиями,

проходящими через начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе процессов восстановления исследуемого медиатора.

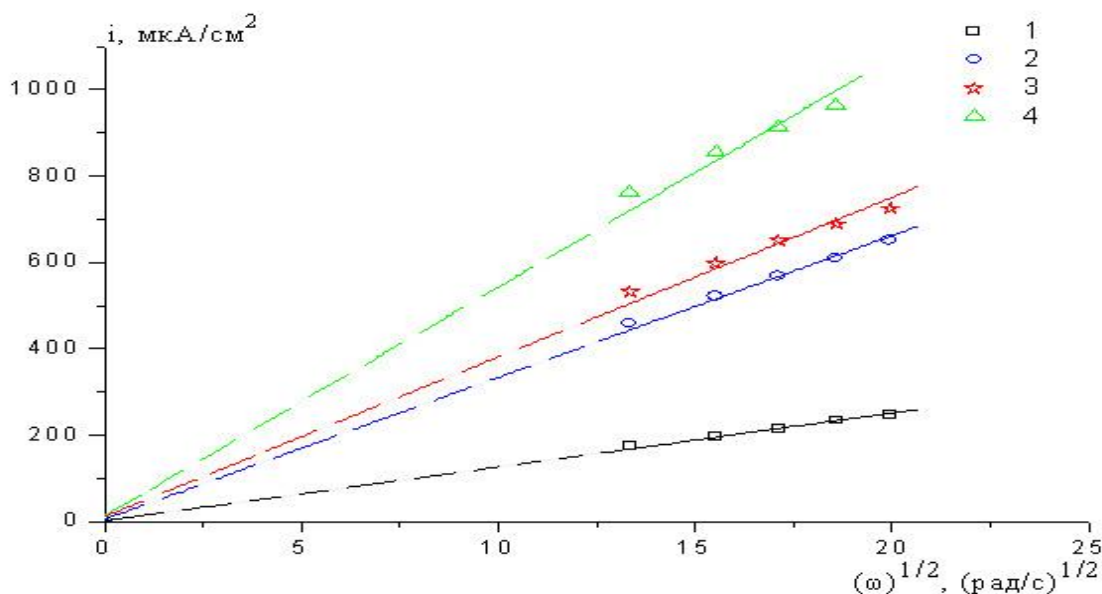


Рисунок 3 - Зависимость плотности тока максимума катодного восстановления метиленового синего от корня квадратного из скорости вращения дискового электрода при различной концентрации метиленового синего (моль/л): 1- $5 \cdot 10^{-4}$; 2- $1 \cdot 10^{-3}$; 3- $1.25 \cdot 10^{-3}$; 4- $1.5 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, электрохимическая реакция восстановления метиленового синего на электроде протекают в режиме диффузионной кинетики, следовательно, лимитирующей стадией является доставка медиатора в окисленной форме к поверхности электрода.

Доказанный нами факт, что электрохимическая реакция восстановления метиленового синего на электроде протекают в режиме диффузионной кинетики дает возможность применить уравнение Левича для определения физико-химической характеристики вещества – коэффициента диффузии исследуемого медиатора в растворе (таблица 1).

Таблица 1 - Значения коэффициентов диффузии метиленового синего в растворе электролита

C·10 ⁶ , моль/см ³	D·10 ⁶ , см ² /с					D _{ср} ·10 ⁶ , см ² /с
	w ^{1/2} ₌ 13.34 (рад/с) ^{1/2}	w ^{1/2} ₌ 15.51 (рад/с) ^{1/2}	w ^{1/2} ₌ 17.12 (рад/с) ^{1/2}	w ^{1/2} ₌ 18.58 (рад/с) ^{1/2}	w ^{1/2} ₌ 19.94 (рад/с) ^{1/2}	
0.5	0.99	0.95	0.89	0.94	0.91	1.3±0.2
1	1.50	1.45	1.43	1.40	1.40	
1.25	1.35	1.28	1.25	1.20	1.17	
1.5	1.75	1.66	1.57	1.52	-	

Определив более подходящий медиатор, мы проводили сравнение биоэлектродокаталитического окисления различных субстратов с помощью микроорганизмов *Escherichia Coli*. В качестве субстратов были выбраны растворы глюкозы, сахарозы и лимонной кислоты, как модели сточных вод от пищевой промышленности.

Циклические вольтамперограммы снимались при одинаковой скорости перемешивания.

На рисунке 4 представлены вольтамперные кривые фона с добавлением органического субстрата с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

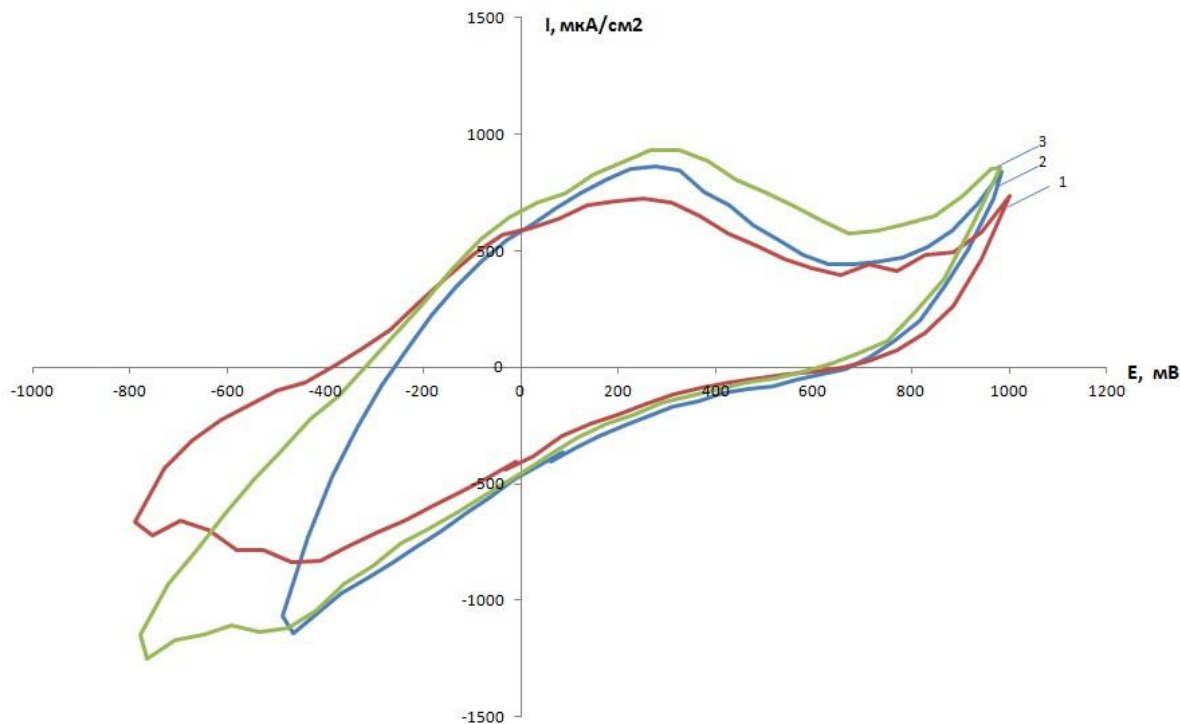


Рис. 4 Циклические вольтамперные кривые углеграфитового электрода в рабочем электролите (рН=7.0), содержащем $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л органического субстрата: 1 – глюкоза; 2 – сахароза; 3- лимонная кислота.

При введении в рабочий электролит метиленового синего в анодной области потенциалов появляется анодный пик тока, а в катодной области – катодный ток максимума. Появление анодного пика связано с процессом окисления метиленового синего на электроде, а появление катодного пика связано с его восстановлением.

Увеличение концентрации метиленового синего приводит к увеличению скорости процесса окисления субстрата (рисунок 5).

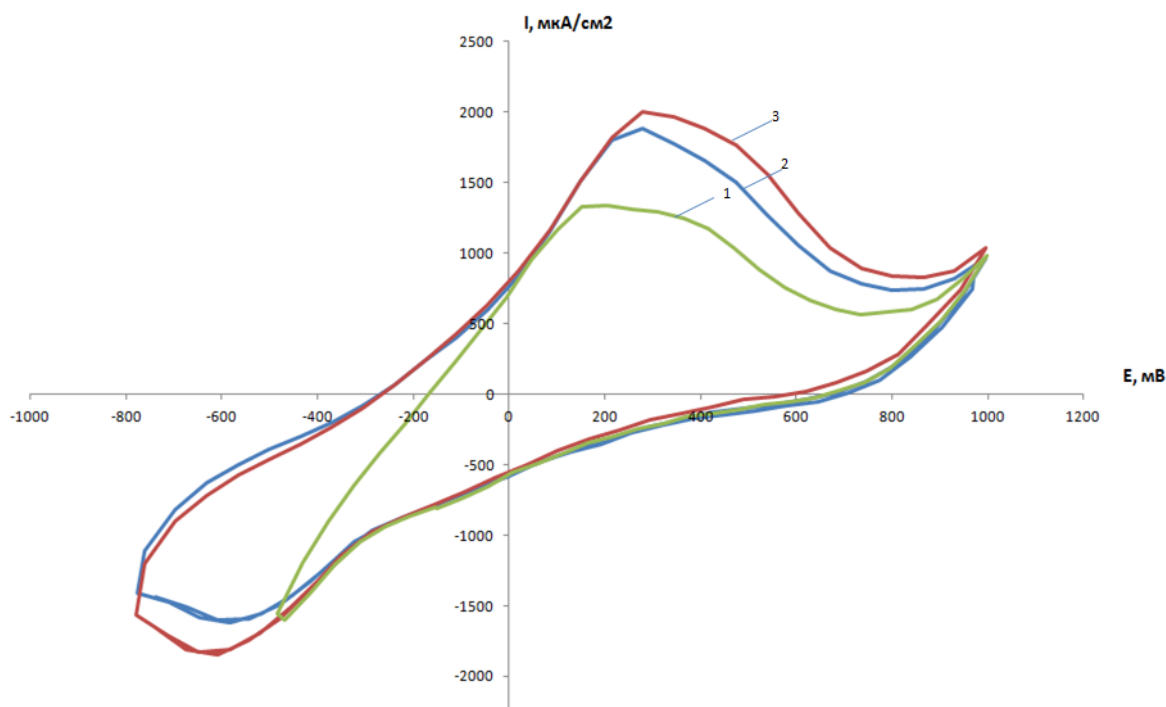


Рисунок 5 – Циклические вольтамперные кривые углеродистого электрода, снятые в рабочем электролите (рН=7.0), содержащем $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л глюкозы и различные концентрации метиленового синего (моль/л):
 1 – $7,5 \cdot 10^{-4}$; 2 – $1 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{-3}$.

На рисунках 6 - 8 приведены циклические вольтамперные кривые углеродистого электрода, снятые при одинаковой скорости вращения в рабочем электролите (рН=7.0), содержащем $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л органического субстрата, $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора метиленового синего и разное количество клеток *Escherichia coli*.

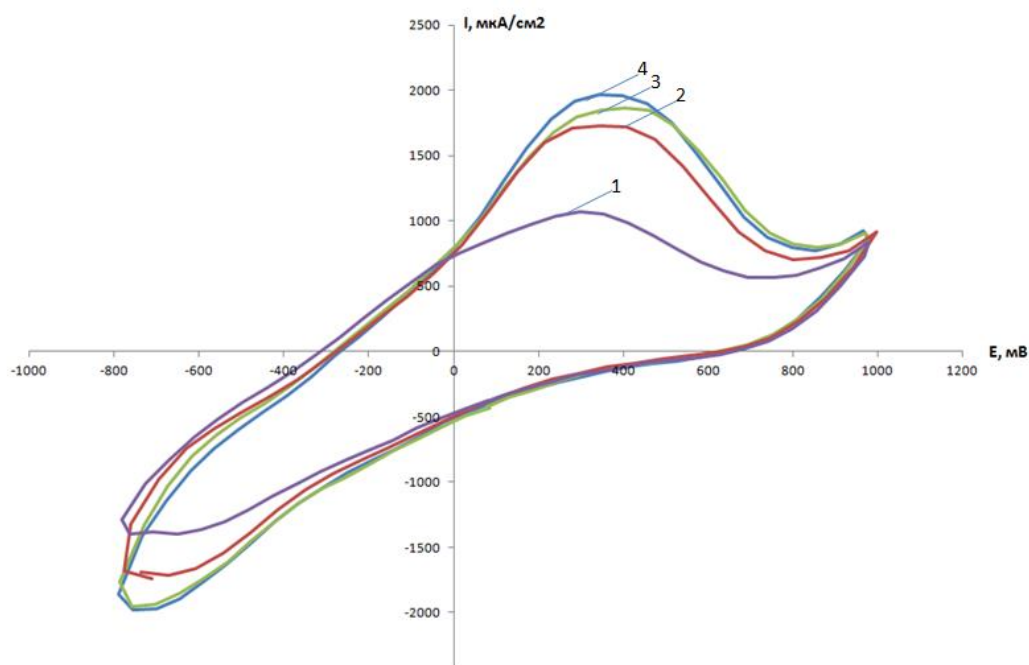


Рисунок 6 – Циклические вольтамперные кривые углеродного электрода в рабочем электролите (pH=7.0), содержащем $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л глюкозы, $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора метиленового синего и разное количество клеток *Escherichia coli* ($1 \cdot 10^9$ клеток/мл): 1- без добавления; 2 – 1 мл; 3 – 2 мл; 4 – 3 мл.

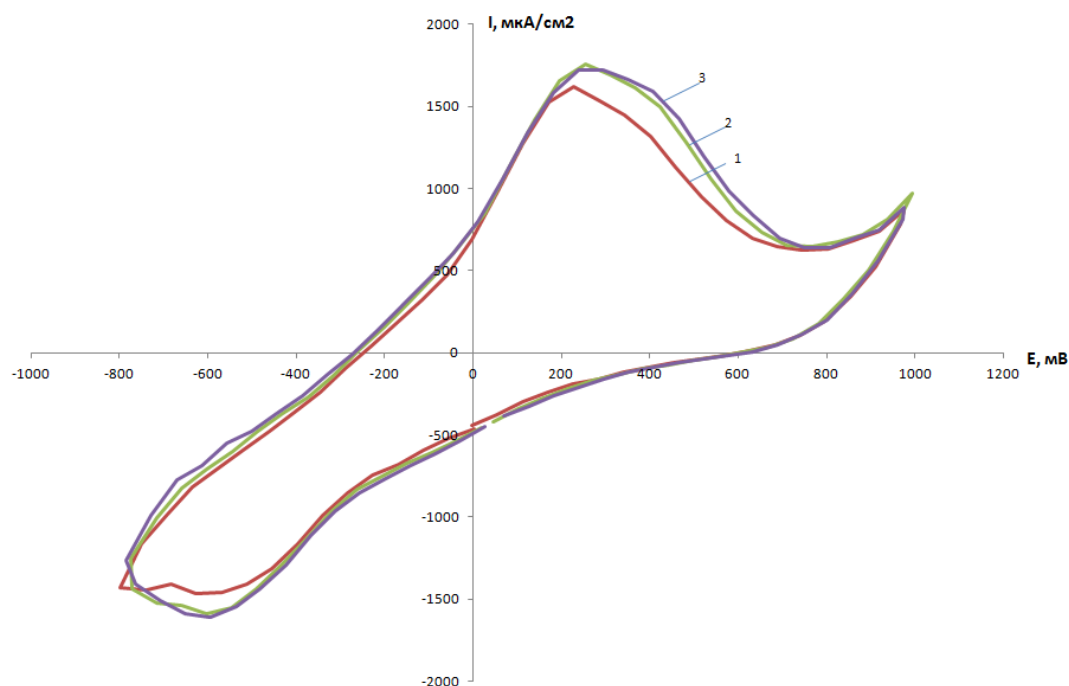


Рисунок 7 – Циклические вольтамперные кривые углеродного электрода в рабочем электролите (pH=7.0), содержащем $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л лимонной кислоты, $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора метиленового синего и разное количество клеток *Escherichia coli* ($1 \cdot 10^9$ клеток/мл): 1- без добавления; 2 – 1 мл; 3 – 2 мл

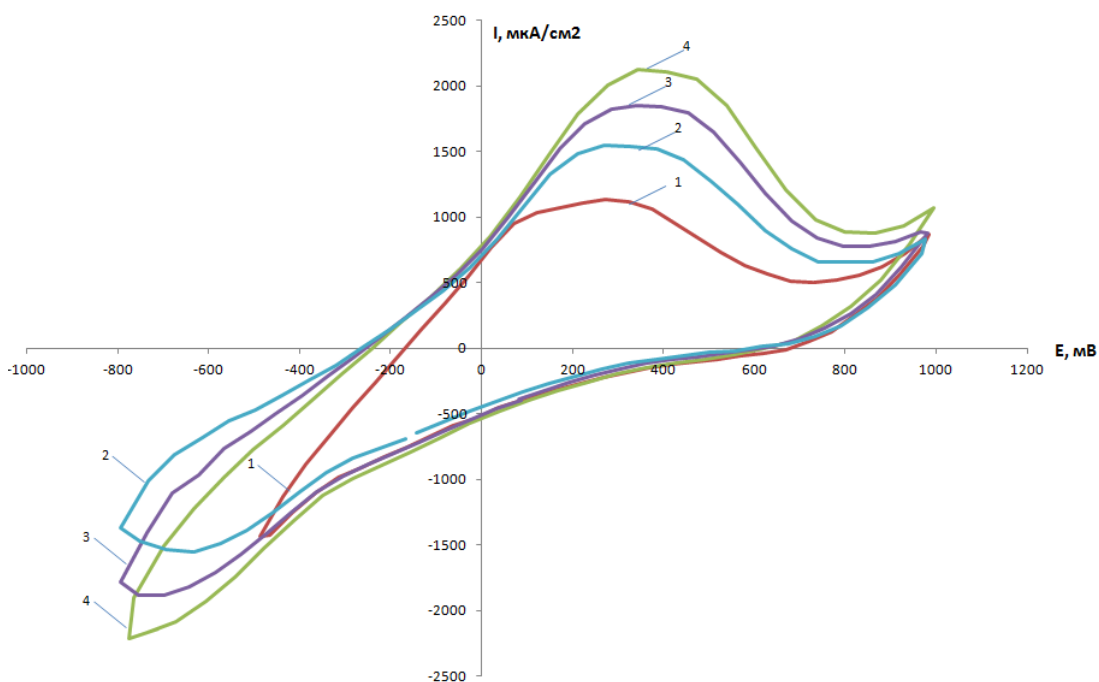


Рисунок 8 – Циклическая вольтамперные кривые углеродистого электрода в рабочем электролите (pH=7.0), содержащем $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л сахарозы, $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора метиленового синего и разное количество клеток *Escherichia coli* ($1 \cdot 10^9$ клеток/мл): 1- без добавления; 2 – 1 мл; 3 – 2 мл; 4 – 3мл.

Таким образом, проведенные исследования показали, что скорость биоэлектрохимического окисления исследуемых органических субстратов зависит от концентрации введенного в систему медиатора. При увеличении концентрации бактериальных клеток *Escherichia coli* также наблюдается увеличение плотности тока максимума на вольтамперных кривых. Самое большое увеличение скорости электрохимического окисления при увеличении концентрации клеток наблюдалось в экспериментах, в которых в качестве субстрата использовалась сахароза.

ВЫВОДЫ

1. Изучено поведение исследуемого медиатора в биоэлектрохимической системе «глюкоза – клетки - медиатор – электрод» и показано, что метиленовый синий является обратимым окислительно-восстановительным медиатором и может быть применен при реализации микробного медиаторного анода на основе глюкозы и клеток *Escherichia coli*.

2. Установлено, что лимитирующей стадией процесса биоэлектрохимического окисления глюкозы в нейтральных средах является диффузия восстановленной формы медиатора (метиленового синего) через клеточную мембрану микроорганизма. Показано, что величина коэффициента диффузии через клеточную мембрану микроорганизмов *Escherichia coli* составляет $(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$ см²/с.

3. Изучено биоэлектродокаталитическое окисление разных органических субстратов (глюкозы, лимонной кислоты и сахарозы) с помощью бактериальных клеток *Escherichia coli*. Показано, что скорость биоэлектрохимического окисления исследуемых органических субстратов зависит от концентрации введенного в систему медиатора. При увеличении концентрации бактериальных клеток *Escherichia coli* также наблюдается увеличение плотности тока максимума на вольтамперных кривых. Самое большое увеличение скорости электрохимического окисления при увеличении концентрации клеток наблюдалось в экспериментах, в которых в качестве субстрата использовалась сахароза.

4. Установлено, что микроорганизмы *Escherichia coli* являются эффективным катализатором для биоэлектрохимической конверсии сточных вод, содержащих пищевые отходы. При решении практических задач для повышения эффективности очистки стоков от органических веществ необходима оптимизация биоэлектрохимической системы как по концентрации медиатора, так и по концентрации бактериальных клеток, либо концентрация клеток должна быть в избытке.