

УДК 004.942:579.695

Э. Ф. Галеева, А. С. Скичко *

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* e-mail: olf_1@list.ru

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Работа посвящена математическому моделированию процесса микробиологической очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома с помощью бактерии *Bacillus thermoamylovorans*. Проведён анализ доступных кинетических кривых. Сформулированы основные положения разрабатываемой модели. Приведены уравнения математической модели и проведена её декомпозиция. Выполнено моделирование химического восстановления хромата, сопутствующее микробиологическому восстановлению.

Ключевые слова: очистка сточных вод, хроматы, хромвосстанавливающие микроорганизмы, математическое моделирование

Соединения шестивалентного хрома широко применяются в различных областях и попадают в окружающую среду со сточными водами металлургического, стекольного производства, лакокрасочных предприятий, текстильной, кожевенной промышленности, гальванических цехов, химических лабораторий, где они используются как моющее средство [1].

Соединения, содержащие хром в шестивалентной форме, относятся к канцерогенам I класса опасности. Проблема загрязнения окружающей среды хромом является проблемой мирового масштаба. Очистка сточных вод от хроматов является одной из основных задач в цикле переработки отходов предприятий.

Существующие в настоящее время химические и физико-химические способы очистки сточных вод от шестивалентного хрома довольно дороги и трудоёмки, но не всегда эффективны. Более простыми, дешёвыми, экологически безопасными и при этом достаточно эффективными являются микробиологические методы очистки воды, основанные на способности микроорганизмов восстанавливать высокотоксичный шестивалентный хром в его менее токсичные формы [2].

Одним из таких микроорганизмов является умеренно термофильная, факультативно анаэробная бактерия *Bacillus thermoamylovorans*, выделенная из муниципальных сточных вод города Москвы. В отличие от других хромвосстанавливающих микроорганизмов данная культура может восстанавливать Cr(VI) при достаточно высоких концентрациях в среде (до 150 мг/л) [3]. Поскольку начальная концентрация Cr(VI) влияет на рост и свойства биомассы, становится актуальной задача создания математической модели, способной описывать поведение культуры в различных условиях.

Разработка математической модели изучаемого процесса проводилась на основе экспериментальных исследований, описанных в [3], согласно результатам которых наиболее эффективное восстановление K_2CrO_4 культурой *Bacillus thermoamylovorans* наблюдалось при использовании L-арабинозы в качестве донора электронов. Увеличение начальной концентрации хромата приводило к увеличению лаг-фазы, снижению скорости роста и уменьшению конечного числа клеток. Также в работе показана способность самой питательной среды к незначительному химическому восстановлению хромата [3].

Анализ экспериментальных данных, представленных в [3], позволил сформулировать следующие основные положения и допущения разрабатываемой математической модели:

1) в изучаемой системе выделяются 3 изменяющихся во времени концентрации – биомассы, хромата и ключевого субстрата (L-арабинозы);

2) скорость роста биомассы определяется не только концентрацией ключевого субстрата в среде, но и наличием в ней хромата; заметный рост культуры должен начинаться только после практически полного восстановления хромата;

3) при концентрациях хромата выше критической (150 мг/л) метаболическая активность клеток полностью пассивируется и восстановления хромата не происходит;

4) ростовые свойства культуры под воздействием концентраций хромата, близких к критической, существенно ухудшаются; после же воздействия более низких концентраций хромата культура способна восстанавливаться за определённое время;

5) питательная среда обладает некоторой способностью к восстановлению хромата за счёт

химического окисления L-арабинозы, однако этот процесс существенно медленнее микробиологического восстановления хромата.

Данные положения могут быть математически выражены с помощью уравнений:

- уравнение изменения биомассы

$$\frac{dx}{dt} = \mu x, \quad (1)$$

- уравнение изменения концентрации ключевого субстрата (L-арабинозы)

$$\frac{ds}{dt} = -\mu x/Y - \gamma_s w_x, \quad (2)$$

- уравнение изменения концентрации хромата

$$\frac{dc}{dt} = -w_m - \gamma_c w_x, \quad (3)$$

- удельная скорость роста биомассы

$$\mu = \frac{\mu_m s}{k_s + s} k_c, \quad (4)$$

- параметр, характеризующий зависимость удельной скорости роста биомассы от концентрации хромата в среде

$$k_c = \begin{cases} (1 - c/c_{\max})^\alpha, & c \leq c_{\max} \\ 0, & c > c_{\max} \end{cases} \quad (5)$$

- уравнение, описывающее ухудшение ростовых свойств культуры под воздействием хромата и естественную регенерацию культуры

$$\frac{dk_s}{dt} = w_i - w_r, \quad (6)$$

- скорость ухудшения ростовых свойств культуры под воздействием хромата

$$w_i = k_i c^\beta, \quad (7)$$

- скорость восстановления ростовых свойств культуры в связи с её регенерацией

$$w_r = k_r (k_s - k_s^0). \quad (8)$$

При записи уравнений (1)–(8) использованы следующие обозначения:

x – биомасса (г/л);

s – концентрация ключевого субстрата (L-арабинозы) (г/л);

c – концентрация хромата (г/л);

c_{\max} – критическая концентрация хромата (г/л);

t – время (сут);

Y – выход биомассы по субстрату;

μ – удельная скорость роста биомассы (1/сут);

k_s – параметр, характеризующий сродство клеток к ключевому субстрату (г/л);

k_s^0 – значение k_s для культуры, на которую не сказывается ингибирующее воздействия хромата (г/л);

k_c – параметр, характеризующий зависимость удельной скорости роста биомассы от концентрации хромата в среде;

w_m – скорость микробиологического восстановления хромата (г/л/сут);

w_x – скорость химического восстановления хромата (г/л/сут);

γ_s, γ_c – массовые доли L-арабинозы и хромата в реакции химического восстановления хромата;
 w_i – скорость ухудшения ростовых свойств культуры под воздействием хромата (г/л/сут);
 w_r – скорость восстановления ростовых свойств культуры в связи с её регенерацией (г/л/сут);
 $\mu_m, k_i, k_r, \alpha, \beta$ – константы.

Отметим, что в приведённой системе уравнений отсутствуют расчётные выражения для w_m и w_x , однако для их записи требуется дополнительный анализ имеющихся экспериментальных данных.

В целях облегчения дальнейшего поиска кинетических констант математической модели была проведена её декомпозиция. В изучаемой системе были выделены 3 подсистемы.

1. Моделирование роста культуры *Bacillus thermoamylovorans* в отсутствие хромата. Модель данной подсистемы включает 3 уравнения (1), (2) и (4), $c = 0, k_c = 1, w_x = 0, k_s = k_s^0$. Она позволит определить значения трёх кинетических констант – Y, μ_m и k_s^0 .

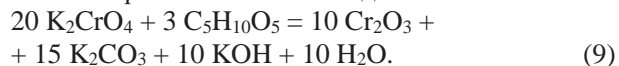
2. Моделирование химического восстановления хромата L-арабинозой. Модель данной подсистемы включает уравнения (2) и (3), $x = 0, w_m = 0$. Она позволит выявить выражение для расчёта w_x и определить значения входящих в него констант, а также рассчитать γ_s и γ_c .

3. Моделирование микробиологического восстановления хромата с учётом его химического восстановления. Модель данной подсистемы также включает уравнения (2) и (3). Возможность выделения данной подсистемы обусловлена тем, что культура практически не растёт, пока хромат в среде не будет полностью переработан. Это позволяет с некоторой погрешностью принять $\mu \approx 0$. Данная подсистема позволит выявить расчётное выражение для w_m и определить значения входящих в него констант.

После реализации моделей описанных выше подсистем задача моделирования роста культуры *Bacillus thermoamylovorans* при наличии хромата в среде упрощается за счёт найденных кинетических констант и выражений для w_m и w_x . Заключительный этап моделирования, по сути, является сборкой моделей отдельных подсистем с включением в неё уравнений (5)–(8) и поиском оставшихся констант за исключением c_{\max} , значение которой может быть определено непосредственно из экспериментальных данных.

Моделирование химического восстановления хромата L-арабинозой.

Уравнение реакции восстановления хромата калия L-арабинозой имеет вид:



В связи с тем, что в среде, предназначенной для культивирования *Bacillus thermoamylovorans*, содержание L-арабинозы будет избыточным для протекания реакции (9), можно считать, что скорость этой реакции практически не зависит от

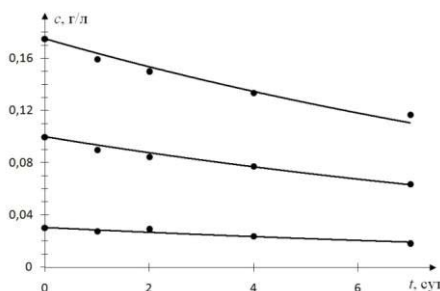
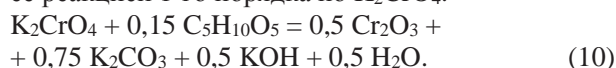


Рис. 1. Динамика концентрации хромата в процессе его химического восстановления L-арабинозой:
● – экспериментальные данные из [3], — – кривые, рассчитанные по модели

концентрации L-арабинозы. Это позволяет привести реакцию (9) к 1 молю K_2CrO_4 и считать её реакцией 1-го порядка по K_2CrO_4 :



Таким образом, выражение для скорости химического восстановления хромата можно записать в виде:

$$w_x = k_x c_s^{0,15}, \quad (11)$$

где k_x – константа скорости реакции (10).

Массовые доли K_2CrO_4 и $C_5H_{10}O_5$ в реакции (10) имеют значения:

$$\gamma_c \approx 0,9, \quad \gamma_s \approx 0,1. \quad (12)$$

Для численного решения уравнений (2) и (3) с учётом (11), (12), $x = 0$, $w_m = 0$ была использована явная разностная схема. В результате расчётов подобрано значение $k_x = 0,065$, минимизирующее критерий рассогласования по всем кинетическим кривым:

$$K_p = \sum_{i=1}^{15} \left(\frac{c_{\text{эксн}, i} - c_{\text{расч}, i}}{c_{\text{эксн}, i}} \right)^2. \quad (13)$$

Графики изменения концентрации хромата при его различных начальных концентрациях показаны на рисунке 1.

Галеева Эльвира Фанилевна, студентка 5 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Скичко Алексей Сергеевич, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Бессонова В. П., Иванченко О. Е. Хром в окружающей среде // Питання біоіндикації та екології. – Запоріжжя: ЗНУ, 2011. – Вип. 16, № 1. – С. 13–29.
2. Колесников В.П., Вильсон Е.В. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях. – Ростов-на-Дону: Юг, 2005. – 212 с.
3. Слободкина Г. Б., Бонч-Осмоловская Е. А., Слободкин А. И. Восстановление хромата, селенита, теллуриата и железа (III) умеренно термофильной бактерией *Bacillus thermoamylovorans* SKC1 // Микробиология. – 2007. – Том 76, № 5. – С. 602–607.

*Galeeva Elvira Fanilevna, Skichko Alexey Sergeevich **

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: olf_1@list.ru

DEVELOPMENT OF THE MATHEMATICAL MODEL OF HEXAVALENT CHROMIUM MICROBIOLOGICAL REDUCTION PROCESS

Abstract

The work deals with mathematical modeling of microbiological waste-water treatment in order to remove hexavalent chromium compounds by means of *Bacillus thermoamylovorans* bacterium. The analysis of available kinetic curves was carried out. The fundamentals of the developed model are stated. The equations of the mathematic model are given and the decomposition of the model is carried out. The modeling of the chromate chemical reduction, that accompanies microbiological reduction, is realized.

Key words: waste-water treatment, chromates, chromium reducing microorganism, mathematical modeling.