

УЧАСТИЕ СВЯЗАННОГО КИСЛОРОДА В БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

А.С. Куйчиев

Показано использование связанного кислорода в процессе биологической очистки сточных вод.

Ключевые слова: сточная вода; биологическое разрушение; органические вещества; термодинамика; нитраты; нитриты.

На практике для очистки сточных вод используются возможности биологического восстановления кислородсодержащих солей. В настоящее время широко применяется метод биологического восстановления нитратов – денитрификация. Автором были изучены методы биологического восстановления сульфатов, хроматов и бихроматов, хлоратов и перхлоратов использованием гидрохинона и муравьиной кислоты.

Метод биохимической очистки сточных вод, содержащих кислородные соли хлора и хрома, был разработан сотрудниками кафедры канализации МИСИ им. В.В. Куйбышева¹. В этих исследованиях производственные стоки содержали хлораты (или хроматы) и относительно небольшое количество органических загрязнений. Недостающее количество углеродсодержащих веществ компенсировалось за счет использования бытовых сточных вод. В результате совместной очистки производственных и бытовых стоков решались одновременно две задачи: удаление органических примесей и перевод токсичных для водоема и микрофлоры ила солей хлора и хрома в нетоксичные хлориды и гидроокись хрома, нерастворимую в воде. Подача кислорода извне исключалась.

Восстановление хлоратов и хроматов происходит под воздействием адаптированных к этим веществам микроорганизмов. Учеными С.И. Куз-

нецовым и В.И. Романенко были выделены, идентифицированы и описаны ранее неизвестные в микробиологии чистые культуры бактерий, восстанавливающие хлораты и перхлораты.

С развитием техники в ряде производств в состав промышленных сточных вод в качестве отходов могут входить такие токсичные соединения, как манганаты, иодаты, броматы, селенаты и другие кислородсодержащие соли. Возможность их анаэробного биохимического восстановления и очистка стоков от органических веществ без применения внешнего источника кислорода представляют практический интерес.

При решении этой задачи были использованы термодинамические расчеты. Согласно второму закону термодинамики, такие процессы могут протекать самопроизвольно, если они сопровождаются уменьшением изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) ΔG^0 . Условием потенциальной осуществимости процесса является неравенство $\Delta G^0 < 0$. Изобарно-изотермический потенциал реакций можно рассчитать по известным термодинамическим характеристикам для веществ, участвующих в процессах обмена и биосинтеза, по уравнению

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{\text{прод}} - \Delta G^0_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где $\Delta G^0_{\text{прод}}$ и $\Delta G^0_{\text{исх}}$ – алгебраические суммы свободных энергий образования конечных продуктов и исходных веществ.

Величина изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 , получаемого по уравнению (1), пока-

¹ Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. М.: Стройиздат, 1980.

зывает принципиальную возможность реакции для стандартного состояния ($t = 25^\circ\text{C}$, давление 1 атм.), но не учитывает изменения температуры, давления и концентрации реагирующих веществ.

Общее уравнение биохимической реакции окисления органических веществ можно представить как сумму уравнений реакций синтеза клеточного вещества и энергетической реакции. При определении энергетического выхода ΔG^0 и написании общего стехиометрического уравнения необходимо определить, какая часть окисляемого вещества расходуется в энергетической реакции f_e и какая часть участвует в реакциях синтеза клеточного вещества f_s . Метод определения величин f_e и f_s и способ написания общих стехиометрических уравнений даны по методу Маккарти.

Возможность биохимического восстановления кислородсодержащих анионов была рассмотрена с помощью термодинамических расчетов для анионов III–VII группы периодической системы элементов Менделеева: для III группы представителями выбраны бор и алюминий, IV группы – углерод и кремний, V группы – азот, фосфор, ванадий, VI группы – кислород, сера, селен, теллур, хром, молибден и вольфрам, VII группы – хлор, бром, йод, марганец и рений.

При написании реакций восстановления анионов в качестве исходных веществ были использованы муравьиная кислота, гидрохинон и бытовая сточная вода. Муравьиная кислота CH_2O_2 , которая полностью окисляется до CO_2 и H_2O была принята как пример легкоокисляемого органического вещества. Гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, окисляясь только до хинона, был использован как пример трудноокисляемого вещества. Как теоретически возможный вариант рассмотрено также окисление гидрохинона до конца – до CO_2 и H_2O . Бытовая сточная вода принята как пример субстрата, занимающего промежуточное положение между муравьиной кислотой и гидрохиноном по степени доступности к биоокислению.

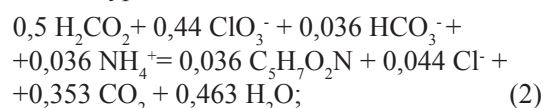
Для бытовой сточной воды общая формула состава входящих в нее примесей была рассчитана, как описано выше, и принята в виде $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}$. Хотя формула, полученная нами, отличается от формулы бытового стока по Маккарти, в дальнейших расчетах мы принимали величину ΔG_{CB}^0 бытовой воды такой же, как в работах Маккарти. Эта величина была определена из энергетических выходов составленных им реакций окисления бытовой воды и

оказалась равной 90 ккал/моль. Заметим, что из рассмотрения были исключены элементы I и II группы таблицы Менделеева, как не имеющие и не образующие кислородных анионов. Для каждого элемента, точнее его кислородного аниона, были составлены стехиометрические уравнения окисления с каждым представителем органического субстрата, при этом возраст ила принимался поочередно равным 1; 2, 5 и 8 сут. Таким образом, всего было составлено более 160 гипотетических реакций и для них подсчитаны величины изобарно-изотермического потенциала.

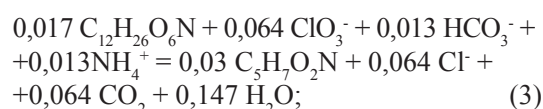
Примеры написания стехиометрических реакций показаны для трех веществ: хлоратов, броматов и иодатов. Возраст ила во всех случаях принят равным 2,5 сут.

Реакции с ионом хлората ClO_3^- :

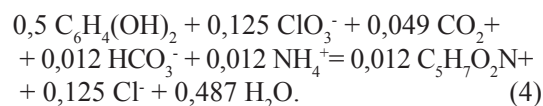
окисление муравьиной кислотой:



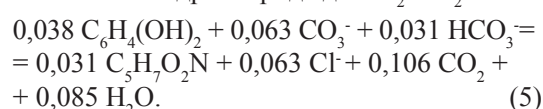
окисление бытового стока:



окисление гидрохинона до хиона:

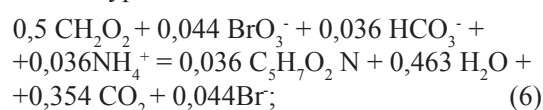


Окисление гидрохлорида до CO_2 и H_2O :

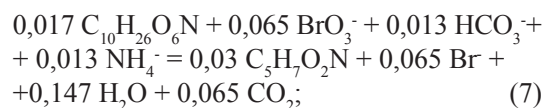


Реакции с ионом бромата BrO_3^-

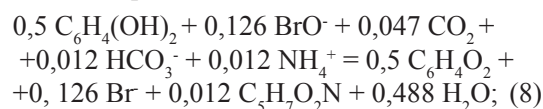
окисление муравьиной кислоты:



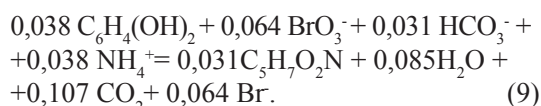
окисление бытового стока:



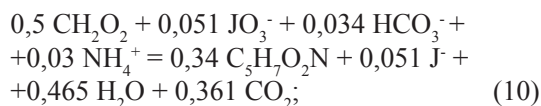
окисление гидрохинона до хиона:



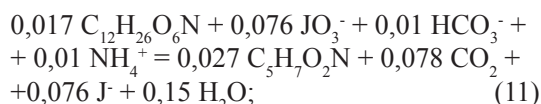
окисление гидрохинона до CO_2 и H_2O :



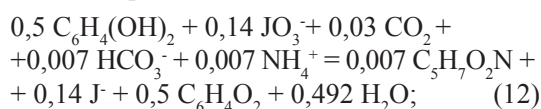
Реакции с ионом иодата JO_3^- :
окисление муравьиной кислоты:



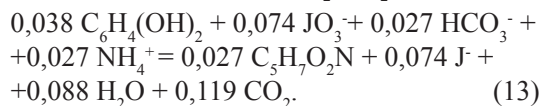
окисление бытового стока:



окисление гидрохинона до хинона:



окисление гидрохинона до CO_2 и H_2O :



Стандартная свободная энергия образования одного из продуктов реакции – клеточного вещества состава $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ неизвестна. Для сравнительных термодинамических расчетов стандартная свободная энергия образования $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ была принята авторами равной 168 кДж/моль на основании известной величины теплоты образования клеточного вещества, приведенной в работе Бэркхеда и Маккини в 1969 г.

На основании выполненных расчетов изобарных потенциалов химических реакций можно утверждать, что биохимическое разрушение кислородсодержащих анионов в анаэробных условиях принципиально возможно для более широкого круга веществ, чем это известно на сегодня из практики.

Выявлено, что не могут быть разложены биохимически соединения III группы – бораты и алюминаты. Подтверждена возможность биохимических процессов для элементов IV группы только для углерода – карбонатов, бикарбонатов, углекислого газа. Силикаты по отношению к биохимическим процессам инертны.

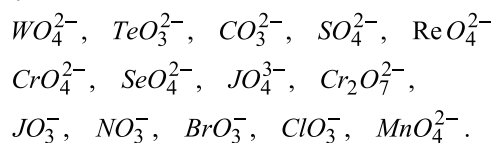
В V группе доступность анионов к биохимическим воздействиям шире. Кроме азота, видимо, относительно легко могут распадаться ванадаты.

Из рассмотренных соединений VI группы не доступны биовосстановлению молибдаты. Вольфраматы и теллулаты могут быть разложены

с легкоокисляемой муравьиной кислотой и не могут быть разложены с гидрохиноном. Наибольшую доступность к участию в процессах имеют кислород, затем селенаты, хроматы и сульфаты. Анионы VII группы могут быть биохимически восстановлены все без исключения, при этом наибольшая способность к восстановлению проявляется у солей марганца. Имеет значение длительность пребывания культуры ила в системе, особенно для трудно восстанавливаемых анионов. Хотя разница в энергетическом выходе реакции и невелика, большие возможности осуществить биохимическое восстановление имеются при большем возрасте ила.

В целом способность к биовосстановлению имеют кислородные анионы, расположенные в верхнем треугольнике, образованном условной линией раздела таблицы элементов, если провести эту линию от углерода к астатину. Не подтвердилось наше первоначальное представление о доступности к биоокислению органических доноров, электронов. Они расположились в следующем порядке по степени возрастания трудности к окислению: бытовая сточная вода, муравьиная кислота, гидрохинон (окисление до хинона).

С учетом термодинамических выходов реакций анионы можно расположить в следующем порядке по степени возрастания их способности биохимического разрушения в анаэробных условиях:



Наиболее выгодной в энергетическом отношении является реакция восстановления манганата и наименее энергоемки реакции восстановления сульфатов, углекислоты и вольфраматов.

Изучая зависимость энергетического выхода реакции от источника донора электронов можно сказать, что при любом акцепторе электронов энергетический эффект реакции выше при использовании муравьиной кислоты и ниже – при применении гидрохинона.

Полученные экспериментальные значения изобарного потенциала биохимических реакций свидетельствуют о связи величин f_c и f_s и возраста ила θ_c с энергетическим эффектом реакций. С увеличением возраста ила θ_c величина f_c , характеризующая часть донора электронов, идущих на энергетические преобразования в клетке, увеличивается. При этом возрастает и значение

Таблица 1

Энергетический выход реакций биовосстановления хлоратов, броматов, иодатов

Возраст	Донор электронов	Значения ΔG^0 , ккал/эл-эquiv для акцептора электронов		
		ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-
1	Муравьиная кислота	9,36	9,26	8,54
	Бытовая вода	13,12	12,99	11,88
	Гидрохинон (до хинона)	8,93	8,65	7,63
	Гидрохинон (до CO_2 и H_2O)	9,77	9,32	5,91
2,5	Муравьиная кислота	10,77	10,6	9,43
	Бытовая вода	14,23	14,01	12,6
	Гидрохинон (до хинона)	9,96	9,79	8,43
	Гидрохинон (до CO_2 и H_2O)	10,25	9,75	6,09
8	Муравьиная кислота	14,48	14,26	12,18
	Бытовая вода	17,52	17,09	14,85
	Гидрохинон (до хинона)	13,38	12,96	10,7
	Гидрохинон (до CO_2 и H_2O)	11,63	11,06	6,74

Таблица 2

Значения a_s в зависимости от источника углерода

Кислородный аннон	Муравьиная кислота		Бытовая вода		Гидрохинон (до CO_2 и H_2O)		Гидрохинон (до хинона)	
	1 эл-эquiv	1 г/г субстрата	1 эл-эquiv	1 г/г субстрата	1 эл-эquiv	1 г/г субстрата	1 эл-эquiv	1 г/г субстрата
Манганат	0,858	0,60	0,757	0,529	0,765	0,535	0,413	0,289
Хлорат	0,805	0,563	0,669	0,468	0,68	0,476	0,27	0,189
Бромат	0,80	0,56	0,664	0,464	0,674	0,471	0,261	0,182
Кислород	0,78	0,546	0,63	0,441	0,641	0,448	0,212	0,143
Нитрат	0,771	0,539	0,615	0,43	0,626	0,438	0,192	0,134
Иодат	0,758	0,53	0,594	0,415	0,607	0,438	0,166	0,116
Бихромат	0,706	0,494	0,512	0,358	0,526	0,368	0,067	0,047
Ванадат	0,643	0,45	0,415	0,29	0,43	0,301	—	—
Селенат	0,577	0,403	0,315	0,22	0,331	0,232	—	—
Хромат	0,519	0,363	0,23	0,161	0,246	0,172	—	—
Перренат	0,519	0,363	0,218	0,152	0,235	0,164	—	—
Сульфат	0,453	0,317	0,135	0,094	0,151	0,105	—	—
Карбонат	0,429	0,30	0,101	0,07	0,117	0,082	—	—

изобарного потенциала биохимических реакций ΔG^0 . Величина f_s , показывающая часть донора электронов, используемых на синтез, с увеличением возраста ила уменьшается, а следовательно, уменьшается и прирост клеточного вещества.

Большой теоретический и практический интерес представляют биохимические процессы с кислородными анионами VII группы элементов. Возможность биохимического разложения хлоратов в процессах со сточными водами бы-

Строительство

ла ранее экспериментально доказана только для самого хлора. Расчеты показали, что соли брома и йода также могут быть энергичными акцепторами электронов, лишь немного уступая солям хлора (табл. 1).

На основании результатов подсчетов можно определить ожидаемый максимальный суммарный выход клеток при биохимическом восстановлении кислородных анионов при использовании разных доноров электронов. В табл. 2 при-

ведены результаты прямого подсчета величины a_s на 1 эл-экв клеточного вещества по стехиометрическим реакциям, а также в пересчете на 1 г клеточного вещества, продуцируемого с 1 г использованного субстрата. Последняя величина подсчитывалась путем умножения a_s на переводной коэффициент $0,7 = 113/8 \cdot 20$. Установлено, что чем выше доступность аниона к биохимическому восстановлению, тем выше выход клеток, т. е. выше коэффициент синтеза.