

УДК 541.136

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, С ПОМОЩЬЮ МИКРОБНЫХ БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

И. А. Казаринов¹✉, М. О. Мещерякова¹, Л. В. Сверчкова¹, В. В. Олискевич², В. П. Севостьянов²

¹ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

²ООО «Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий»
Россия, 410005, Саратов, Б. Садовая, 239

✉ E-mail: kazarinovia@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

Сточные воды – потенциальные объекты переработки, из которых можно получать биоэнергию и биохимикаты. Очистка сточных вод с помощью микробных топливных элементов является одной из биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод. Целью данной работы является моделирование процесса очистки сточных вод с помощью медиаторных микробных топливных элементов, а также оценка эффективности микроорганизмов *Escherichia coli*, используемых в качестве биокатализатора в процессе биоэлектрохимического окисления различных субстратов (глюкозы, сахарозы и лимонной кислоты) в нейтральных средах.

Ключевые слова: микробные топливные элементы, конверсия органических отходов в биоэнергию, микробные электрохимические технологии.

Modelling of the Wastewater Treatment Process Using Microbial Bioelectrochemical Technologies

Ivan A. Kazarinov¹✉, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>, kazarinovia@mail.ru
Mariya O. Meshcheryakova¹ <https://orcid.org/0000-0003-0899-8517>, mmo24@mail.ru
Ludmila V. Sverchkova¹ <https://orcid.org/0000-0001-7341-4667>, luda010195@mail.ru
Vladimir V. Olishevich² <https://orcid.org/0000-0002-3712-0327>, info@sarnii.ru
Vladimir P. Sevostyanov², <https://orcid.org/0000-0001-5294-1740>, vsevp@mail.ru

¹Saratov State University
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Research Institute of Organic Technology, Inorganic Chemistry and Biotechnology
239 B. Sadovaya St., Saratov 410005, Russia

Received 20 November 2018

The wastewater is potential processing facilities, from which you can receive bioenergy and biochemicals. Wastewater treatment using microbial fuel cells (MFC) is one of the strategies of biological treatment of industrial and agricultural wastewater. The purpose of this work is modeling of process of wastewater treatment by means of mediator microbic fuel elements and also assessment of efficiency of microorganisms *Escherichia coli* used as the biocatalyst in the course of bioelectrochemical oxidation of various substrates (glucose, sucrose and citric acid) in neutral environments.

Keywords: microbial fuel cells, conversion of organic waste into bioenergy, microbial electrochemical technology.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-4-199-210>

ВВЕДЕНИЕ

Построение стабильного общества требует сокращения зависимости от ископаемого топлива и снижения загрязнений. Об-

работка сточных вод – область, в которой две эти цели могут быть совмещены. В результате недавно произошло изменение парадигмы – от выбрасывания отходов к их использованию. Есть несколько биологиче-

ских стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод [1, 2]:

- 1) микробные топливные элементы (МТЭ);
- 2) метаногенное анаэробное ферментативное расщепление;
- 3) биологическое производство водорода;
- 4) ферментация для получения ценных продуктов.

Биопроцессы, используемые для обработки сточных вод, в будущем будут выбираться, как и в прошлом: согласно технической реализуемости, простоте, экономичности, социальным нуждам и политическим приоритетам. Потребности и политические приоритеты стабильного общества, однако, производят давление, перемещающее фокус в обработке сточных вод от контроля загрязнения окружающей среды к эксплуатации ресурсов. Множество биопроцессов может обеспечить биоэнергию или ценные химикаты, одновременно достигая цели контроля загрязнения окружающей среды.

Промышленные сточные воды, например, от отраслей пищевой промышленности и пивоваренных заводов, и сельскохозяйственные сточные воды от животных ферм являются идеальным сырьём для биопереработки, поскольку они содержат высокие уровни легко деградируемого органического материала, что приводит к чистой положительной энергии или экономической выгоде, даже когда требуется подогревание жидкости. Кроме того, они уже имеют высокое содержание воды, что исключает необходимость добавлять воду. Такие сточные воды – потенциальные объекты переработки, из которых можно получать биоэнергию и биохимикаты. Восстановление энергии и ценных материалов могло бы частично скомпенсировать стоимость обработки сточных вод и несколько уменьшить нашу зависимость от ископаемого топлива.

Три из представленных выше стратегий обработки сточных вод приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород), а четвёртая – к ферментативному по-

лучению биохимикатов. Однако для внедрения каждой из этих технологий существуют научно-технические проблемы, важнейшей из которых является подбор соответствующих микробиологических систем.

В работе будут показаны возможности микробных биоэлектрохимических технологий очистки сточных вод, содержащих органические вещества, с помощью микробных топливных элементов.

Микробные топливные элементы представляют собой устройства, которые используют определённого типа микроорганизмы в качестве катализаторов для генерации электричества [3–5].

Микроорганизмы для выработки электроэнергии могут использоваться в четырёх типах МТЭ [3].

1. В микробных топливных элементах косвенного действия микробный биореактор отделён от собственно топливного элемента.

2. В микробных топливных элементах прямого действия процесс микробиологической ферментации протекает непосредственно в анодном отсеке топливного элемента.

3. Медиаторные микробные топливные элементы также относятся к микробным топливным элементам прямого действия. В них медиаторы электронного переноса переносят электроны между микробной биокаталитической системой и электродом. Молекулы медиатора принимают электроны от цепи биологического переноса электронов микроорганизмов и переносят их к аноду биотопливного элемента.

4. В безмедиаторных микробных топливных элементах металловосстанавливающие бактерии напрямую обеспечивают работу микробного топливного элемента.

Одним из важнейших достоинств биотопливных элементов является то, что они представляют собой экологически чистые источники электрической энергии. Они работают в умеренных условиях – при температуре и давлении окружающей среды.

Такие технологии, использующие микробные топливные элементы для конвертирования энергии, запасённой в химических связях органических соединений, вызывают в последнее время огромный интерес [6].

Поэтому целью данной работы является моделирование процесса очистки сточных вод с помощью медиаторных микробных топливных элементов, а также оценка эффективности микроорганизмов *Escherichia coli*, используемых в качестве биокатализатора в процессе биоэлектрохимического окисления различных субстратов в нейтральных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Материалы и приборы

1.1.1. Микроорганизмы

Клетки *Escherichia coli* штамма K-12 выращивались на твёрдой питательной среде LB с последующим пересевом на жидкую питательную среду LB [7]. Культивирование проводилось в конической колбе на круговой качалке при температуре 37°C в аэробных условиях. После двенадцатичасового культивирования биомасса трижды отмывалась центрифугированием (5000 об./мин, 5 мин) с последующим ресуспензированием в фосфатном буфере.

Состав твёрдой питательной среды LB (на 1 литр воды):

пептон 5 г
дрожжевой экстракт 5 г
NaCl 10 г
агар-агар 30 г

1.1.2. Экспериментальная ячейка

Для проведения эксперимента использовалась стеклянная герметичная трёхэлектродная ячейка, снабжённая наружной стеклянной рубашкой для термостатирования. Эксперименты проводились в термостатических условиях при температуре 37°C

с применением водяного термостата VT-10. Ячейка была снабжена специальным отверстием со стеклянной трубкой для прокачивания через рабочий электролит аргона (марки А) с целью удаления из ячейки кислорода и создания анаэробных условий. Перед измерениями ячейка тщательно промывалась горячей концентрированной серной кислотой ($d = 1.393$) и дистиллированной водой.

В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М1), потенциал которого составлял +0.201 В относительно нормального водородного электрода. Электрод сравнения соединялся с ячейкой через последовательно собранные агар-агаровый мостик, сифон с краном и капилляр Луггина. В работе потенциалы электродов приведены относительно н.в.э.

Катодное пространство (отсек вспомогательного электрода) отделялось от анодного пространства мембраной, изготовленной из фильтра Шотта. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую проволоку в виде спирали и помещался в отсек с рабочим электролитом.

1.1.3 Реактивы

В качестве рабочего электролита использовали раствор хлорида натрия, приготовленный растворением кристаллической соли в фосфатном буфере (рН 7.0). Рабочий электролит готовился следующим образом: к 1/15М раствору $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (23.876 г в 1 л воды) (ч. д.а.) приливали 1/15М раствор KH_2PO_4 (9.072 г в 1 л воды) (ч. д.а.) в соотношении 1:2 соответственно. Растворы фосфатов готовились растворением навесок кристаллических солей в бидистиллированной воде. Навеска кристаллической соли NaCl (х.ч.) растворялась в полученной смеси фосфатов из расчёта 10 г/л.

В качестве медиатора был использован окислительно-восстановительный индикатор – метиленовый синий (ч. д.а.).

В качестве субстратов были выбраны раствор глюкозы $C_6H_{12}O_6$ (х.ч.), раствор сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ (х.ч.) и раствор лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ (х.ч.).

При проведении экспериментов использовались различные концентрации растворов медиатора и субстратов, которые приготавливались растворением навесок этих веществ в этиловом спирте и дистиллированной воде соответственно. Электрохимические измерения проводились при постоянном перемешивании электролита.

1.1.4. Рабочие электроды

Цилиндрические углеграфитовые стержни, укрепленные на вертикальных осях, которые одновременно служат токоподводами, были выбраны в качестве рабочих электродов. Нерабочие поверхности электродов (боковые поверхности в месте контакта с токоотводом) изолировались. В качестве материалов для изоляции электрода был выбран фторопласт-4 (тефлон).

В методе вращающегося дискового электрода были выбраны электроды, которые представляли собой диски из стеклоуглерода и платины. Диаметры дисков составляли 3 мм ($S = 0.071 \text{ см}^2$) и 7 мм ($S = 0.39 \text{ см}^2$) соответственно.

Непосредственно перед экспериментом проводилась обработка поверхностей электродов, которая выражалась в зачистке их наждачной бумагой разной зернистости и промывании горячей концентрированной серной кислотой (1 : 1) и дистиллированной водой. Целью такой обработки являлось удаление с поверхности загрязнений (в том числе и биомассы), оставшихся на поверхности после предыдущего эксперимента.

1.1.5. Методика

биоэлектрохимического эксперимента

Изучение поляризационных характеристик проводилось в электрохимической ячейке с помощью потенциостата ИРС-2000 (ООО НТФ «Вольта», Россия), интегрированного с персональным компьютером. Об-

работка полученных результатов проводилась с помощью программы Microsoft Excel.

Собранная ячейка с якорем (состоящим из магнитного сердечника, защищенного полимерной оболочкой) помещалась на магнитную мешалку и заполнялась электролитом таким образом, чтобы в системе не было пузырьков воздуха. Платиновая спираль (вспомогательный электрод) погружалась в электролит полностью. Затем отсек рабочего электрода герметизировался и продувался аргоном. Рубашка ячейки для термостатирования соединялась с резервуаром термостата для циркуляции воды в течение всего эксперимента.

После создания в отсеке рабочего электрода нужных физиологических условий – отсутствие кислорода, температура 37°C , постоянное перемешивание – в этот отсек с помощью шприца вводились растворы медиатора, субстрата и бактериальная суспензия.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Сравнительное изучение биоэлектрокаталитического окисления разных органических субстратов с помощью бактериальных клеток *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 рис. 1 представлены вольтамперные кривые фонового электролита с добавлением органического субстрата с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При введении в рабочий электролит метиленового синего в анодной области потенциалов появляется широкий анодный пик тока, а в катодной области – максимум катодного тока (рис. 2). Появление анодного пика связано с процессом окисления метиленового синего на электроде, а появление катодного пика связано с его восстановлением по реакции

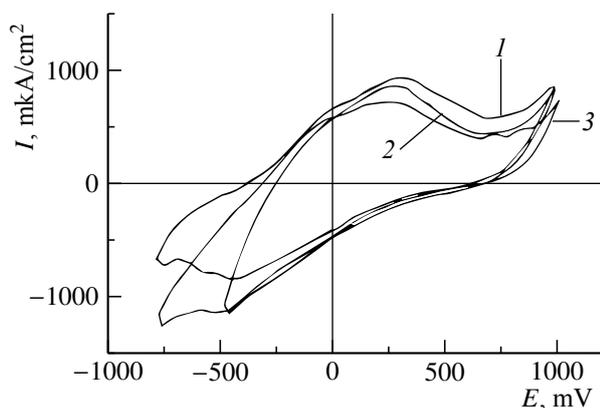
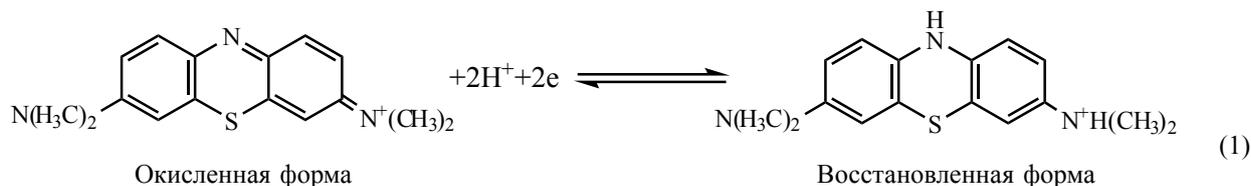


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые углеродного электрода в рабочем электролите (pH 7.0), содержащем $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л органического субстрата: 1 – глюкоза, 2 – сахароза, 3 – лимонная кислота

Fig. 1. Cyclic volt-ampere curves of a carbon-graphite electrode in the working electrolyte (pH 7.0) containing $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l of organic substrate: 1 – glucose, 2 – sucrose, 3 – citric acid

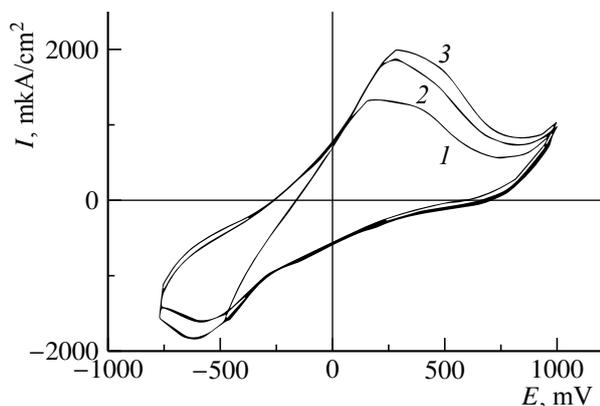


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые углеродного электрода, снятые в рабочем электролите (pH 7.0), содержащем $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л глюкозы и различные концентрации метиленового синего (моль/л): 1 – $7.5 \cdot 10^{-4}$, 2 – $1 \cdot 10^{-3}$, 3 – $1.5 \cdot 10^{-3}$. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Fig. 2. Cyclic volt-ampere curves of a carbon-graphite electrode in the working electrolyte (pH 7.0) containing $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l glucose and various concentrations of methylene blue (mol/l): 1 – $7.5 \cdot 10^{-4}$, 2 – $1 \cdot 10^{-3}$, 3 – $1.5 \cdot 10^{-3}$. The potential sweep rate is 10 mV/s

На рис. 3–5 приведены циклические вольтамперные кривые углеродного электрода, снятые при одинаковой скорости вращения в рабочем электролите (pH 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*.

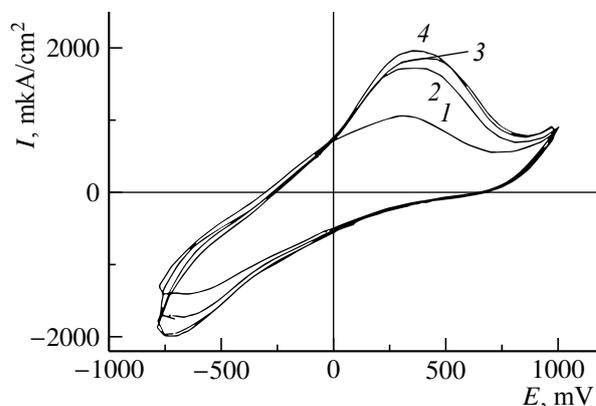


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые углеродного электрода в рабочем электролите (pH 7.0), содержащем $4.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л глюкозы, $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора метиленового синего и разное количество клеток *Escherichia coli* ($1 \cdot 10^9$ клеток/мл): 1 – без добавления, 2 – 1 мл, 3 – 2 мл, 4 – 3 мл. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Fig. 3. Cyclic volt-ampere curves of a carbon-graphite electrode in the working electrolyte (pH 7.0) containing $4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l glucose, $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l methylene blue solution and a different number of *Escherichia coli* cells ($1 \cdot 10^9$ cells/ml): 1 – without addition, 2 – 1 ml, 3 – 2 ml, 4 – 3 ml. The potential sweep rate is 10 mV/s

Проведённые исследования показали, что скорость биоэлектрохимического окисления исследуемых органических субстратов зависит от концентрации введённого в систему медиатора. При увеличении концентрации бактериальных клеток *Escherichia coli* также наблюдается увеличение максимума плотности тока окисления исследуемых органических субстратов на вольтамперных кривых [8]. Однако

в системе «субстрат–бактериальные клетки» обязательно требуется оптимизация.

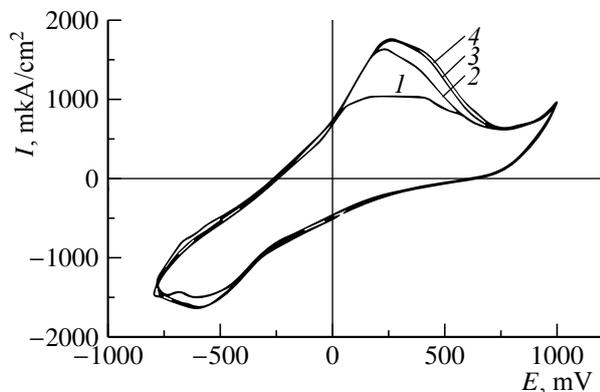


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые углеродного электрода в рабочем электролите (рН 7.0), содержащем $4.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л лимонной кислоты, $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора метиленового синего и разное количество клеток *Escherichia coli* ($1 \cdot 10^9$ клеток/мл): 1 – без добавления, 2 – 1 мл, 3 – 2 мл, 4 – 3 мл. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Fig. 4. Cyclic volt-ampere curves of a carbon-graphite electrode in the working electrolyte (pH 7.0) containing $4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l citric acid, $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l methylene blue solution and a different number of *Escherichia coli* cells ($1 \cdot 10^9$ cells/ml): 1 – without addition, 2 – 1 ml, 3 – 2 ml, 4 – 3 ml. The potential sweep rate is 10 mV/s

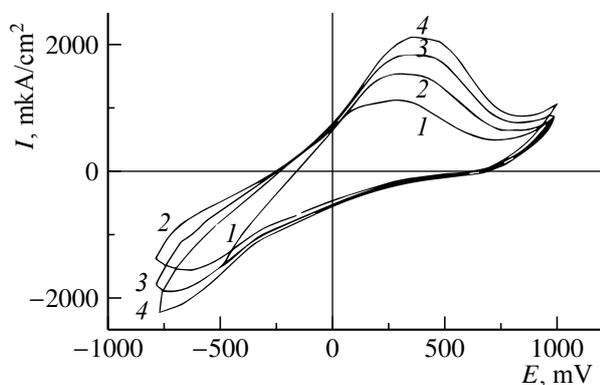


Рис. 5. Циклическая вольтамперные кривые углеродного электрода в рабочем электролите (рН 7.0), содержащем $4.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л сахарозы, $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора метиленового синего и разное количество клеток *Escherichia coli* ($1 \cdot 10^9$ клеток/мл): 1 – без добавления, 2 – 1 мл, 3 – 2 мл, 4 – 3 мл. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Fig. 5. Cyclic volt-ampere curves of a carbon-graphite electrode in the working electrolyte (pH 7.0) containing $4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l sucrose, $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l methylene blue solution and a different number of *Escherichia coli* cells ($1 \cdot 10^9$ cells/ml): 1 – without addition, 2 – 1 ml, 3 – 2 ml, 4 – 3 ml. The potential sweep rate is 10 mV/s

2.2. Биоэлектрокаталитическое окисление исследуемых органических субстратов с помощью бактериальных клеток *Escherichia Coli* в потенциостатических условиях

При разработке электролизёров для конверсии сточных вод, содержащих органические вещества, наиболее удобными являются потенциостатические и гальваностатические режимы поляризации биоэлектрохимических анодов. В связи с этим были сняты потенциостатические кривые анодного окисления исследуемых органических субстратов на вращающемся дисковом электроде в растворах, содержащих постоянное количество медиатора и бактериальной суспензии, варьируя начальную концентрацию субстратов (рис. 6–8).

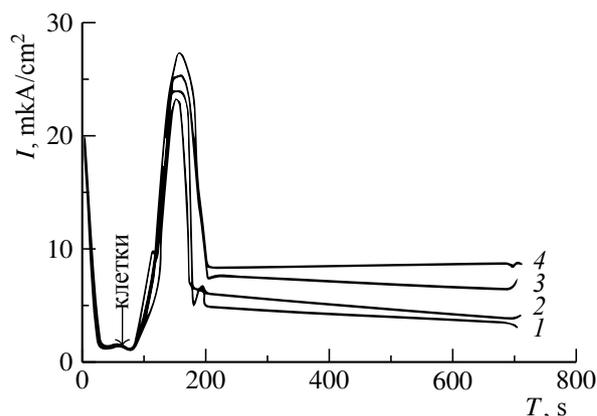


Рис. 6. Потенциостатические кривые анодного окисления глюкозы на вращающемся дисковом электроде в рабочем электролите, содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора (метиленового синего), 2 мг влажной массы/мл клеток *Escherichia coli* и различных объём глюкозы (мл): 1–4 ($\omega = 1000$ об./с, $E = +0.400$ В, стрелкой указан момент введения бактериальных клеток в систему)

Fig. 6. Potentiostatic curves of anodic oxidation of glucose on the rotating disk electrode in the working electrolyte containing $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l of a mediator (methylene blue), 2 mg wet weight/ml of *Escherichia coli* cells and various volume of glucose (ml): 1–4 ($\omega = 1000$ v/s, $E = +0.400$ V, the arrow indicates the moment of introduction of bacterial cells into the system)

Представленные на рисунках потенциостатические кривые имеют одинаковую форму независимо от используемого субстрата. Их особенность состоит в том,

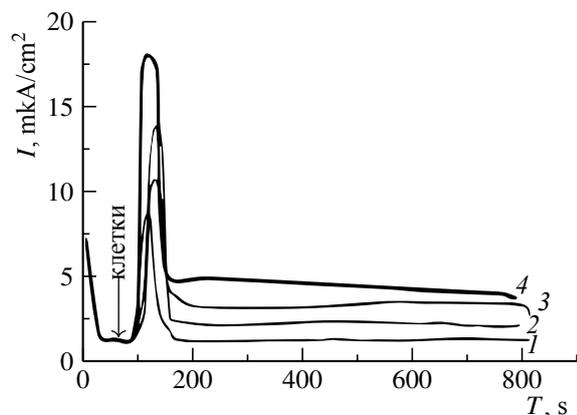


Рис. 7. Потенциостатические кривые анодного окисления лимонной кислоты на вращающемся дисковом электроде в рабочем электролите, содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора (метиленового синего), 2 мг влажной массы/мл клеток *Escherichia coli* и различных объем лимонной кислоты (мл): 1–4 ($\omega = 1000$ об./с, $E = +0.400$ В; стрелкой указан момент введения бактериальных клеток в систему)

Fig. 7. Potentiostatic curves of anodic oxidation of citric acid on the rotating disk electrode in the working electrolyte containing $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l of a mediator (methylene blue), 2 mg wet weight/ml of *Escherichia coli* cells and various volume of glucose (ml): 1–4 ($\omega = 1000$ v/s, $E = +0.400$ V; the arrow indicates the moment of introduction of bacterial cells into the system)

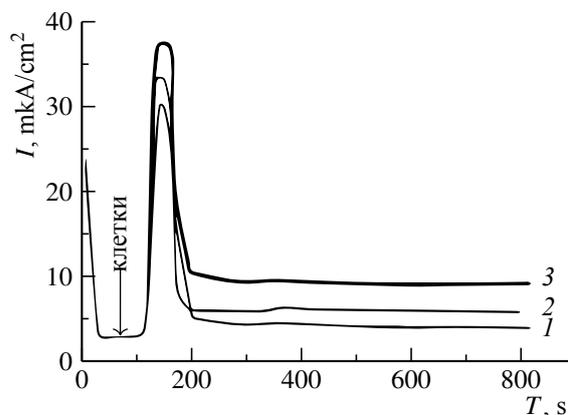


Рис. 8. Потенциостатические кривые анодного окисления сахарозы на вращающемся дисковом электроде в рабочем электролите, содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора, 2 мг влажной массы/мл клеток *Escherichia coli* и различных объем сахарозы (мл): 1–3 ($\omega = 1000$ об./с, $E = +0.400$ В, стрелкой указан момент введения бактериальных клеток в систему)

Fig. 8. Potentiostatic curves of anodic oxidation of sucrose on the rotating disk electrode in the working electrolyte containing $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l of a mediator (methylene blue), 2 mg wet weight/ml of *Escherichia coli* cells and various volume of glucose (ml): 1–3 ($\omega = 1000$ v/s, $E = +0.400$ V, the arrow indicates the moment of introduction of bacterial cells into the system)

что наблюдается резкое ускорение процесса окисления субстрата после введения в систему катализатора (бактериальных клеток).

Интегрирования i, t -зависимостей, представленных на рис. 6–8, позволило определить количество электричества, полученное при биоэлектрохимическом окислении исследуемых субстратов при различной их исходной концентрации (табл. 1).

Графическая зависимость представленных в табл. 1 анодных ёмкостей от исходной концентрации исследуемых субстратов приведена на рис. 9. Из рисунка следует прямопропорциональная зависимость полученного количества электричества от начальной концентрации субстрата. Более детальный анализ представленных зависимостей позволяет сделать вывод и о глубине биоэлектрохимических превращений исследуемых субстратов в данных условиях.

Таблица 1 / Table 1

Количества электричества, полученные при биоэлектрохимическом окислении с помощью клеток *Escherichia coli* на вращающемся дисковом электроде в потенциостатических условиях лимонной кислоты, глюкозы и сахарозы при различной их исходной концентрации ($E = +0.400$ В, $\omega = 1000$ об./с)

The amounts of electricity produced by bioelectrochemical oxidation using *Escherichia coli* cells on the rotating disk electrode under potentiostatic conditions of citric acid, glucose and sucrose at various their initial concentration ($E = +0.400$ V, $\omega = 1000$ v/s)

Лимонная кислота		Глюкоза		Сахароза	
C, моль/л	Q , мкКл	C, моль/л	Q , мкКл	C, моль/л	Q , мкКл
$8 \cdot 10^{-3}$	32	$3 \cdot 10^{-3}$	162	$2 \cdot 10^{-3}$	202
$1.7 \cdot 10^{-3}$	77	$6 \cdot 10^{-3}$	232	$4 \cdot 10^{-3}$	295
$2.6 \cdot 10^{-3}$	145	$9 \cdot 10^{-3}$	315	$8 \cdot 10^{-3}$	495
$3.5 \cdot 10^{-3}$	197	$1.2 \cdot 10^{-3}$	396	–	–

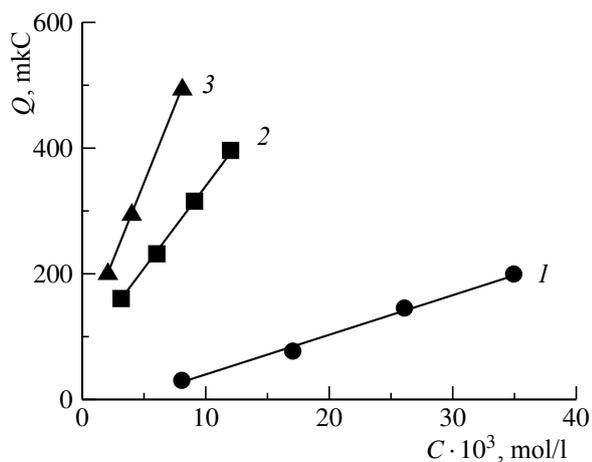


Рис. 9. Зависимость количества электричества, полученного при биоэлектрохимическом окислении на вращающемся дисковом электроде в потенциостатических условиях с помощью клеток *Escherichia coli*: 1 – лимонной кислоты, 2 – глюкозы и 3 – сахарозы от их исходной концентрации ($E = +0.400$ В, $\omega = 1000$ об./с)

Fig. 9. Dependence of the amount of electricity obtained by bioelectrochemical oxidation on a rotating disk electrode in potentiostatic conditions using *Escherichia coli* cells: 1 – citric acid, 2 – glucose and 3 – sucrose from their initial concentration ($E = +0.400$ V, $\omega = 1000$ v/s)

По-видимому, в анаэробных условиях гликолитический распад глюкозы и сахарозы с помощью клеток *Escherichia coli* протекает до молочной кислоты [3], а поскольку атомов углерода в молекуле сахарозы в два раза больше, чем в молекуле глюкозы, то и зависимость анодной ёмкости, получаемой при окислении сахарозы, от её молярной концентрации в растворе имеет угловой коэффициент в два раза выше, чем для глюкозы. Эффективность же окисления лимонной кислоты с помощью клеток *Escherichia coli* низкая. Это лишний раз показывает, что подбор биоэлектрохимических систем для решения практических задач носит специфический характер.

2.3. Оценка кинетических характеристик работы биоэлектрохимической системы медиатор – глюкоза – клетки *Escherichia coli*

На рис. 10 приведена зависимость скорости окисления глюкозы на стационарном графитовом электроде в рабочем электролите, содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л глюкозы и 5 мг влажной массы/мл клеток *Escherichia coli* при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания.

тора (метиленового синего), $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л глюкозы и 5 мг влажной массы/мл клеток *Escherichia coli* при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания. Из рисунка видно, что скорость окисления глюкозы со временем снижается с выходом на постоянное значение, которое соответствует значению фонового тока, измеренному ранее.

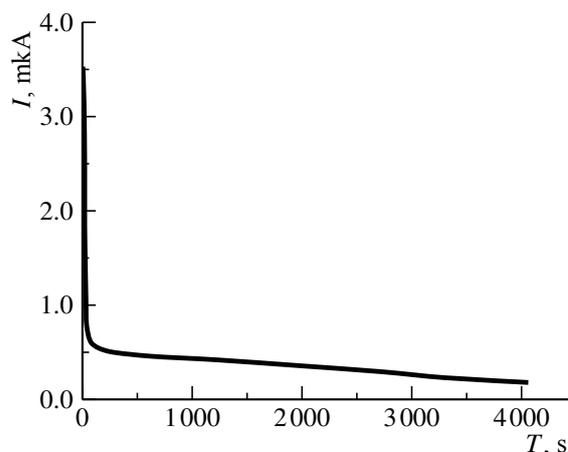


Рис. 10. Потенциостатическая кривая анодного окисления глюкозы на стационарном графитовом электроде в рабочем электролите, содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора (метиленового синего), $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л глюкозы и 5 мг влажной массы/мл клеток *Escherichia coli* при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания

Fig. 10. Potentiostatic curve of anodic oxidation of glucose on a stationary graphite electrode in a working electrolyte containing $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l of a mediator (methylene blue), $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l of glucose and 5 mg wet weight/ml of *Escherichia coli* cells at a potential of +0.400 V under conditions of intensive mixing

Анализируя кинетику явлений, протекающих в биологических системах, важно подобрать такую модель процесса, которая отражает основные свойства системы и может допускать аналитическое рассмотрение.

В табл. 2 приведены кинетические данные об изменении концентрации глюкозы в биоэлектрохимической системе в процессе очистки рабочего раствора. Концентрация глюкозы в рабочем растворе определялась методом вращающегося дискового электрода по току максимума вольтамперной кривой процесса окисления глюкозы.

Таблица 2 / Table 2

Значения концентрации глюкозы от времени процесса очистки раствора в системе медиатор – глюкоза – клетки *Escherichia coli*, содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора и 5 мг влажной массы/мл бактериальной суспензии при потенциале +0.40 В в условиях интенсивного перемешивания

The glucose concentration values from the time of the solution cleaning process in the system of the mediator – glucose – *Escherichia coli* cells containing $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l of the mediator and 5 mg wet weight/ml of bacterial suspension at a potential of +0.40 V under conditions of intensive mixing

Время, с	I_{\max} , мкА	C , моль/л
0	1.6	0.024
60	1.0	0.012
900	0.41	0.006
1800	0.28	0.0045
2700	0.27	0.004
3600	0.20	0.003
4500	0.13	0.002

На рис. 11 представлена зависимость скорости реакции анодного окисления субстрата глюкозы на углеродном электроде при избыточной концентрации метиленового синего в рабочем электролите. Видно, что скорость реакции возрастает пропорционально его концентрации, т. е. в отношении субстрата реакция имеет первый порядок.

На рис. 12 представлена зависимость концентрации глюкозы от времени в ходе процесса анодного окисления глюкозы на стационарном графитовом электроде в рабочем электролите, содержащем 7.5×10^{-4} моль/л медиатора, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л глюкозы и 5 мг влажной массы/мл клеток *Escherichia coli* при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания.

Обработка представленной кинетической кривой в соответствии с уравнением для реакции первого порядка в координатах $\ln C, t$ (рис. 13) позволила определить значение константы скорости процесса утилизации глюкозы на медиаторном биоаноде с помощью клеток *Escherichia coli*. Величина константы скорости составила 0.0214 мин^{-1} .

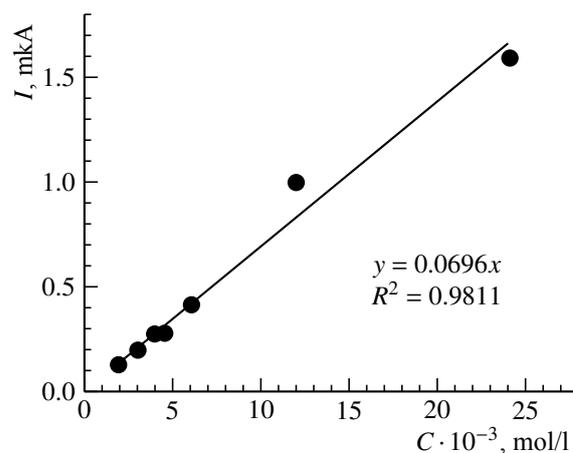


Рис. 11. Зависимость величины тока максимума процесса анодного окисления глюкозы на вращающемся дисковом электроде при постоянной концентрации медиатора $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и бактериальной суспензии 5 мг влажной массы/клеток *Escherichia coli* ($\omega = 1000 \text{ об./с}$; $E = +0.080 \text{ В}$)

Fig. 11. Dependence of the maximum current value of the process of anodic oxidation of glucose on a rotating disk electrode with a constant concentration of the mediator $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l and a bacterial suspension of 5 mg wet weight/ml of *Escherichia coli* cells ($\omega = 1000 \text{ v/s}$, $E = +0.080 \text{ V}$)

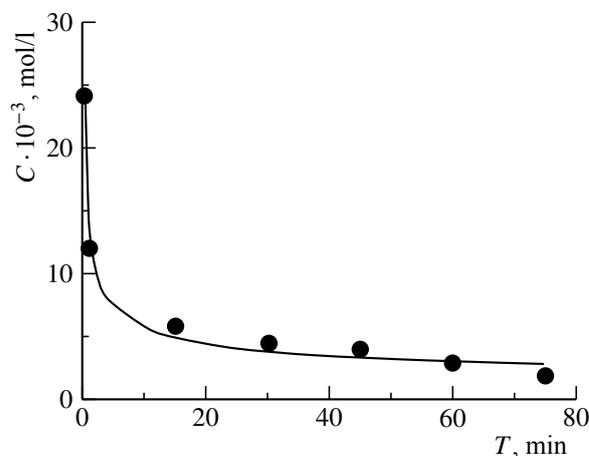


Рис. 12. Зависимость концентрации глюкозы от времени в ходе процесса анодного окисления глюкозы на стационарном графитовом электроде в рабочем электролите, содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л глюкозы и 5 мг влажной массы/мл клеток *Escherichia coli* при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания

Fig. 12. Dependence of glucose concentration on the time during the process of anodic oxidation of glucose on a stationary graphite electrode in the working electrolyte containing $7.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l of a mediator, $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l of glucose and 5 mg wet weight/ml of *Escherichia coli* cells at a potential of +0.400 V under conditions of intensive mixing

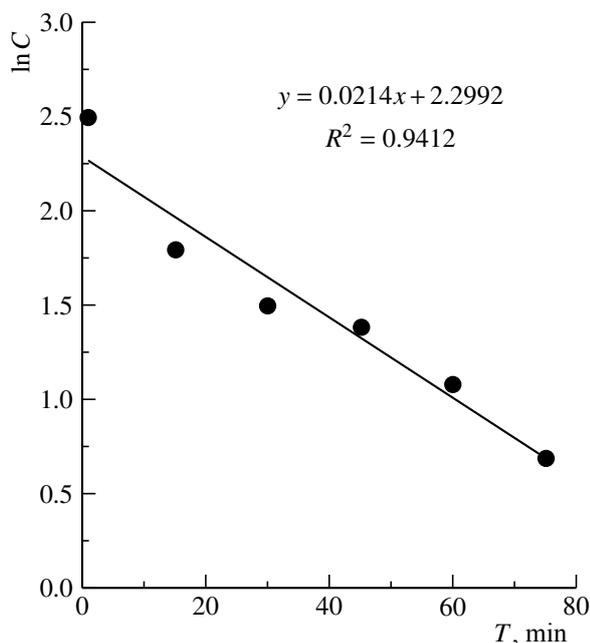


Рис. 13. Обработка кинетической кривой процесса анодного окисления глюкозы на стационарном графитовом электроде в рабочем электролите, содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л глюкозы и 5 мг влажной массы/мл клеток *Escherichia coli* при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания в координатах $\ln C$, t в соответствии с уравнением реакции первого порядка

Fig. 13. Processing of the kinetic curve of the process of anodic oxidation of glucose on a stationary graphite electrode in the working electrolyte containing 7.5×10^{-4} mol/l of a mediator, $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l of glucose and 5 mg wet weight/ml of *Escherichia coli* cells at a potential of +0.400 V under conditions of intensive mixing in $\ln C$, t coordinates in accordance with the first order reaction equation

Время полупревращения для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества и обратно пропорционально константе скорости реакции. Зная порядок реакции и константу скорости реакции, мы можем рассчитать время полупревращения по уравнению (2):

$$t_{1/2} = \ln 2/k. \quad (2)$$

В нашем случае время полупревращения глюкозы на медиаторном биоаноде с помощью клеток *Escherichia coli* составило 33 мин.

Таким образом, проведённые исследования показали, что модельная система медиатор – глюкоза – клетки *Escherichia coli*

работоспособна, позволяет понизить концентрацию глюкозы в рабочем растворе до значения фонового тока, что свидетельствует о почти полной очистке. Однако при решении практических задач с целью 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено биоэлектрокаталитическое окисление разных органических субстратов (глюкозы, лимонной кислоты и сахарозы) с помощью бактериальных клеток *Escherichia coli* в нейтральных средах. Показано, что скорость биоэлектрохимического окисления исследуемых органических субстратов зависит от концентрации субстрата и концентрации введённого в систему медиатора. При увеличении концентрации бактериальных клеток *Escherichia coli* также наблюдается увеличение скорости окисления субстратов.

2. Потенциостатическим методом установлена прямо пропорциональная зависимость между начальной концентрацией субстрата и количеством электричества, полученном на биоаноде при окислении субстратов. Установлено, что в анаэробных условиях гликолитический распад глюкозы и сахарозы с помощью клеток *Escherichia coli* протекает до молочной кислоты, а поскольку атомов углерода в молекуле сахарозы в два раза больше, чем в молекуле глюкозы, то и зависимость анодной ёмкости, получаемой при окислении сахарозы от её молярной концентрации в растворе имеет угловой коэффициент в два раза выше, чем для глюкозы. Эффективность окисления лимонной кислоты с помощью клеток *Escherichia coli* низкая. Это лишний раз показывает, что подбор биоэлектрохимических систем для

решения практических задач носит специфический характер.

3. Определены кинетические характеристики реакции окисления глюкозы методом вращающегося дискового электрода при постоянной скорости (1000 об./с) в растворе, содержащем $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л медиатора и бактериальной суспензии 5 мг влажной массы/клеток *Escherichia coli*. Установлено, что порядок реакции окисления по глюкозе на биоаноду равен единице, величина константы скорости этой реакции со-

ставляет 0.0214 мин^{-1} , время полупревращения глюкозы – 33 мин.

4. При решении практических задач для повышения эффективности очистки стоков от органических веществ с помощью медиаторных микробных топливных элементов необходима оптимизация биоэлектрохимической системы как по концентрации медиатора, так и по концентрации бактериальных клеток, либо концентрация клеток должна быть в избытке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Largus T. Angenent, Khursheed Karim, Muthanna H. Al-Dahhan. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater // *TRENDS in Biotechnology*. 2004. Vol. 22, № 9. P. 478–485.

2. Казаринов И. А., Мещерякова М. О., Карамышева Л. В. Конверсия органических отходов в электрическую энергию с помощью микробных электрохимических технологий // *Электрохимическая энергетика*. 2016. Т. 16, № 4. С. 207–225. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-207-225>

3. Казаринов И. А. Введение в биологическую электрохимию. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2012. 216 с.

4. Katz E., Shipway A. N., Willner I. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Application / Eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm. London, 2003. Vol. 1. 355 p.

5. Shukla A. K., Suresh P., Berchmans S., Rajendran A. Biological fuel cells and their applications // *Current Science*. 2004. Vol. 87, № 4. P. 455–468.

6. Davila D., Esquivel J., Vigue N. Development and Optimization of Microbial Fuel Cells // *J. New Mater. Electroch. Systems*. 2008. Vol. 11. P. 99–103.

7. Miller J. H. Experiments in Molecular Genetics. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1972. 468 p.

8. Наумова М. Н., Мещерякова М. О., Турковская О. В., Казаринов И. А. Сравнительное изучение кинетики биоэлектрохимического окисления глюкозы в нейтральных средах с помощью микроорганизмов *Escherichia coli* и *Enterobacter cloacae* // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 3. С. 130–135.

REFERENCES

1. Largus T. Angenent, Khursheed Karim, Muthanna H. Al-Dahhan. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *TRENDS in Biotechnology*, 2004, vol. 22, no. 9, pp. 478–485.

2. Kazarinov I. A., Meshcheryakova M. O., Karamysheva L. V. Conversion of wastes into electrical energy through microbial electrochemical technologies. *Electrochemical Energetics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 207–225 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-207-225>

3. Kazarinov I. A. *Vvedenie v biologicheskuyu jelektrohimiju* [Introduction to biological electrochemistry]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2012. 216 p. (in Russian).

4. Katz E., Shipway A. N., Willner I. *Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Application*. Eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm. London, 2003, vol. 1, 355 p.

5. Shukla A. K., Suresh P., Berchmans S., Rajendran A. Biological fuel cells and their applications. *Current Science*, 2004, vol. 87, no. 4, pp. 455–468.

6. Davila D., Esquivel J., Vignes N. Development and Optimization of Microbial Fuel Cells. *J. New Mater. Electroch. Systems*, 2008, vol. 11, pp. 99–103.

7. Miller J. H. *Experiments in Molecular Genetics*. New York, Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1972. 468 p.

8. Naumova M. N., Meshcheryakova M. O., Turkovskaya O. V., Kazarinov I. A. Comparative studying of kinetics of bioelectrochemical oxidation of glucose in neutral environments by means of the microorganisms *Escherichia coli* and *Enterobacter cloacae*. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 130–136 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Казаринов Иван Алексеевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: kazarinovia@mail.ru

Мещерякова Мария Олеговна – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: mmo24@mail.ru

Сверчкова Людмила Валерьевна – магистр кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: luda010195@mail.ru

Олискевич Владимир Владимирович – кандидат технических наук, директор ООО «Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий», Саратов. Служебный тел.: 8(452)47-90-78, e-mail: info@sarnii.ru

Севостьянов Владимир Петрович – доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, ООО «Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий», Саратов. Мобильный тел.: 8(905)368-48-57, e-mail: vsevp@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Казаринов И. А., Мещерякова М. О., Сверчкова Л. В., Олискевич В. В., Севостьянов В. П. Моделирование процесса очистки сточных вод, содержащих органические вещества, с помощью микробных биоэлектрохимических технологий // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 4. С. 199–210. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-4-199-210>

For citation

Kazarinov I. A., Meshcheryakova M. O., Sverchkova L. V., Oliskevich V. V., Sevostyanov V. P. Modelling of the Wastewater Treatment Process Using Microbial Bioelectrochemical Technologies. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 199–210 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-4-199-210>