

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. Tadeusza Kościuszki

ROBERT GRZYWACZ

WŁAŚCIWOŚCI STACJONARNE
BIOREAKTORÓW BARBOTAŻOWYCH
TYPU AIRLIFT



SERIA INŻYNIERIA I TECHNOLOGIA CHEMICZNA

MONOGRAFIA 410



KRAKÓW 2012

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Jan Kazior

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW NAUKOWYCH

Józef Nizioł

REDAKTOR SERII Krzysztof Pielichowski

REDAKTOR NAUKOWY Bolesław Tabiś

RECENZENCI Grażyna Bartelmus, Bożenna Kawalec-Pietrenko

SEKRETARZ SEKCJI Marta Wlazło

OPRACOWANIE REDAKCYJNE Ilona Turowska


SKŁAD I ŁAMANIE Anna Pawlik

PROJEKT OKŁADKI Jadwiga Mączka

© Copyright by Politechnika Krakowska, Kraków 2012

© Copyright by Robert Grzywacz, Kraków 2012

ISSN 0860-097X

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; tel.: 12 628 37 25, fax: 12 628 37 60
e-mail: wydawnictwo@pk.edu.pl  www.wydawnictwo.pk.edu.pl
Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Druk i oprawę wykonano w Dziale Poligrafii Politechniki Krakowskiej.
Ark. wyd. 8,00. Podpisano do druku 01.09.2012 r.

Zam. 144/2012

Nakład 150 egz.

Cena zł 21,00 z VAT



SPIS TREŚCI

Ważniejsze oznaczenia.....	5
1. Wstęp	7
2. Charakterystyka hydrodynamiczna bioreaktorów airlift	9
2.1. Uwagi ogólne.....	9
2.2. Model hydrodynamiczny bioreaktora airlift	11
2.3. Własne badania nad hydrodynamiką	16
2.3.1. Stanowiska laboratoryjne bioreaktorów airlift	16
2.3.2. Badania stopnia zatrzymania gazu w strefach wznoszenia i opadania bioreaktora airlift.....	19
2.3.3. Badania znacznikowe bioreaktora airlift metodą bodziec–odpowieź	22
3. Kinetyka procesów mikrobiologicznych	31
3.1. Podział i charakterystyka modeli kinetycznych.....	31
3.2. Kinetyka biodegradacji fenolu.....	33
3.3. Badania doświadczalne procesu biodegradacji fenolu oraz wybór modelu kinetycznego	36
3.3.1. Metodyka pomiarów stężenia reagentów	38
3.3.2. Wybór modelu kinetyki biodegradacji fenolu.....	40
4. Modelowanie bioreaktorów airlift	45
4.1. Uwagi o modelach bioreaktorów airlift.....	45
4.2. Modele z dyspersją wzdłużną.....	49
4.2.1. Model pseudohomogeniczny jednosubstratowy	49
4.2.2. Modele heterogeniczne dwusubstratowe	54
4.3. Modele graniczne bioreaktorów airlift	61
4.3.1. Modele o przepływach tłokowych.....	62
4.3.2. Modele z idealnym mieszaniem cieczy	66
5. Algorytmy rozwiązywania oraz właściwości numeryczne modeli bioreaktorów airlift	71
6. Aproksymacje skończenie wymiarowe.....	79
6.1. Metoda kaskad zastępczych.....	81
6.2. Metoda różnic skończonych	83
6.3. Metoda kolokacji ortogonalnej	86

7. Analiza nieliniowa stanów stacjonarnych bioreaktora airlift.....	91
7.1. Analiza struktury stanów stacjonarnych dla reaktora pracującego w obszarze hydrodynamicznym A.....	92
7.2. Analiza struktury stanów stacjonarnych dla reaktora pracującego w obszarze hydrodynamicznym C.....	102
7.3. Podsumowanie.....	107
8. Badania doświadczalne procesu biodegradacji fenolu w reaktorze airlift.....	109
8.1. Opis stanowiska badawczego	109
8.2. Zastosowane techniki pomiarowe.....	110
8.3. Analiza doświadczenia biodegradacji fenolu.....	111
9. Podsumowanie i wnioski	115
9.1. Porównanie wyników doświadczalnych z wynikami symulacji komputerowych	115
9.2. Wpływ typu modelu matematycznego na wyniki obliczeń symulacyjnych	120
9.3. Wpływ typu kinetyki procesu mikrobiologicznego na charakterystykę stacjonarną bioreaktora.....	125
9.4. Analiza udziału strefy odgazowania	127
9.5. Analiza zjawiska niedotlenienia.....	128
9.6. Wnioski.....	129
Literatura.....	133
Streszczenia.....	141

WAŻNIEJSZE OZNACZENIA

ADM	– model z dyspersją wzdłużną
a_i	– i -ty współczynnik wielomianu kolokacyjnego
ak_{ci}	– objętościowy współczynnik wnikania tlenu w cieczy w i -tej strefie [1/s]
c_{ji}	– stężenie j -tego reagenta w i -tej strefie [kg/m ³]
C	– stężenie znacznika w metodzie znacznikowej [kmol/m ³]
CSTR	– model z idealnym mieszaniem w fazie ciekłej i przepływem tłokowym gazu
d_i	– średnica i -tej strefy reaktora [m]
D_{mi}	– współczynnik dyspersji w i -tej strefie [m ² /s]
$E(t)$	– funkcja odpowiedzi w metodzie znacznikowej
F_{Vi}	– natężenie przepływu w i -tej strefie [m ³ /h]
Fr_i	– liczba Frouda w i -tej strefie
g	– stała grawitacji [m ² /s]
h	– wysokość bieżąca [m]
H_i	– wysokość i -tej strefy [m]
K_S, K_P, K_T	– parametry równań kinetycznych
K_r	– stała równowagi fazowej gaz-ciecz dla powietrza [m ³ _{ciecz} /m ³ _{gaz}]
k_{fi}	– współczynnik oporu przepływu w i -tej strefie
M_p, M	– liczba reaktorów w kaskadzie zastępczej w i -tej strefie, liczba węzłów w metodzie różnic skończonych, liczba wewnętrznych punktów kolokacyjnych
m_k	– k -ty moment funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa
OD	– absorbancja
Pe_i	– liczba Pecleta w i -tej strefie
PFM	– model z przepływem tłokowym
Re_i	– liczba Reynoldsa cieczy w i -tej strefie
r_j	– szybkość procesu mikrobiologicznego odniesiona do składnika j [kg/m ³ s]
S_i	– pole przekroju i -tej strefy [m ²]
SR	– liczba sztywności
t	– czas [s, h]
u_i	– prędkość przepływu w i -tej strefie [m/s]
u_0	– prędkość pozorna (liczona na przekrój strefy I) [m/s]

V, V_i	– objętość całkowita i objętość i -tej strefy [m^3]
w_{Bj}	– współczynnik wydajności biomasy względem j -tego reagenta
x	– wektor stanu lub wektor wielkości jednoznacznie związanych z wektorem stanu
z	– bezwymiarowa współrzędna długości reaktora

Symbole greckie

α_i	– stopień przemiany substratu węglowego w i -tej strefie
β_i	– bezwymiarowe stężenie biomasy w i -tej strefie
γ_i	– bezwymiarowe stężenie tlenu w cieczy w i -tej strefie
δ_i	– bezwymiarowe stężenie tlenu w gazie w i -tej strefie
Δz	– długość przedziałów w metodzie różnic skończonych
ε_i	– stopień zatrzymania gazu w i -tej strefie
ζ_i	– współczynnik podziału objętości dla i -tej strefy
η	– lepkość dynamiczna [kg/ms]
λ	– przewodnictwo elektrolityczne [mS/cm]
λ	– wektor parametrów
μ, μ_{\max}	– właściwa i maksymalna właściwa szybkość wzrostu [$1/\text{s}$]
μ_i	– i -ta wartość własna
μ	– pierwszy moment funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa
ξ	– współczynnik recyklu
ρ	– gęstość [kg/m^3]
σ	– napięcie powierzchniowe cieczy [N/m]
σ^2	– drugi moment funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa
τ, τ_i	– całkowity i strefowy średni czas przebywania [h]
u	– prędkość poślizgu pęcherzy gazowych [m/s]

Indeksy

I, II, III, IV	– dotyczy strefy o danym numerze
0	– dotyczy warunków po węźle mieszania
A	– dotyczy substratu węglowego
A, B, C	– dotyczy obszaru hydrodynamicznego
B	– dotyczy biomasy
c	– dotyczy cieczy
g	– dotyczy gazu
f	– dotyczy warunków w strumieniu zasilającym
T	– dotyczy tlenu

1. WSTĘP

Reaktory airlift znane są w inżynierii chemicznej i procesowej od roku 1958, kiedy to Lamont [53] zaproponował, aby do wnętrza zbiornika służącego do flotacji rudy złota wprowadzić rurę z wewnętrznym napowietrzaniem i w ten sposób zintensyfikować proces mieszania złoża flotacyjnego powietrzem. Modyfikacja ta okazała się bardzo skuteczna. Przez następne 10 lat usprawniano zaproponowaną konstrukcję, stosując ją pod nazwą Pachuca Tank w wielu zakładach flotacji rudy [67].

Gwałtowny rozwój biotechnologii przemysłowej, który nastąpił w latach sześćdziesiątych XX wieku, zaowocował poszukiwaniem nowych typów aparatów, w których możliwe byłoby wydajne prowadzenie bioprocessów. Powstające konstrukcje reaktorów musiały spełnić kilka wymogów. Ponieważ wiele bioprocessów przemysłowych jest procesami aerobowymi, kluczowym stało się takie skonstruowanie bioreaktora, aby zapewnić maksymalnie dobre natlenienie środowiska reakcji. Kolejny wymóg, który musiał spełniać bioreaktor, związany był z możliwością zapewnienia dostatecznie długiego czasu trwania procesu. Warunków takich nie spełniały klasyczne kolumnowe reaktory barbotażowe używane do procesów gaz–ciecz. Następnym postulatem była możliwość zapewnienia dobrego wymieszania środowiska reakcji. Stosowanie klasycznych mieszadeł mechanicznych powodowało niszczenie delikatnych struktur mikroorganizmów, poszukiwano więc innych możliwości mieszania środowiska procesu. Jak pisze Chisti [13], okresem pierwszych zastosowań reaktorów airlift w procesach biotechnologicznych były późne lata siedemdziesiąte XX wieku.

Reaktor ten spełnia większość wymagań koniecznych do prawidłowego prowadzenia procesów aerobowych [67]. Cechuje się możliwością zapewnienia długiego czasu przebywania cieczy z zachowaniem zwartej konstrukcji. Zaletą jest możliwość intensywnego mieszania środowiska reakcji przy braku mieszadeł mechanicznych. Mieszanie środowiska odbywa się za pomocą powietrza, co równocześnie zapewnia dobre warunki natlenienia. Dodatkową zaletą braku mieszadeł mechanicznych jest wyeliminowanie źródeł zakażeń środowiska procesu mikrobiologicznego. Zalety bioreaktora airlift zostały docenione i znalazł on szerokie zastosowanie jako jeden z typów aparatów używanych obecnie do prowadzenia bioprocessów aerobowych [46, 63].

Od połowy lat siedemdziesiątych zaczęły pojawiać się publikacje opisujące badania hydrodynamiki [9, 17, 18, 23, 29, 58, 65, 66, 86, 89, 102, 103], wymiany masy [47, 80, 85, 96] i ciepła [48, 71] w reaktorach airlift. Ukazały się także publikacje,

w których przedstawiono modele matematyczne tych aparatów [2, 10, 31, 54, 59, 68, 69, 78]. Jednak do dnia dzisiejszego wiele zagadnień związanych z teorią i właściwościami bioreaktorów airlift nie zostało do końca rozwiązanych. Należy do nich klasa zagadnień dotyczących właściwości nieliniowych bioreaktorów airlift.

Kierując się tymi przesłankami, przygotowano program badawczy mający na celu poszerzenie wiedzy o właściwościach bioreaktorów airlift. Monografia jest kompleksowym opracowaniem, obejmującym następujące wątki tematyczne:

- hydrodynamika aparatu airlift z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną,
- modelowanie matematyczne mikrobiologicznego procesu aerobowego w bioreaktorze airlift,
- analiza nieliniowa stanów stacjonarnych bioreaktora,
- badania empiryczne biodegradacji aerobowej węglowego związku toksycznego w aparacie airlift.

W części monografii poświęconej badaniom hydrodynamiki bioreaktorów airlift zaproponowano model matematyczny, na podstawie którego można wyznaczyć obszary pracy bioreaktora, granice tych obszarów oraz obliczyć prędkości gazu i cieczy oraz stopnie zatrzymania gazu w obydwu strefach. Model ten jest łatwy w implementacji numerycznej i można go zintegrować z algorytmami służącymi do symulacji aerobowych procesów mikrobiologicznych. Zaproponowany model został zweryfikowany empirycznie z użyciem aparatów airlift w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej.

Znaczna część programu badawczego dotyczy modelowania matematycznego procesów mikrobiologicznych w bioreaktorach airlift. Tematyka ta stanowi jednocześnie istotną część monografii. Dokonano systematycznego podejścia do takiego modelowania, przyjmując za podstawę systematyki zarówno model kinetyczny procesu, strukturę strumieni fazy ciekłej i gazowej, jak i hydrodynamiczny obszar pracy bioreaktora. Przedstawiona systematyka modeli może być użyta do ich klasyfikacji i oceny stosowalności.

Na podstawie wprowadzonej systematyki modeli matematycznych bioreaktorów airlift dokonano analizy nieliniowej ich stanów stacjonarnych. Reaktory mikrobiologiczne są obiektami nieliniowymi. Jest to przyczyna złożoności ich charakterystyki stacjonarnej i dynamicznej. Tematyka ta w odniesieniu do bioreaktorów airlift jest daleka od rozwiązania. Jej podjęcie wydaje się zatem w pełni uzasadnione.

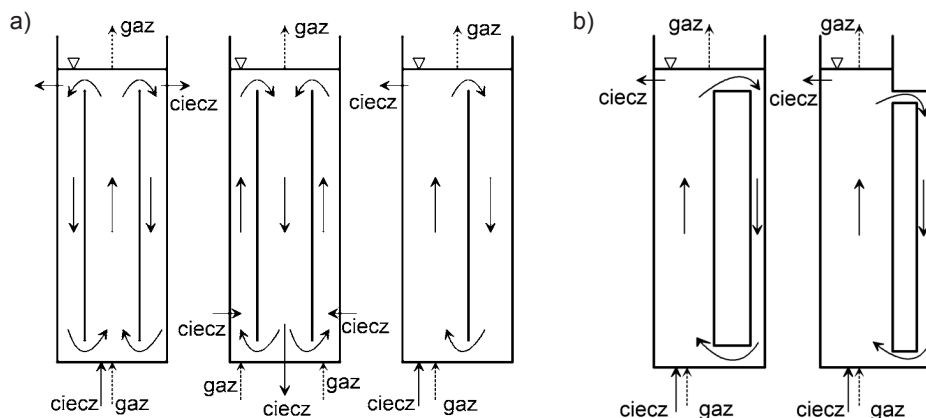
Zaprojektowano i wybudowano laboratoryjny bioreaktor airlift oraz wykonano badania eksperymentalne biodegradacji fenolu jako wybranego procesu modelowego. Wyniki tych doświadczeń posłużyły do porównania z wynikami symulacji komputerowych.

2. CHARAKTERYSTYKA HYDRODYNAMICZNA BIOREAKTORÓW AIRLIFT

2.1. UWAGI OGÓLNE

Charakterystyczna konstrukcja reaktorów airlift oraz obecność w procesie co najmniej dwóch faz powodują występowanie w tych aparatach złożonych zjawisk hydrodynamicznych. Aby sformułować model matematyczny bioreaktora, konieczna jest znajomość tych zjawisk w celu określenia struktury strumieni mediów wewnątrz obiektu.

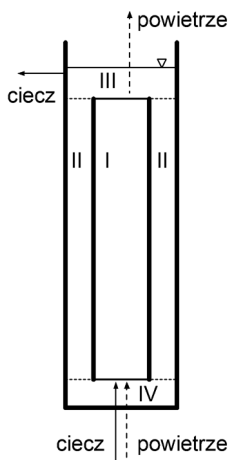
Ze względu na konstrukcję reaktor airlift jest modyfikacją kolumnowego aparatu barbotażowego, w którym wymuszono cyrkulację mediów. Możliwe są dwie główne realizacje konstrukcyjne reaktorów airlift. Są to aparaty z tzw. cyrkulacją wewnętrzną oraz z cyrkulacją zewnętrzną mediów. Schematycznie, obydwie konstrukcje oraz ich wersje przedstawiono na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Przykłady rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów airlift: a) z wewnętrzną cyrkulacją cieczy, b) z zewnętrzną cyrkulacją cieczy

W obydwóch wersjach konstrukcyjnych można wyróżnić cztery strefy hydrodynamiczne w bioreaktorze. Strefa I (*riser*), w której mieszanina gazowo-ciekła wznosi się do górnej części aparatu, strefa II (*downcomer*), w której częściowo bądź całkowicie odgazowana mieszanina opada w dół reaktora. Kolejne dwie strefy to: strefa III zwana strefą odgazowania, w której następuje całkowite bądź częściowe

odgazowanie mieszaniny gazowo-ciekłej oraz strefa przydenna (IV). Sformułowanie adekwatnego modelu matematycznego bioreaktora airlift wymaga określenia, w jaki sposób poszczególne fazy płyną przez wyszczególnione strefy. W niniejszej pracy główną uwagę skupiono na bioreaktorach airlift z wewnętrzną cyrkulacją cieczy. Jednak wiele przedstawionych poniżej rozważań i wzorów znajduje zastosowanie dla obydwóch typów konstrukcji. Schemat ideowy struktury przepływu mediów w reaktorze z wewnętrzną cyrkulacją został przedstawiony na rys. 2.2.



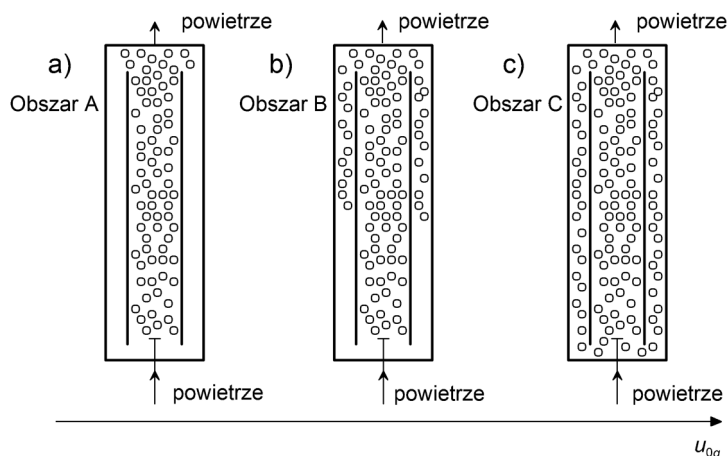
Rys. 2.2. Strefy hydrodynamiczne reaktora airlift: I – strefa wznoszenia, II – strefa opadania, III – strefa odgazowania, IV – strefa przydenna

Na charakter pracy oraz strukturę przepływu fazy ciekłej i gazowej, oprócz warunkowań wynikających z konstrukcji bioreaktora, decydujący wpływ ma natężenie zasilania podawanych mediów. Można wyróżnić trzy obszary hydrodynamiczne, w których pracuje reaktor. Schematycznie obszary te zostały pokazane na rys. 2.3.

1. Przy małych natężeniach gazu podawanego do aparatu, cyrkulacja cieczy między strefą wznoszącą (*riser*) i opadającą (*downcomer*) jest niewielka. Prędkość cieczy w pierścieniowej strefie opadającej jest mniejsza od prędkości poślizgu pęcherzy gazowych. Oznacza to, iż faza gazowa jest obecna tylko w strefie wznoszącej (rys. 2.3a). Zwiększanie prędkości przepływu gazu powoduje wzrost stopnia zatrzymania gazu w strefie wznoszącej przy zerowej jego wartości w strefie opadającej. Ten obszar hydrodynamiczny został oznaczony literą „A” i nazwany obszarem całkowitego odgazowania.
2. Wraz ze wzrostem prędkości podawanego gazu rośnie intensywność cyrkulacji cieczy w strefie opadającej i osiąga w pewnym momencie wartość prędkości poślizgu pęcherzy gazowych. Jest to granica między pierwszym i drugim obszarem hydrodynamicznym pracy aparatu. Dalszy wzrost prędkości gazu będzie powo-

dować stopniowe wypełnianie strefy opadającej pęcherzami gazowymi, ale bez zmiany prędkości cyrkulującej cieczy, bowiem różnica między stopniami zatrzymania gazu w strefie wznoszącej i opadającej pozostaje stała. Prędkość przepływu gazu w strefie opadającej nadal wynosi zero (rys. 2.3b). Opisany stan pracy nazywamy obszarem przejściowym i oznaczamy literą „B”.

3. Zwiększając w dalszym ciągu prędkość gazu, osiągnie się taką jego wartość, przy której prędkość przepływu cieczy w strefie opadającej przekroczy prędkość poślizgu pęcherzy gazowych. Wtedy faza gazowa zaczyna cyrkulować między strefą wznoszącą i opadającą (rys. 2.3c). Podczas wzrostu prędkości gazu w tym obszarze pracy następuje zwiększenie zarówno stopnia zatrzymania gazu w obu strefach, jak i prędkości cyrkulacji cieczy. Prędkość gazu w strefie opadającej jest większa od zera i ma ten sam zwrot co ciecz. Jest to obszar cyrkulacji gazu oznaczany literą „C”.



Rys. 2.3. Obszary hydrodynamiczne pracy bioreaktora airlift: a) Obszar A – całkowite odgazowanie, b) Obszar B – przejściowy, c) Obszar C – cyrkulacja fazy gazowej. Na osi zaznaczono kierunek wzrostu natężenia przepływu gazu podawanego do reaktora

2.2. MODEL HYDRODYNAMICZNY BIOREAKTORA AIRLIFT

Znane są trzy metody wyznaczenia parametrów hydrodynamicznych reaktora airlift. Są to: metoda bilansu pędu, która w swojej pierwotnej postaci opisana została w pracach [13, 19, 26, 37, 41, 100], metoda bilansu energii izotermicznej ekspansji gazu [1, 64, 112] oraz metoda *drift-flux* opisana w pracach [15, 25, 101, 115]. W niniejszej monografii zastosowano pierwszą z wymienionych metod. Metodę

uzupełniono o elementy umożliwiające wyznaczenie wartości parametrów hydrodynamicznych we wszystkich opisanych poprzednio hydrodynamicznych obszarach pracy oraz o wzory służące do wyznaczania granic pomiędzy tymi obszarami [34, 35]. Zaletą zastosowanego modelu hydrodynamicznego jest stosunkowo łatwa jego aplikacja do obliczeń symulacyjnych pracy bioreaktora airlift.

Aby równaniami modelu objąć wszystkie trzy obszary hydrodynamiczne ze względu na zachowanie się fazy gazowej, należy uwzględnić i ilościowo opisać wymienione uprzednio zjawiska, charakterystyczne dla poszczególnych obszarów pracy aparatu.

1. Obszar A (por. rys. 2.3a):

Zgodnie z wcześniej podaną charakterystyką w obszarze tym $\varepsilon_{gII} = 0$ oraz $u_{cII} < v$, gdzie v jest prędkością poślizgu pęcherzy gazowych. Bilans gazu i cieczy w aparacie można ująć za pomocą równań:

$$S_I \varepsilon_I (u_{cl} + v) = S_I u_{0g} \quad (2.1a)$$

$$S_I (1 - \varepsilon_I) \cdot u_{cl} = S_I u_{0c} + S_{II} u_{cII}, \quad (2.1b)$$

gdzie $u_{0g} = \frac{F_V^g}{S_I}$ oraz $u_{0c} = \frac{F_V^c}{S_I}$.

Jednym z równań składających się na model hydrodynamiczny reaktorów airlift jest wyrażenie przyrównujące siłę wyporu cieczy spowodowaną różnicą gęstości środowiska w strefach I i II, tzn. Δp_{gr} , z wypadkową siłą oporów hydrodynamicznych związanych z ruchem cieczy Δp_f . Takie ujęcie było zastosowane m.in. w opracowaniach [37, 100]. Analogiczne rozumowanie wykorzystano poniżej do opisu wszystkich trzech obszarów hydrodynamicznych. Dla pierwszego z nich mamy:

$$gH_I \varepsilon_I = 0,5 \left[(k_{fI} + k_{fIII}) u_{cl}^2 + (k_{fII} + k_{fIV}) u_{cII}^2 \right] \quad (2.1c)$$

2. Obszar B:

W obszarze tym $u_{cII} = v$. Po wprowadzeniu oznaczenia $\varepsilon_I - \varepsilon_{II} = \varepsilon^* = \text{const}$, równania bilansowe opisujące takie warunki pracy reaktora przyjmą postać:

$$S_I \varepsilon_I (u_{cl} + v) = S_I u_0 \quad (2.2a)$$

$$S_I (1 - \varepsilon_I) \cdot u_{cl} = S_I u_{0c} + S_{II} (1 - \varepsilon_{II}) \cdot v \quad (2.2b)$$

$$gH_I \varepsilon^* = 0,5 \left[(k_{fI} + k_{fIII}) \cdot u_{cl}^2 + (k_{fII} + k_{fIV}) \cdot v^2 \right] \quad (2.2c)$$

3. Obszar C:

Przy dostatecznie dużym natężeniu zasilania gazem $u_{cII} > v$, a zatem $u_{gII} = u_{cII} - v$. Mamy wtedy (por. rys. 2.3c):

$$S_I \varepsilon_I (u_{cl} + v) = S_I u_{0g} + S_{II} \varepsilon_{II} (u_{cII} - v) \quad (2.3a)$$

$$S_I (1 - \varepsilon_I) \cdot u_{cl} = S_I u_{0c} + S_{II} (1 - \varepsilon_{II}) \cdot u_{cII} \quad (2.3b)$$

$$gH_I (\varepsilon_I - \varepsilon_{II}) = 0,5 \left[(k_{fI} + k_{fIII}) \cdot u_{cl}^2 + (k_{fII} + k_{fIV}) \cdot u_{cII}^2 \right] \quad (2.3c)$$

Jeżeli prędkości przepływu cieczy w strefach I i II (rys. 2.2) powiąże się ze sobą równaniem ciągłości, to wtedy wszystkie trzy układy równań, tj. (2.1), (2.2) i (2.3), dadzą się sprowadzić do układów dwóch równań względem dwóch niewiadomych, tzn. ε_I oraz u_{cl} . Zestawiono je poniżej.

1. Obszar A:

$$\varepsilon_I (u_{cl} + v) - u_{0g} = 0 \quad (2.4a)$$

$$gH_I \varepsilon_I - 0,5 \left[(k_{fI} + k_{fIII}) \cdot u_{cl}^2 + (k_{fII} + k_{fIV}) \cdot u_{cII}^2 \right] = 0, \quad (2.4b)$$

$$\text{gdzie } u_{cII} = \frac{S_I}{S_{II}} \left[(1 - \varepsilon_I) \cdot u_{cl} - u_{0c} \right].$$

2. Obszar B:

$$\varepsilon_I (u_{cl} + v) - u_{0g} = 0 \quad (2.5a)$$

$$gH_I \varepsilon^* - 0,5 \left[(k_{fI} + k_{fIII}) \cdot u_{cl}^2 + (k_{fII} + k_{fIV}) \cdot u_{cII}^2 \right] = 0, \quad (2.5b)$$

$$\text{gdzie } u_{cII} = \frac{S_I}{S_{II}} \left(\frac{1 - \varepsilon_I}{1 - \varepsilon_I + \varepsilon^*} u_{cl} - \frac{1}{1 - \varepsilon_I + \varepsilon^*} u_{0c} \right).$$

3. Obszar C:

$$\varepsilon_I (u_{cl} + v) - \frac{S_{II}}{S_I} \varepsilon_{II} (u_{cII} - v) - u_{0g} = 0 \quad (2.6a)$$

$$gH_I (\varepsilon_I - \varepsilon_{II}) - 0,5 \left[(k_{fI} + k_{fIII}) \cdot u_{cl}^2 + (k_{fII} + k_{fIV}) \cdot u_{cII}^2 \right] = 0, \quad (2.6b)$$

$$\text{gdzie } u_{cII} = \frac{S_I}{S_{II}} \left(\frac{1 - \varepsilon_I}{1 - \varepsilon_{II}} u_{cl} - \frac{u_{0c}}{1 - \varepsilon_{II}} \right).$$

Wyrażenie określające prędkość poślizgu pęcherzy gazowych v można znaleźć m.in. w pracy [37], mianowicie:

$$v = 1,53 \left(\frac{g \sigma (\rho_c - \rho_g)}{\rho_c^2} \right)^{0,25} \quad (2.7)$$

Występujące w równaniach współczynniki oporu przepływu można wyznaczyć ze wzorów (2.8):

$$k_{fI} = \frac{0,3164}{\text{Re}_{ci}^{0,25}} \frac{H_I}{d_I}; \quad k_{fII} = \frac{0,3164}{\text{Re}_{cII}^{0,25}} \frac{H_{II}}{d_h}; \quad k_{fIV} = 11 \left(\frac{S_{II}}{S_b} \right)^{0,79}; \quad \text{Re} = \frac{u_{ci} \cdot d_i \cdot \rho_c}{\eta_c} \quad (2.8)$$

gdzie $d_h = d_{II} - d_r$, a d_r jest średnicą strefy wznoszenia powiększoną o grubość ścianki, czyli $d_r = d_I + 2g_r$. Symbolem S_b oznaczono pole przekroju pomiędzy strefą opadania a strefą wznoszenia, liczone według wzoru $S_b = \pi \cdot d_r \cdot H_{IV}$. Dla strefy III przyjęto $k_{fIII} \approx 0$. Re jest liczbą Reynoldsa liczoną wg wzoru $\text{Re}_{ci} = u_{ci} \cdot d_i \cdot \rho_c / \eta_c$.

Pozostaje określenie wielkości ε_{II} dla obszaru hydrodynamicznego C. Wielkość tę wyznacza się z zależności empirycznej $\varepsilon_{II} = f(\varepsilon_I)$. Jedną z możliwych korelacji jest wyrażenie $\varepsilon_{II} = a \cdot \varepsilon_I - b$. W pracy [13] przyjęto $a = 0,8$ i $b = 0,0$.

Następnie należy wyznaczyć wartości natężeń przepływu gazu odpowiadające granicom pomiędzy poszczególnymi obszarami hydrodynamicznymi. W tym celu rozwiązuje się dwa układy równań. Pierwszy dla wyznaczenia granicy pomiędzy obszarami A i B. Jest to układ trzech równań nieliniowych składający się z wyrażen (2.4) i równania $u_{cII} - v = 0$. Wartość natężenia przepływu gazu dla drugiej granicy, tj. pomiędzy obszarami B i C, wyznacza się również z rozwiązania układu trzech równań, tym razem złożonego z wyrażen (2.6) i równania $u_{cII} - v = 0$.

Na podstawie przedstawionych powyżej rozważań sformułowano następujący algorytm wyznaczania wartości wielkości hydrodynamicznych reaktora airlift:

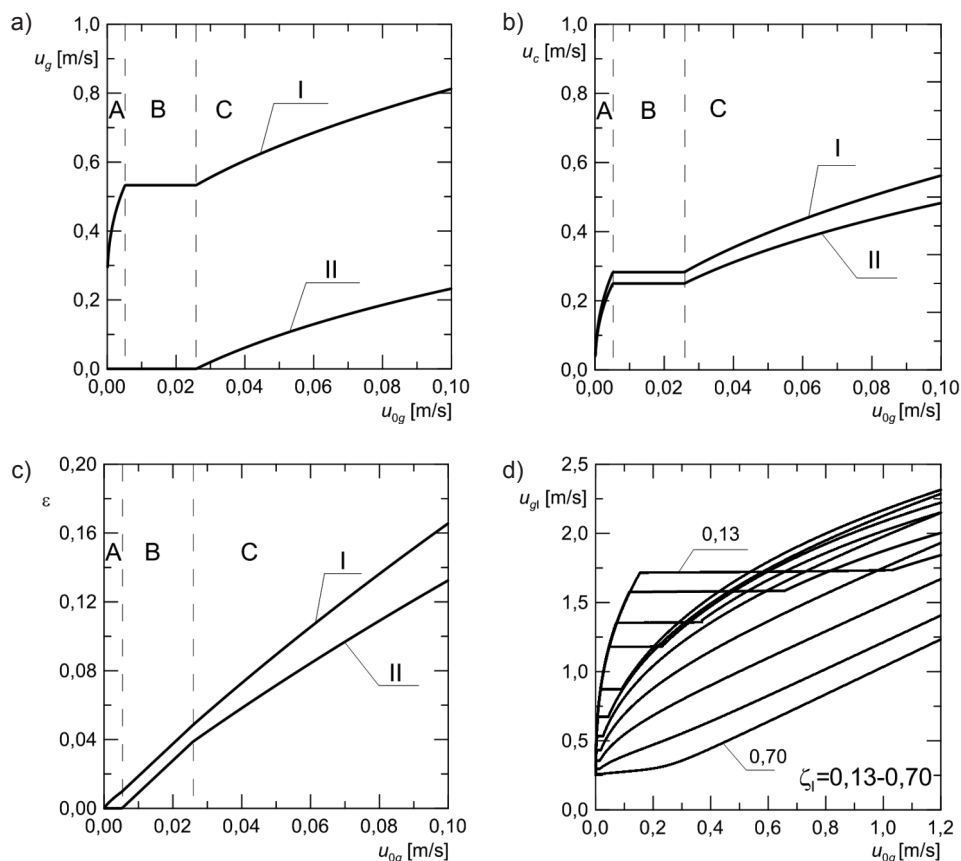
1. Przyjąć wartości u_{0g} i u_{0c} oraz wartości parametrów fizykochemicznych i procesowych.
2. Obliczyć współczynniki liczbowe w równaniach opisujących hydrodynamikę.
3. Wyznaczyć granice pomiędzy obszarami hydrodynamicznymi.
4. Wybrać obszar odpowiadający przyjętym wartościom u_{0g} i u_{0c} i dokonać obliczeń wartości wielkości hydrodynamicznych w tym obszarze.

Obliczenia można przeprowadzić w wybranym przedziale natężeń przepływu mediów, uzyskując wykresy wartości parametrów hydrodynamicznych w zależności od u_{0g} i u_{0c} .

Poniżej, na rys. 2.4a-c, przedstawiono typowe wykresy wielkości hydrodynamicznych wyznaczonych za pomocą przedstawionego powyżej modelu hydrodynamicznego, tj.: u_{gI} , u_{gII} , u_{cI} , u_{cII} , ε_I i ε_{II} w zależności od u_{0g} . Obliczeń dokonano dla układu woda-powietrze, dla bioreaktora, którego wymiary przedstawiono w tabeli 2.2. Natomiast na rys. 2.4d przedstawiono wykres obrazujący wpływ stosunku objętości strefy wznoszenia do objętości całego reaktora. Stosunek ten, oznaczony współczynnikiem ζ_I , wyznaczono z wyrażenia $\zeta_I = V_I/V$.

Zmniejszenie objętości strefy I powoduje przesunięcie granicy zasięgu obszarów hydrodynamicznych A i B w kierunku większych prędkości pozornych gazu.

Zatem obszar hydrodynamiczny A pracy bioreaktora możliwy jest do uzyskania dla szerszego zakresu pozornych prędkości gazu przy niskich wartościach współczynnika ζ_l . Natomiast, gdy bioreaktor ma pracować w obszarze hydrodynamicznym C, sprzyjają temu wyższe wartości tego współczynnika.



Rys. 2.4. Podstawowe wielkości hydrodynamiczne aparatu airlift jako funkcja prędkości gazu u_{0g} : a) u_g – prędkość gazu w strefach I i II, b) u_c – prędkość cieczy w strefach I i II, c) ε – zatrzymanie gazu w strefach I i II; d) wykres $u_{gl} = f(u_{0g})$ dla różnych wartości stosunku objętości ζ_l . Linia --- zaznaczono granicę pomiędzy obszarami hydrodynamicznymi

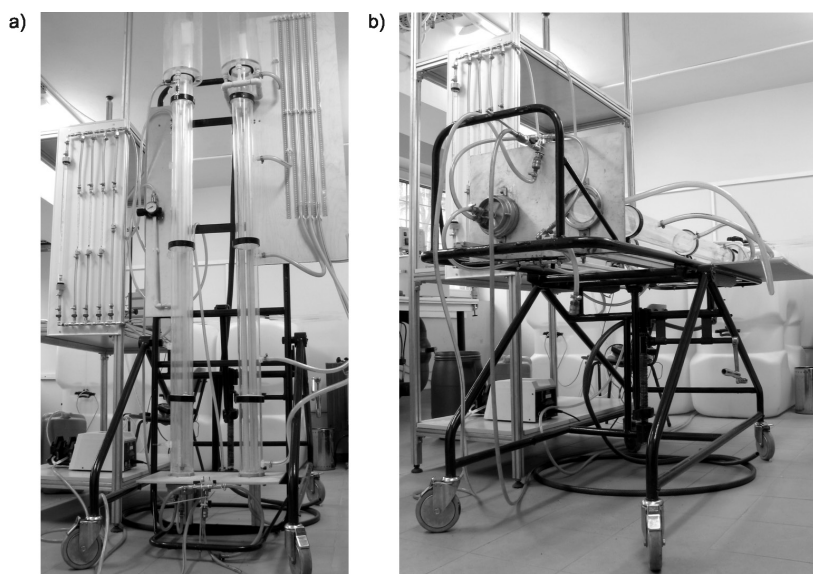
Przeprowadzone obliczenia symulacyjne dla wartości natężeń przepływu cieczy spotykanych w procesach biodegradacji wykazały niewielki wpływ u_{0c} na cechy hydrodynamiczne bioreaktora airlift.

2.3. WŁASNE BADANIA NAD HYDRODYNAMIKĄ

2.3.1. STANOWISKA LABORATORYJNE BIOREAKTORÓW AIRLIFT

W celu przeprowadzenia weryfikacji zaproponowanego modelu hydrodynamiki bioreaktora airlift zaprojektowano i wybudowano dwa stanowiska laboratoryjne.

Stanowisko nr 1 składa się z dwóch bliźniaczych reaktorów wykonanych z rur akrylowych. Jeden z nich został przeznaczony do badań hydrodynamicznych, a drugi do badań procesowych z udziałem mikroorganizmów. W wybudowanych bioreaktorach airlift można prowadzić badania hydrodynamiki z zastosowaniem różnych średnic rur cyrkulacyjnych (d_r) oraz różnych rodzajów dystrybutorów. Zdjęcia stanowiska przedstawiono na fot. 2.5, natomiast wymiary poszczególnych elementów zostały przedstawione w tabeli 2.1.



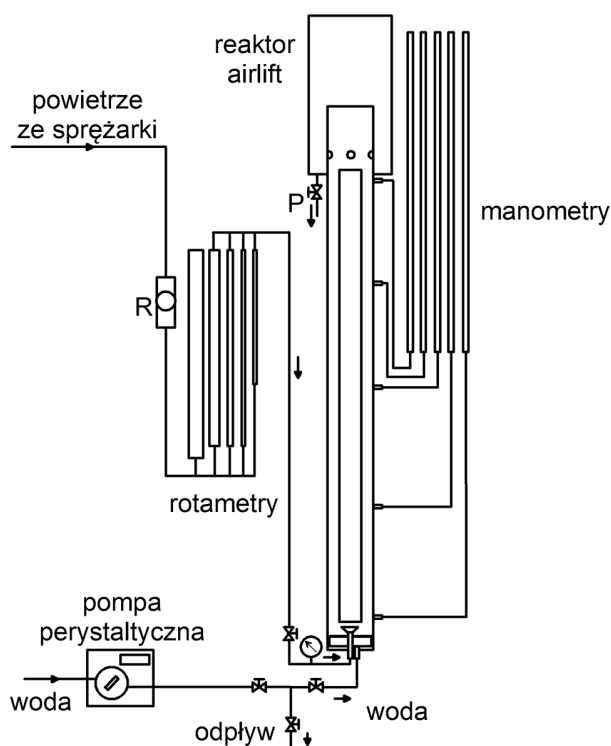
Fot. 2.5. Stanowisko laboratoryjne reaktorów airlift nr 1. Reaktory w pozycji pionowej (a) i poziomej (b)

Tabela 2.1

Wymiary reaktora i stosowanych rur cyrkulacyjnych na stanowisku nr 1

	Reaktor	Rura cyrkulacyjna				
		1	2	3	4	5
Wysokość [m]	1,74	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68
Średnica wewnętrzna [m]	0,08	0,064	0,054	0,044	0,034	0,024
Średnica zewnętrzna [m]	0,09	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03

Do badań hydrodynamiki bioreaktor zasilany był wodą ze zbiornika zewnętrznego za pomocą pompy perystaltycznej. Powietrze tłoczono kompresorem poprzez reduktor i węzeł pomiarowy złożony z pięciu równolegle połączonych rotametrów gazowych. Ponieważ w reaktorze nr 1 wykonywano badania stopnia zatrzymania gazu metodą manometryczną, został on wyposażony w układ manometrów mierzących spadki ciśnienia na różnych poziomach kolumny reaktora. Zastosowano dystrybutor z warstw siatki miedzianej o wielkości oczek 0,315 mm. Schemat stanowiska laboratoryjnego przedstawiono na rys. 2.6.



Rys. 2.6. Schemat stanowiska laboratoryjnego reaktora airlift nr 1 do badań hydrodynamicznych:
R – reduktor, P – przelew

Na stanowisku nr 1 wykonywano badania stopnia zatrzymania gazu w I i II strefie reaktora dla obszarów hydrodynamicznych A, B i C.

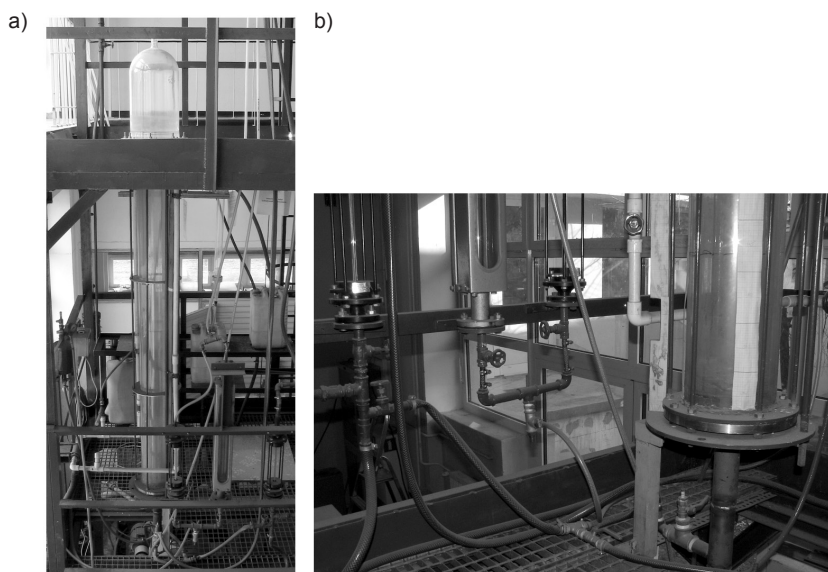
Stanowisko nr 2 składa się z reaktora w skali ćwierćtechnicznej wykonanego z rur szklanych, zamontowanego na przemysłowej, metalowej konstrukcji nośnej. Jego wymiary zamieszczono w tabeli 2.2.

Tabela 2.2

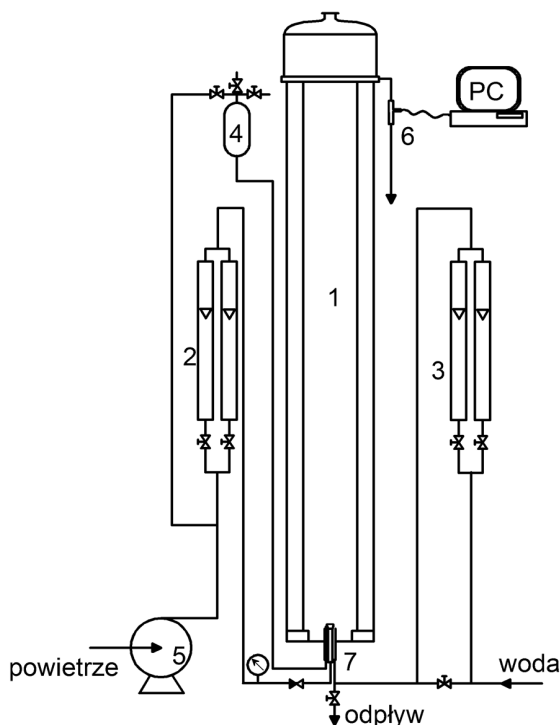
Wymiary bioreaktora airlift na stanowisku nr 2

	Reaktor	Rura cyrkulacyjna	
		1	2
Wysokość [m]	2,20	2,00	2,20
Średnica wewnętrzna [m]	0,194	0,155	0,08
Średnica zewnętrzna [m]	0,21	0,17	0,095

Do badań hydrodynamiki reaktor zasilany był wodą wodociągową przez układ pomiarowy złożony z dwóch rotametrów. Powietrze tłoczono z użyciem sprężarki przez układ pomiarowy złożony z dwóch rotametrów. W reaktorze nr 2 wykonywane były badania znacznikowe. W tym celu został on wyposażony w system podawania znacznika oraz układ pomiarowy. Przyrządem pomiarowym był konduktometr firmy InoLab z przepływowym naczynkiem konduktometrycznym, sprzężony z układem komputerowej akwizycji danych. Akwizycja danych prowadzona była przez przetwornik analogowo-cyfrowy firmy Advantech. Zdjęcie jednego z elementów stanowiska zostało przedstawione na fot. 2.7, a jego schemat na rys. 2.8.



Fot. 2.7. Stanowisko laboratoryjne reaktorów airlift nr 2: a) widok ogólny reaktora airlift, b) dolna część kolumny bioreaktora airlift wraz z zespołem rotametrów pomiarowych



Rys. 2.8. Schemat stanowiska nr 2: 1 – reaktor, 2 – układ do pomiaru przepływu powietrza, 3 – układ do pomiaru przepływu cieczy, 4 – układ do podawania znacznika, 5 – sprężarka, 6 – przepływowa sonda konduktometryczna połączona z komputerem do akwizycji danych, 7 – moduł doprowadzenia miedzi

2.3.2. BADANIA STOPNIA ZATRZYMANIA GAZU W STREFACH WZNOSZENIA I OPADANIA BIOREAKTORA AIRLIFT

Badania zatrzymania gazu w reaktorze airlift można podzielić na trzy etapy:

1. pomiar zatrzymania gazu w strefie wznoszenia,
2. pomiar zatrzymania gazu w strefie opadania,
3. weryfikacja z danymi doświadczalnymi.

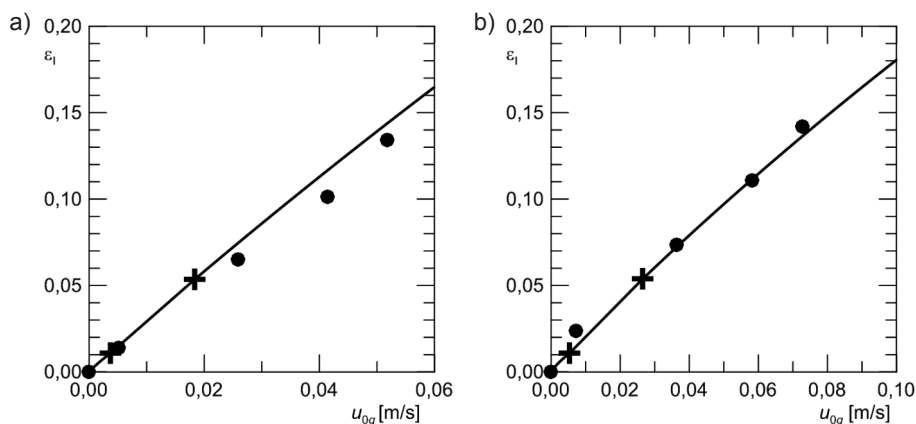
Doświadczenia wykonywane były na opisanym w poprzednim punkcie stanowisku laboratoryjnym nr 1. Wyniki doświadczeń oraz wyniki obliczeń symulacyjnych przedstawiono w postaci wykresów.

W pierwszym punkcie programu badawczego określono stopień zatrzymania gazu w strefie wznoszenia jako funkcję prędkości pozornej gazu. Użyto metody pomiaru wysokości nagazowanej strefy. Dla kolejnych natężeń przepływu gazu

mierzone wysokość mieszaniny gazowo-ciekłej w rurze środkowej. W przypadku wystąpienia pulsacji lustra cieczy uzyskane wyniki uśredniano. Zatrzymanie gazu obliczono z zależności (2.9):

$$\varepsilon_1 = \frac{H_1 - H_c}{H_1} \quad (2.9)$$

Przykładowe wyniki badań doświadczalnych wraz z wynikami obliczeń numerycznych przedstawiono na rys. 2.9.



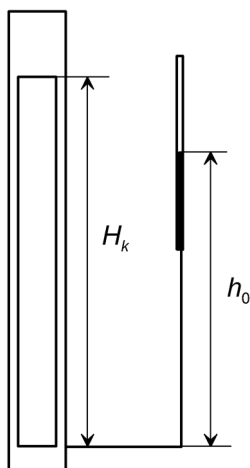
Rys. 2.9. Wyniki doświadczalnej weryfikacji modelu hydrodynamicznego. Zatrzymanie gazu w strefie wznoszenia dla rur wewnętrznych o średnicy nr 1 (a) i nr 2 (b) wg tabeli 2.1; ● – wyniki doświadczalne; — – wyniki obliczeń symulacyjnych; + – granica pomiędzy obszarami hydrodynamicznymi

Podobną zgodność wyników doświadczeń z wynikami obliczeń symulacyjnych dla stopnia zatrzymania gazu w strefie wznoszenia uzyskano również w przypadku pozostałych średnic stref wznoszenia.

Następnie przeprowadzono badania mające na celu określenie stopnia zatrzymania gazu w strefie opadania. Zgodnie z obserwacjami oraz z przedstawionym w punkcie 2.1 opisem pracy bioreaktora, gaz występuje w strefie opadania wówczas, gdy bioreaktor pracuje w obszarze hydrodynamicznym B lub C. Zaproponowany model matematyczny zakłada, iż występujący w strefie II gaz wypełnia ją całkowicie, czyli mamy do czynienia ze średnim stopniem zatrzymania gazu w tej strefie. W celu wyznaczenia wartości średniego stopnia zatrzymania gazu w strefie opadania zastosowano metodę manometryczną [27, 87, 111]. Ideę tej metody przedstawiono na rys. 2.10. W przypadku wystąpienia pulsacji poziomu cieczy w manometrze uzyskane wyniki uśredniano.

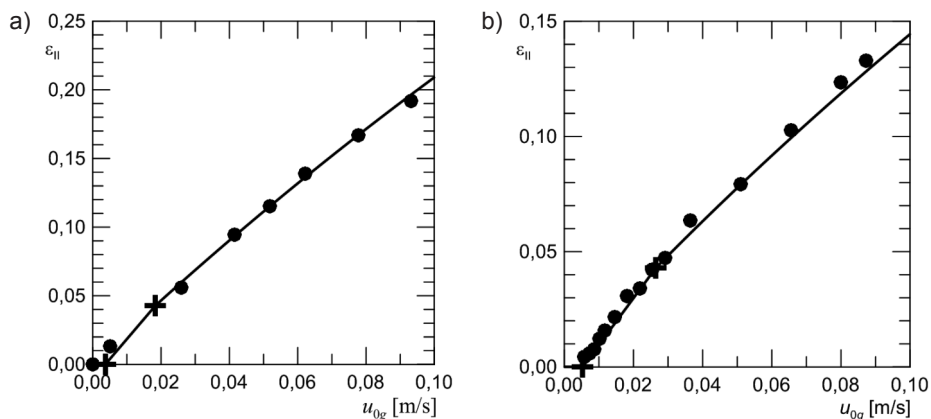
Obliczeń średniego stopnia zatrzymania gazu w strefie opadania dokonano wg wzoru (2.10).

$$\varepsilon_{II} = \frac{H_k - h_0}{H_k} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_c - \rho_g} \quad (2.10)$$



Rys. 2.10. Idea manometrycznej metody wyznaczania średniego stopnia zatrzymania gazu w strefie opadania

Wyniki badań doświadczalnych wraz z wynikami obliczeń symulacyjnych przedstawiono na rys. 2.11



Rys. 2.11. Wyniki doświadczalnej weryfikacji modelu hydrodynamicznego. Zatrzymanie gazu w strefie opadania dla rur wewnętrznych o średnicy nr 1 (a) i nr 2 (b) wg tabeli 2.1; • – wyniki doświadczalne; — – wyniki obliczeń symulacyjnych; + – granica pomiędzy obszarami hydrodynamicznymi

Dla pozostałych średnic rur cyrkulacyjnych zgodność uzyskanych wyników była podobna. Jednak, wraz ze zmniejszaniem się średnic rur wewnętrznych wyniki obliczeń coraz bardziej odbiegały od wyników badań doświadczalnych. Różnica związana była z charakterem przepływu mieszaniny przez reaktor. Model został wyprowadzony dla przepływu pęcherzykowego. Jak wykazały badania, dobrą zgodność modelu uzyskano również dla przepływu churn-turbulent. Natomiast w przypadku rur wewnętrznych o mniejszej średnicy, aby uzyskać pracę bioreaktora w obszarze B i C, konieczne było tak duże natężenie przepływu gazu, iż następowała zmiana charakteru przepływu z churn-turbulent na rzutowy.

Ponieważ badania hydrodynamiki prowadzone były w układzie woda–powietrze, dokonano także oceny błędu, który mógł się pojawić w związku z wahaniami własności fizykochemicznych wody wodociągowej. W tym celu dokonano obliczeń charakterystyk hydrodynamicznych, analogicznie jak na rys. 2.4. W obliczeniach tych założono trzy różne wartości napięcia powierzchniowego cieczy, tj.: dla wody w temp. 25°C, dla 14% roztworu NaCl oraz dla roztworu fenolu o stężeniu 0,05 kg/m³. Różnice pomiędzy wyznaczonymi charakterystykami nie przekraczały 3%. Zatem można założyć, iż zmiana parametrów fizykochemicznych cieczy nie ma wpływu na wyniki uzyskane za pomocą modelu hydrodynamiki sformułowanego w rozdziale 2.2. Ponieważ wyniki badań laboratoryjnych dobrze pokrywają się z wynikami modelowymi, wahania własności fizykochemicznych wody wodociągowej są do pominięcia.

2.3.3. BADANIA ZNACZNIKOWE BIOREAKTORA AIRLIFT METODĄ BODZIEC–ODPOWIEDŹ

Klasyczna metoda przeprowadzenia badań znacznikowych wymaga wprowadzenia znacznika na wlocie do strefy i pomiar jego stężenia na wylocie z tej strefy. Uzyskuje się w ten sposób tzw. krzywą rozkładu czasu przebywania znacznika w strefie.

Do analizy uzyskanych krzywych stosuje się metodę momentów. Polega ona na porównywaniu modelowych krzywych rozkładu czasu przebywania znacznika z krzywymi eksperymentalnymi. Z definicji k -ty moment funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa $f(x)$ dla dodatnich wartości x względem punktu a ma postać (2.11):

$$m_{ka} = \int_0^{\infty} (x-a)^k f(x) dx \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (2.11)$$

co, jak zostało przedstawione w pracach [39, 40], może być przeniesione na krzywe odpowiedzi znacznika według wzoru (2.12):

$$m_k = \int_0^{\infty} t^k E(t) dt \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.12)$$

W analizie najczęściej wystarczające jest wyznaczenie pierwszych dwóch momentów. Służą do tego wzory szczegółowe (2.13) i (2.14):

$$\mu = m_1 = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (2.13)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \mu)^2 E(t) dt = m_2 - \mu^2 \quad (2.14)$$

W ogólnym przypadku, dla dowolnego wymuszenia wartości momentów należy wyliczyć nie tylko dla funkcji odpowiedzi $E(t)$, ale również dla rozkładu stężenia znacznika na wejściu do układu. Następnie wyznacza się różnice momentów, które są zależne od struktury strumienia płynu. W przypadku zastosowania jako wymuszenia dystrybucji δ -Diraca, której momenty są równe zeru, z analizy odpowiedzi obiektu uzyskuje się wprost informacje o poszukiwanej strukturze strumienia w danym obiekcie. Poszukiwane momenty oblicza się, dokonując numerycznego całkowania krzywych rozkładu czasu przebywania znacznika w badanym obiekcie według wzorów (2.15) i (2.16).

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n t_i C_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n C_i \Delta t_i} \quad (2.15)$$

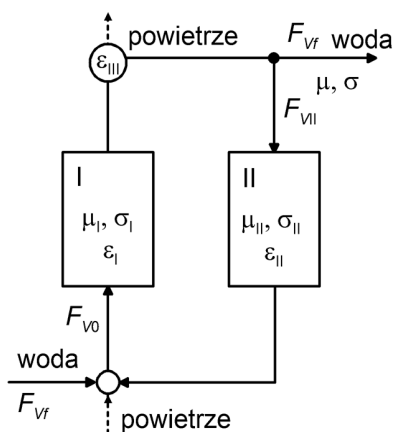
$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n C_i \Delta t_i} - \mu^2 \quad (2.16)$$

W przypadku złożonych układów z wieloma strefami hydrodynamicznymi podejście klasyczne wymaga wykonania badań znacznikowych osobno dla każdej ze stref [61]. W takiej sytuacji konieczne staje się przygotowanie układów dozowania i odbioru znacznika w tych strefach.

W niniejszej pracy zaproponowano inną metodykę. Jej idea polega na podawaniu znacznika na wlocie do aparatu i pomiarze jego stężenia na wylocie z każdej z rozpatrywanych stref [104, 105]. Uzyskuje się wtedy kilka krzywych rozkładu czasu przebywania znacznika po każdej ze stref względem wlotu do obiektu.

Analizę uzyskanych krzywych przeprowadzono metodą przedstawioną w pracach [28, 39, 40, 45]. W metodzie tej rozpatruje się układ dwóch aparatów o dowolnej hydrodynamice połączonych pętlą recyklu (rys. 2.12).

Dla każdego z aparatów należy wyznaczyć pierwszy i drugi moment krzywych rozkładu czasu przebywania. Możliwe jest również wyznaczenie pierwszego i drugiego momentu wypadkowego dla całego układu. Dysponując krzywymi rozkładu stężenia znacznika po strefie I, można wyznaczyć dla niej moment pierwszy i drugi, oraz dysponując krzywymi rozkładu stężenia znacznika po strefie II względem wlotu do obiektu, można wyznaczyć wypadkowe momenty pierwszy i drugi dla całego układu.



Rys. 2.12. Idea metody momentów dla układu dwóch aparatów z recyklem

Do wyznaczenia momentów wypadkowych dla układu aparatów służą wzory (2.17) i (2.18) [39, 40]:

$$\mu = \mu_I + \xi(\mu_I + \mu_{II}) \quad (2.17)$$

$$\sigma^2 = \sigma_I^2 + \xi(\sigma_I^2 + \sigma_{II}^2) + \xi(1 + \xi)(\mu_I + \mu_{II})^2 \quad (2.18)$$

Algorytm obliczeniowy przedstawia się następująco:

- wyznaczyć pierwszy i drugi moment dla pierwszego aparatu,
- wyznaczyć pierwszy i drugi moment wypadkowy dla całego układu,
- określić stopień recyklu,
- wyznaczyć pierwszy i drugi moment dla drugiego aparatu,
- wyznaczyć liczbę Pecleta.

Liczbę Pecleta, zdefiniowaną jako $Pe = u_c \cdot H/D_m$, wyznacza się w zależności od przyjętych warunków brzegowych, tj.:

– dla modelu otwarto-otwartego (2.19):

$$\frac{\sigma^2}{\mu^2} = \left(\frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^2} \right) \quad (2.19)$$

– dla modelu otwarto-zamkniętego lub zamknięto-otwartego (2.20):

$$\frac{\sigma^2}{\mu^2} = \left(\frac{2}{Pe} + \frac{3}{Pe^2} \right) \quad (2.20)$$

– dla modelu zamknięto-zamkniętego (2.21)

$$\frac{\sigma^2}{\mu^2} = 2 \cdot \left(\frac{1}{Pe} \right)^2 (Pe - 1 + e^{-Pe}) \quad (2.21)$$

Przedstawioną metodę zastosowano do analizy bioreaktora airlift, przyjmując jako aparat I – *riser* oraz jako aparat II – *downcomer*.

Jak opisano w zaproponowanym algorytmie, należy określić wartość współczynnika recyklu. Wyznaczono go, bilansując czasy przebywania w każdej ze stref wg schematu przedstawionego w pracy [92].

Pisząc bilans przepływającej cieczy w węźle mieszania, uzyskuje się wyrażenie $F_{v0} = F_{vf} + F_{vII}$. Wprowadzając definicję współczynnika recyklu jako $\xi = F_{vII}/F_{v0}$ i wykorzystując sformułowany powyżej bilans cieczy, otrzymuje się $F_{v0} = F_{vf}/(1 - \xi)$ oraz $F_{vII} = F_{vf} \cdot \xi/(1 - \xi)$. Definiując następnie czasy przebywania cieczy w poszczególnych strefach (2.22), uzyskuje się:

$$\tau_I = \frac{V_I \cdot (1 - \varepsilon_I)}{F_{v0}} = \frac{V_I \cdot (1 - \varepsilon_I) \cdot (1 - \xi)}{F_{vf}} \quad (2.22a)$$

$$\tau_{II} = \frac{V_{II} \cdot (1 - \varepsilon_{II})}{F_{vII}} = \frac{V_{II} \cdot (1 - \varepsilon_{II}) \cdot (1 - \xi)}{F_{vf} \cdot \xi} \quad (2.22b)$$

$$\tau_{III} = \frac{V_{III} \cdot (1 - \varepsilon_{III})}{F_V} = \frac{V_{III} \cdot (1 - \varepsilon_{III}) \cdot (1 - \xi)}{F_{vf}} \quad (2.22c)$$

$$\tau_{IV} = \frac{V_{IV}}{F_{v0}} = \frac{V_{IV} (1 - \xi)}{F_{vf}} \quad (2.22d)$$

Sumując wyprowadzone czasy przebywania cieczy w każdej ze stref, otrzymuje się sumaryczny czas przebywania $\tau_I + \tau_{II} + \tau_{III} + \tau_{IV} = \tau_c$.

Wartość całkowitego czasu przebywania cieczy otrzymano z badań znacznikowych (rys. 2.13).

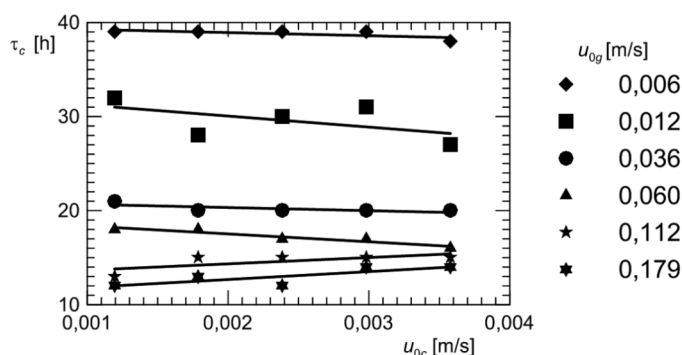
Wprowadzając do równania na τ_c zdefiniowane poprzednio czasy przebywania cieczy w poszczególnych strefach, uzyskuje się równanie kwadratowe (2.23) ze względu na ξ :

$$a\xi^2 + b\xi + c = 0 \quad (2.23a)$$

$$a = V_I(1 - \varepsilon_I) + V_{III}(1 - \varepsilon_{III}) + V_{IV} \quad (2.23b)$$

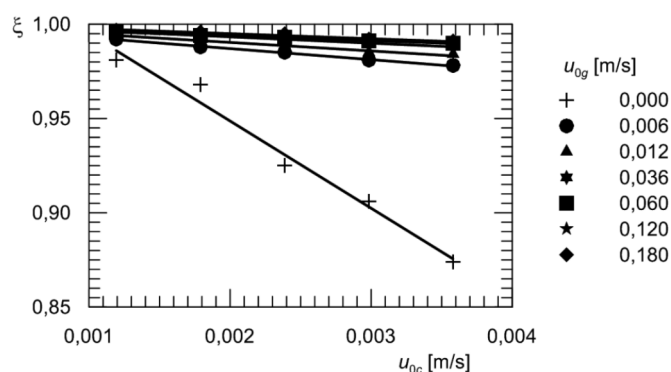
$$b = \tau_c \cdot F_{vf} - V_I(1 - \varepsilon_I) + V_{II}(1 - \varepsilon_{II}) - V_{III}(1 - \varepsilon_{III}) - V_{IV} \quad (2.23c)$$

$$c = -V_{II}(1 - \varepsilon_{II}) \quad (2.23d)$$



Rys. 2.13. Wartości czasu przebywania w reaktorze τ_c w zależności od prędkości ciecży

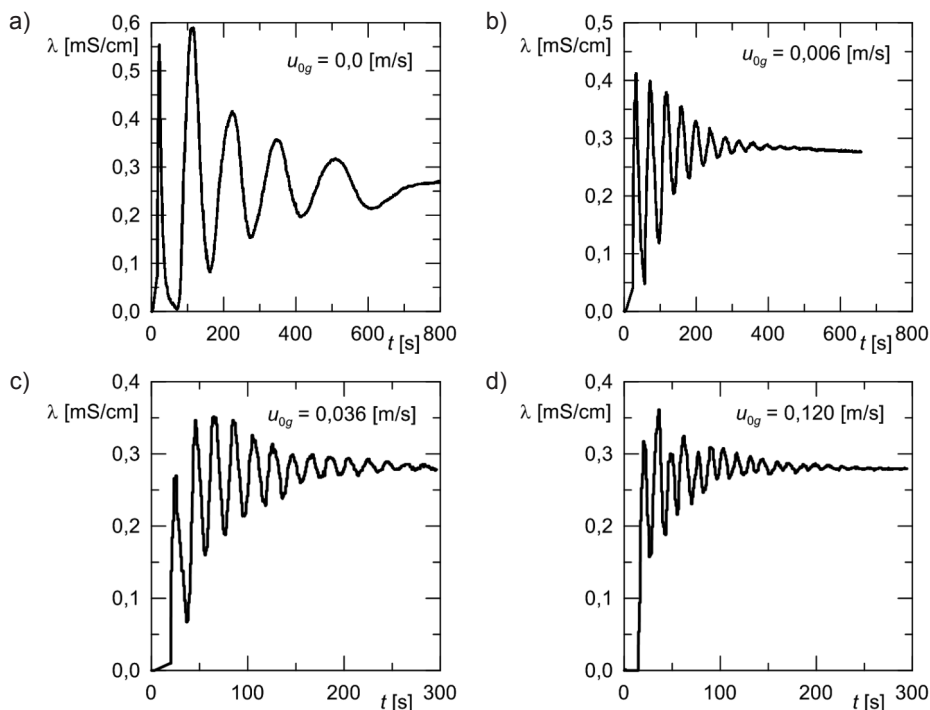
Wyznaczone w ten sposób wartości współczynnika recyklu przedstawiono na wykresie (rys. 2.14):



Rys. 2.14. Wartości współczynnika recyklu w zależności od prędkości ciecży

Badania znacznikowe przeprowadzono na opisanym poprzednio stanowisku nr 2. Aparat został tak zaprojektowany, aby można było zmierzyć stężenie znaczniki-

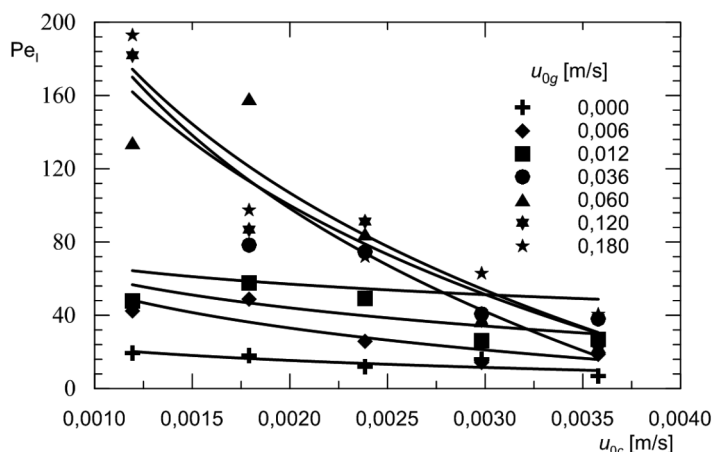
ka na wylocie ze strefy wznoszenia, na wylocie ze strefy opadania oraz na wypływie z aparatu. Jako znacznik używany był 2-molowy roztwór KCl podawany do układu w postaci impulsu. Badania przeprowadzono dla układu woda–powietrze. Pomiary wykonano dla wartości prędkości pozornych: wody $u_{oc} \in (0,0012; 0,0036)$ [m/s] i powietrza $u_{og} \in (0,000; 0,180)$ [m/s]. Przykładowe krzywe rozkładu czasu przebywania fazy ciekłej otrzymane na wypływie ze strefy I przedstawiono na rys. 2.15. Podobne krzywe uzyskano dla wypływu ze strefy drugiej oraz dla wypływu z aparatu.



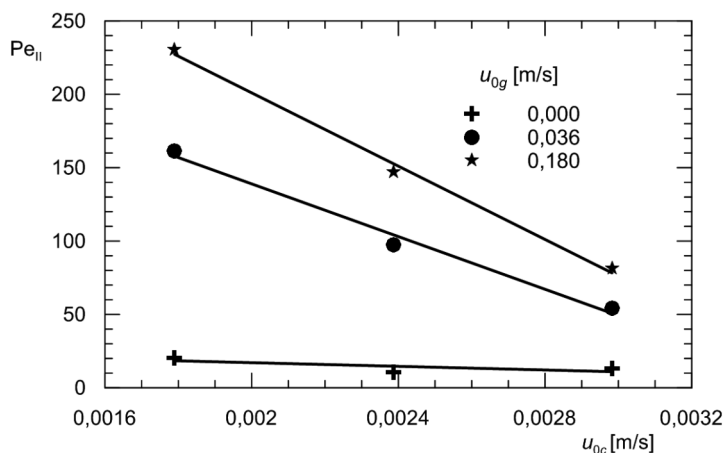
Rys. 2.15. Przykładowe doświadczalne krzywe rozkładu czasu przebywania znacznika dla strefy wznoszenia w postaci zależności przewodnictwa od czasu dla różnych u_{og} ; $u_{oc} = 0,0018$ [m/s]

Analizę krzywych rozkładu czasu przebywania przeprowadzono według przedstawionego algorytmu za pomocą programu napisanego w systemie Matlab. Obliczenia prowadzono dla pierwszego piksu odpowiedzi, co odpowiada jednokrotnemu przejściu znacznika przez strefę lub przez reaktor w zależności od punktu pomiarowego. W wyniku obliczeń uzyskano wartości liczb Pecleta dla strefy wznoszenia i dla strefy opadania reaktora airlift, co przedstawiono na wykresach (rys. 2.16 i 2.17).

Analizując wykres przedstawiony na rys. 2.16, można zauważyć, iż wpływ prędkości przepływu cieczy na wartości liczby Pecleta w strefie I bioreaktora zależy od prędkości przepływu gazu. Z pomiarów wynika, że dla prędkości przepływu gazu z zakresu 0,0–0,036 [m/s] wpływ u_{0c} jest zdecydowanie słabszy niż dla prędkości przepływu gazu z zakresu 0,06–0,180 [m/s].



Rys. 2.16. Wartości liczb Pe w fazie ciekłej dla strefy wznoszenia w zależności od prędkości przepływu cieczy dla różnych prędkości przepływu gazu

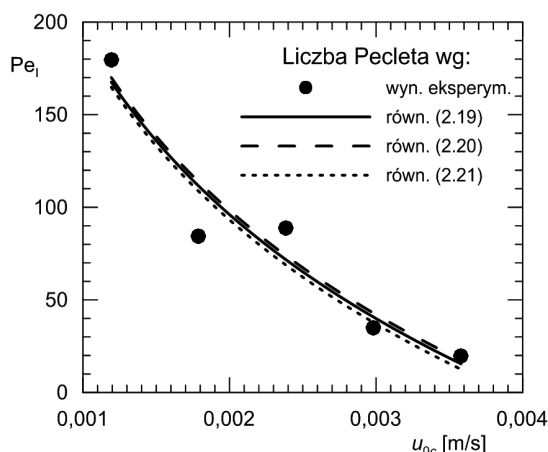


Rys. 2.17. Wartości doświadczalne liczb Pe w fazie ciekłej dla strefy opadania w zależności od prędkości przepływu cieczy dla różnych prędkości przepływu gazu

Analiza wykresów przedstawionych na rys. 2.4 pokazuje, iż pierwszy z wymienionych zakresów prędkości gazu odpowiada obszarowi A i częściowo B pracy bioreaktora airlift, a drugi – pozostałej części obszaru B i całemu obszarowi C.

Oznacza to, że wyraźny wpływ prędkości cieczy na zmiany liczby Pecleta pojawia się dopiero przy pełnej cyrkulacji gazu, kiedy pęcherze bezpośrednio oddziałują z cieczą w strefie opadania.

Na kolejnym wykresie (rys. 2.18) przedstawiono wartości liczb Pecleta dla strefy wznoszenia, wyznaczone dla wybranego u_{0g} i dla różnych rodzajów warunków brzegowych, zgodnie z równaniami (2.19)–(2.21).



Rys. 2.18. Porównanie obliczonych wartości liczb Pe w fazie ciekłej z wynikami eksperymentalnymi dla strefy wznoszenia w zależności od prędkości przepływu cieczy, wyznaczonych dla różnych rodzajów warunków brzegowych wg wzorów (2.19)–(2.21) ($u_{0g} = 0,120$ m/s)

Zaproponowana metoda umożliwia doświadczalne wyznaczenie strefowych współczynników dyspersji cieczy. Jej zaletą jest stosunkowo prosty eksperyment i proste obliczenia numeryczne. Do wad należy zaliczyć dużą czułość na tło pomiarowe. Konieczne staje się wtedy zastosowanie procedur usuwania tła opisanych m.in. w monografiach [39, 40]. Analizując wyniki pomiarów, można wnioskować o zmienności charakteru przepływu cieczy w poszczególnych strefach bioreaktora w zależności od natężenia przepływu cieczy i gazu. Jest to wniosek o istotnym znaczeniu przy modelowaniu i symulacji pracy bioreaktora airlift. Podczas wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych względem takich parametrów jak u_{0g} czy u_{oc} i innych, od których zależą parametry hydrodynamiczne, zachodzi bowiem potrzeba obliczania aktualnej charakterystyki hydrodynamicznej aparatu. Jest to dodatkowa trudność techniczna. Zauważono także, iż przyjęcie różnych rodzajów warunków brzegowych nie ma zbyt wielkiego wpływu na uzyskane wartości liczb Pecleta. Potwierdzają to wyniki obliczeń przedstawione na rys. 2.18.

3. KINETYKA PROCESÓW MIKROBIOLOGICZNYCH

3.1. PODZIAŁ I CHARAKTERYSTYKA MODELI KINEMATYCZNYCH

Modele kinetyczne procesów mikrobiologicznych można podzielić na dwie zasadnicze grupy [21]. Pierwsza z nich to tzw. modele niestrukturalne. Stosując te modele, traktuje się komórki mikroorganizmów całościowo – jako produkt reakcji, bez zagłębiania się w zachodzące w nich procesy życiowe. Równanie kinetyczne wiąże wtedy w swojej postaci stężenia substratów limitujących przyrost biomasy oraz stężenie biomasy. Często w strukturze równania uwzględniane są dodatkowe efekty ograniczające wzrost biomasy, jak np. inhibicja substratem bądź inhibicja produktem. Stałe kinetyczne w tego rodzaju modelach są stosunkowo łatwe do wyznaczenia w badaniach doświadczalnych.

Druga grupa modeli kinetycznych to tzw. modele strukturalne. Formułowanie tych modeli wymaga przeanalizowania procesów życiowych zachodzących wewnątrz komórek mikroorganizmów. Określa się wówczas jeden lub więcej reagentów kluczowych oraz jeden lub kilka etapów kluczowych i dla nich przygotowuje się równania kinetyczne. W najprostszym przypadku bilansowi poddaje się proteiny katalizujące poszczególne etapy kluczowe, cząsteczki RNA bądź DNA lub też związki magazynujące energię. Modele strukturalne pozwalają opisywać adaptację komórek mikroorganizmów pod wpływem zmian w środowisku.

Oprócz przedstawionego podziału stosuje się również dodatkową klasyfikację na tzw. modele kinetyczne segregowane i niesegregowane. Proste modele segregowane niestrukturalne uwzględniają wiek, a co za tym idzie różną aktywność komórek mikroorganizmów. Wprowadza się wtedy pojęcie populacji komórek oraz określa ich funkcje rozkładu. Tak sformułowany model kinetyczny ma cechy modelu statystycznego. Ważne tutaj jest odpowiednie podejście w przypadku różnych rodzajów mikroorganizmów. Inaczej opisuje się bakterie rozmnażające się przez podział, a inaczej pączkujące grzyby z rodzaju drożdży.

Najbardziej zaawansowane i najbardziej kompleksowe są tzw. modele segregowane strukturalne. Modele te – oprócz uwzględnienia kluczowych etapów wewnątrzkomórkowych – biorą również pod uwagę różnice ich przebiegu w różnych populacjach komórek.

Ostatecznym etapem formułowania równań kinetycznych jest wyznaczenie stałych kinetycznych występujących w tych równaniach. Wyznaczenie tych stałych wymaga dokonania odpowiedniego cyklu doświadczeń i pomiaru określonej liczby stężeń reagentów zewnętrznych w przypadku kinetyk niestrukturalnych bądź wewnątrzkomórkowych dla kinetyk strukturalnych. Ponieważ modele kinetyczne znajdują zastosowanie przy formułowaniu modeli matematycznych obiektów, w których zachodzą procesy mikrobiologiczne, przyjęcie do opisu skomplikowanego modelu wymaga wyprowadzenia wielu równań bilansowych. Z tego powodu w przypadku modelowania matematycznego obiektów, w których przebiegają procesy mikrobiologiczne, chętniej używane są modele z grupy niestrukturalnych niesegregowanych.

Typowe równanie opisujące przyrost biomasy w zależności od stężenia substratów życiowych (zwanymi często substratami limitującymi – czyli takimi, których brak uniemożliwia przebieg procesów życiowych komórki) ma następującą postać (3.1) [3]:

$$\frac{dc_B}{dt} = f(c_B, c_j) \quad j=1,2,\dots \quad (3.1)$$

W równaniu (3.1) indeksem B oznaczono stężenie biomasy, a indeksem j stężenie kolejnych substratów limitujących. Definiuje się również tzw. właściwą szybkość wzrostu μ (3.2):

$$\mu = \frac{1}{c_B} \frac{dc_B}{dt} = f(c_j) \quad (3.2)$$

Wykorzystując wzory (3.1) i (3.2), można sformułować wyrażenia na szybkość namnażania biomasy r_B (3.3) oraz szybkości zużywania substratów limitujących r_j (3.4):

$$r_B = f(c_j) \cdot c_B \quad (3.3)$$

$$r_j = \frac{1}{w_{Bj}} \cdot f(c_j) \cdot c_B \quad (3.4)$$

Występujący w równaniu (3.4) współczynnik w_{Bj} nazywa się współczynnikiem wydajności biomasy i definiuje jako stosunek przyrostu masy komórek B do masy zużytego j -tego substratu.

Postać funkcji $f(c_j)$ zależy od liczby substratów limitujących proces biochemiczny oraz od dodatkowych efektów związanych ze wzrostem biomasy.

Zwykle kolejne substraty limitujące uwzględnia się jako iloczyn kolejnych funkcji, tj. $f_1(c_1) \cdot f_2(c_2) \cdot \dots \cdot f_n(c_n)$. Otrzymuje się wówczas tzw. kinetykę jednosubstratową, dwusubstratową aż do n -substratowej.

Najpowszechniej używaną i najprostszą postacią funkcji $f(c_j)$ dla przypadku limitowania wzrostu pojedynczym substratem jest tzw. model Monoda (3.5).

$$f(c_j) = \frac{\mu_{\max} \cdot c_j}{K_s + c_j} \quad (3.5)$$

Parametr μ_{\max} nazywany jest maksymalną właściwą szybkością wzrostu, a stała K_s stałą nasycenia.

Innym powszechnie stosowanym równaniem jest równanie Haldane'a (w literaturze często nazywane równaniem Andrews'a) o postaci (3.6):

$$f(c_j) = \frac{\mu_{\max} \cdot c_j}{K_s + c_j + \frac{c_j^2}{K_I}} \quad (3.6)$$

Równanie to jest używane, gdy w procesie biochemicznym zachodzi inhibicja substratem. Stała K_I nosi nazwę stałej inhibicji.

Znane są i inne równania kinetyczne opisujące szybkości procesów mikrobiologicznych [3, 21, 77]. Wszystkie są równaniami empirycznymi i stosowane są do konkretnych procesów.

3.2. KINETYKA BIODEGRADACJI FENOLU

Podstawowym przedmiotem badawczym monografii są: modelowanie i nieliniowe właściwości stacjonarne bioreaktorów airlift z wewnętrzną cyrkulacją mediów. Aby jednak do symulacji numerycznych nie używać kinetyki abstrakcyjnej, wybrano konkretny, aerobowy proces mikrobiologiczny, mianowicie biodegradację fenolu bakteriami *Pseudomonas putida*. Można podać dwa uzasadnienia tego wyboru.

Pierwsze z nich jest związane z ochroną środowiska. Problem ścieków fenolowych powstał w wyniku rozwijającego się przemysłu przeróbki paliw stałych i płynnych oraz przemysłu przeróbki węgla. Głównymi źródłami ścieków fenolowych są koksownie, wylewnie i gazownie. Ważnym problemem stało się opracowanie metod oczyszczania ścieków z zawartością fenolu. Zrzut nieoczyszczonych ścieków do rzek ma zwykle katastrofalne skutki. Analizując przypadki takich niekontrolowanych zrzutów, zaobserwowano wymieranie ryb, wydłużanie się przestrzeni samooczyszczania wód powierzchniowych, gwałtowne zużycie tlenu oraz zatrucie lub zupełne wyniszczenie flory i fauny wodnej [5].

Wartości graniczne wskaźników jakości wody w klasach wód powierzchniowych według [16] dla fenolu (tzw. indeks fenolowy) są następujące:

I klasa czystości	– 0,001 mg/dm ³ ;	pH = 6,5–8,5
II klasa czystości	– 0,005 mg/dm ³ ;	pH = 6,0–8,5
III klasa czystości	– 0,01 mg/dm ³ ;	pH = 6,0–9,0
IV klasa czystości	– 0,05 mg/dm ³ ;	pH = 5,5–9,0
V klasa czystości	> 0,05 mg/dm ³ ;	pH < 5,5 lub > 9,0

Natomiast najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków przemysłowych wynosi dla fenoli lotnych (tzw. indeks fenolowy) – 0,1 mg/dm³ (dla wszystkich sektorów i rodzajów ścieków) [79].

Drugie uzasadnienie związane jest z własnościami kinetycznymi procesu biodegradacji fenolu. Jest to proces aerobowy przebiegający z inhibicją substratem. W zależności od właściwości środowiska, w którym przebiega, budowy bioreaktora czy też parametrów procesowych może być opisywany kinetykami jedno- bądź dwusubstratowymi. Niesie to ze sobą możliwość przeprowadzenia wielopoziomowych analiz procesowych. Nie bez znaczenia jest fakt, iż w literaturze są dostępne jedno- i dwusubstratowe modele kinetyczne tego procesu z użyciem różnych gatunków i szczepów mikroorganizmów.

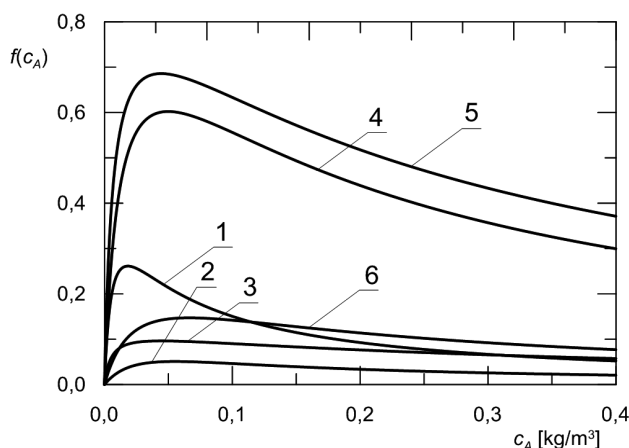
Opisane w literaturze niestrukturalne modele kinetyki biodegradacji fenolu dzielą się na dwie grupy: na kinetyki jednosubstratowe i na kinetyki dwusubstratowe. W przypadku gdy bioprocess jest aerobowy, wtedy nie tylko substrat węglowy, ale i tlen rozpuszczony w cieczy limitują wzrost biomasy. Gdy jednak środowisko reakcji będzie dostatecznie natlenione, może zaistnieć sytuacja zaniku limitującego wpływu tlenu rozpuszczonego w cieczy. Wtedy proces aerobowy może być opisany kinetyką jednosubstratową. Ponieważ, jak wspomniano, biodegradacja fenolu jest procesem przebiegającym z inhibicją substratem, powszechnie do opisu jego kinetyki stosowane jest równanie Haldane'a (3.6). W tabeli 3.1 przedstawiono stałe kinetyczne kilku wybranych, opublikowanych jednosubstratowych modeli kinetycznych.

Tabela 3.1

Stale kinetyczne i parametry wybranych jednosubstratowych modeli kinetycznych

Lp.	Rodzaj bakterii	μ_{\max} [1/h]	K_S [mg/dm ³]	K_I [mg/dm ³]	w_{BA} [mg _B /mg _A]
1	<i>P. putida</i> DSM 548 [70]	0,438	6,19	54,1	0,0017
2	<i>P. putida</i> F1 [76]	0,11	32	95	0,87
3	<i>P. putida</i> Q5 [50]	0,119	5,27	377	0,55
4	<i>P. putida</i> ATTC 17514 [20]	0,897	12,2	203,7	0,77
5	<i>P. putida</i> ATTC 49451 [106]	0,9	6,93	284,3	0,835
6	<i>P. putida</i> [72]	0,26	25,4	173	0,616

Ponieważ modele kinetyczne zostały opracowane dla różnych szczepów *P. putida*, wykonano porównanie właściwych szybkości wzrostu, czyli wartości funkcji $f(c_A)$ dla pewnego zakresu stężeń substratu węglowego (fenolu) c_A . Wyniki tego porównania zamieszczono na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Właściwe szybkości wzrostu biomasy $f(c_A)$ w zależności od stężenia fenolu dla kinetyk jednosubstratowych. Numery linii na wykresie odpowiadają liczbom porządkowym w tabeli 3.1

Jak można zauważyć, istnieją duże różnice uzyskanych wyników pomiędzy poszczególnymi szczepami bakterii *P. putida*.

W warunkach niepełnego natlenienia środowiska reakcyjnego pojawia się limitujący wpływ tlenu rozpuszczonego w cieczy. Wtedy do opisu procesu biodegradacji fenolu należy zastosować kinetykę dwusubstratową. Postać funkcji określającej właściwą szybkość wzrostu, zwanej modelem Haldane'a-Monoda, jest wtedy następująca (3.7):

$$f(c_A, c_T) = \frac{\mu_{\max} \cdot c_A}{K_s + c_A + \frac{c_A^2}{K_I}} \cdot \frac{c_T}{K_T + c_T} \quad (3.7)$$

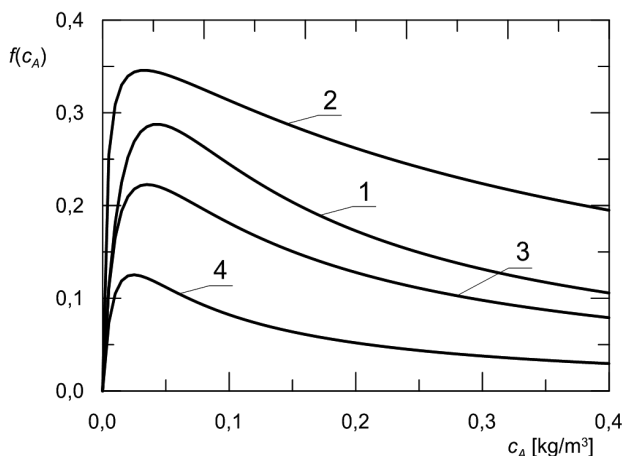
W literaturze istnieje kilka dwusubstratowych modeli kinetycznych, opisujących proces biodegradacji fenolu, wykorzystujących powyższe równanie. Stałe kinetyczne tych modeli przedstawiono w tabeli 3.2.

Również w tym przypadku wykonano porównanie modeli poprzez wyznaczenie wartości właściwych szybkości wzrostu biomasy $f(c_A, c_T)$ dla różnych stężeń substratu węglowego i stałego stężenia tlenu. Za stężenie tlenu przyjęto wartość stężenia równowagowego w temperaturze 25°C. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 3.2.

Tabela 3.2

Stałe kinetyczne i parametry wybranych dwusubstratowych modeli kinetycznych

Lp.	Źródło	μ_{\max} [1/h]	K_S [mg/dm ³]	K_I [mg/dm ³]	K_T [mg/dm ³]	w_{BA} [mg _B /mg _A]	w_{BT} [mg _B /mg _T]
1	[82]	0,539	18,539	99,374	0,048	0,521	0,338
2	[55]	0,418	2,9	370	0,26	0,6	0,465
3	[97]	0,365	10,948	113	0,1	0,496	0,354
4	[110]	0,230	10	60	0,1	0,4	0,286



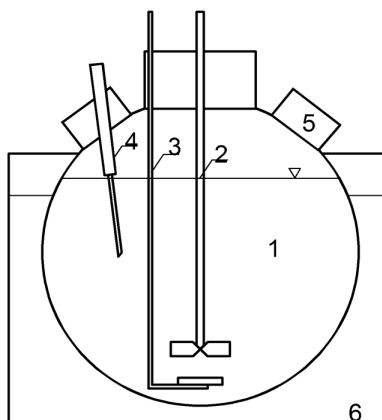
Rys. 3.2. Właściwe szybkości wzrostu biomasy $f(c_A, c_T)$ w zależności od stężenia fenolu dla kinetyki dwusubstratowych. Numery linii na wykresie odpowiadają liczbom porządkowym w tabeli 3.2. Stężenie tlenu przyjęto równe stężeniu równowagowemu w temp. 25°C

Analizując uzyskane wyniki, można także i w tym przypadku stwierdzić, iż dostępne w literaturze kinetyki dają wyniki znacznie różniące się między sobą.

3.3. BADANIA DOŚWIADCZALNE PROCESU BIODEGRADACJI FENOLU ORAZ WYBÓR MODELU KINETYCZNEGO

Doświadczalne badanie biodegradacji fenolu prowadzono za pomocą bakterii *Pseudomonas putida* PCM2153 z Polskiej Kolekcji Mikroorganizmów [74]. Wykazane w poprzednim punkcie różnice w wartościach właściwych szybkości wzrostu dla różnych szczepów bakterii *Pseudomonas putida* skłoniły do przeprowadzenia doświadczeń laboratoryjnych, których celem było wybranie modelu kine-

tycznego najlepiej opisującego biodegradację fenolu bakteriami ze szczepu PCM2153. W tym celu przeprowadzono biodegradację fenolu za pomocą wybranego szczepu w zbiornikowym reaktorze okresowym o objętości 2 dm³. Schemat stanowiska doświadczalnego przedstawiono na rys. 3.3.



Rys. 3.3. Stanowisko laboratoryjne półprzepływowego zbiornikowego reaktora okresowego do badania procesu biodegradacji aerobowej; 1 – kolba trójszyjna o pojemności 2 dm³, 2 – mieszadło, 3 – dystrybutor powietrza ze spiekiem, 4 – sonda tlenowa, 5 – szyjka z korkiem do poboru próbek, 6 – ultratermostat

Przed przeprowadzeniem każdego doświadczenia prowadzono sterylizację układu. Środowisko reakcyjne przygotowano według następującego przepisu. Według tabeli 3.3 [70] przygotowywano 1 dm³ roztworu wyjściowego soli mineralnych. Rzeczywiste stężenie soli uzyskiwano, rozcieńczając roztwór wyjściowy dziesięciokrotnie. Do przygotowanego roztworu dodawano założoną ilość fenolu. Tak przygotowany roztwór zapewniał prawidłowe warunki rozwoju mikroorganizmów, dostarczając oprócz substratu węglowego odpowiednią ilość soli mineralnych.

Tabela 3.3

Masy soli mineralnych użyte do przygotowania
1 dm³ roztworu wyjściowego [70]

Substancja	Masa [mg]
KH ₂ PO ₄	420
K ₂ HPO ₄	375
(NH ₄) ₂ SO ₄	244
NaCl	15
CaCl ₂ ·2H ₂ O	15
MgSO ₄ ·7H ₂ O	50
FeCl ₃ ·6H ₂ O	5,4

Przed rozpoczęciem procesu, wstępnie przez 30 minut napowietrzano środowisko reakcyjne. Następnie reaktor szczepiono 100 cm³ zawiesiny bakterii pobranej z pracującego bioreaktora airlift. Wartość początkowego stężenia dodawanych bakterii uzyskano metodą wagową suchą. Podczas całego procesu układ był termostatowany. W czasie przebiegu doświadczenia mierzono stężenie fenolu oraz stężenie tlenu rozpuszczonego.

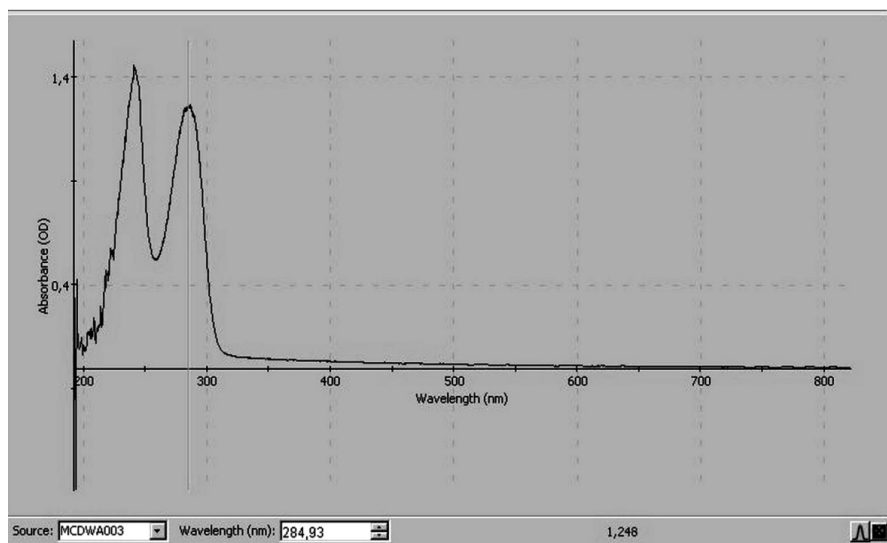
3.3.1. METODYKA POMIARÓW STĘŻENIA REAGENTÓW

Stężenie fenolu rozpuszczonego w cieczy mierzono metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru UV-VIS S2000 Miniature Fiber Optics firmy Ocean Optics (fot. 3.4). Spektrofotometr został wyposażony w sondę – kuetę pomiarową zamontowaną na światłowodzie.



Fot. 3.4. Stanowisko do pomiaru stężenia fenolu oraz stężenia tlenu rozpuszczonego z wielokanałowym spektrofotometrem światłowodowym UV-VIS S2000 Miniature Fiber Optics

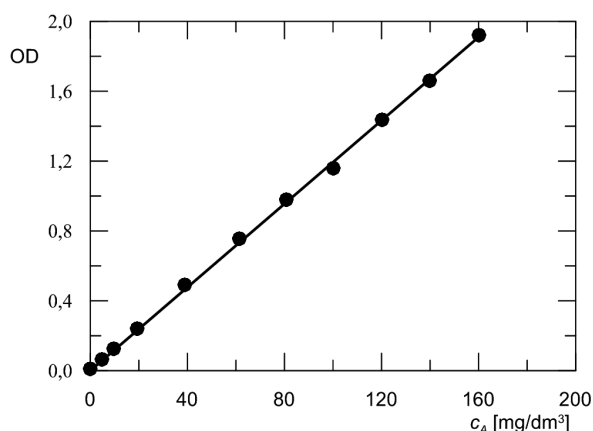
Fenol w zakresie długości fali 250–300 nm wykazuje pojedyncze maksimum absorbancji (OD) [62, 98]. Niestety położenie tego maksimum zależne jest od stężenia fenolu. Przeprowadzenie fenolu w postać fenolanową przez zalkalizowanie środowiska skutkuje powstaniem widma o dwóch maksimach. Jedno znajduje się w zakresie 200–250 nm i zmienia swoje położenie oraz wartość w zależności od stężenia fenolanu. Drugie maksimum występuje zawsze dla długości fali światła wynoszącej 285 nm i wartość jego absorbancji zależy jedynie od stężenia fenolanu (rys. 3.5).



Rys. 3.5. Przykładowe widmo UV-VIS absorpcji (OD) jonów fenolanowych

Przeprowadzone badania wykazały, iż absorbancja (OD) roztworu fenolanu jest liniowo zależna od stężenia fenolu w zakresie 0–200 mg/dm³. W celu dokonania pomiarów wykonano krzywą wzorcową (rys. 3.6).

Wykorzystując regresję liniową, wyznaczono następujące równanie prostej wzorcowej: $OD = 0,01193899596 \cdot c_A$. Współczynnik regresji wynosił $R = 0,999698$, a odchylenie standardowe $\sigma = 0,000353563$. Do wyznaczenia stężenia fenolu z pomiarów doświadczalnych obliczono równanie funkcji odwrotnej: $c_A = 83,75913715 \cdot OD$.



Rys. 3.6. Krzywa wzorcowa zależności absorbancji fali światła (OD) o długości 285 nm od stężenia fenolu

Oznaczenie fenolu wykonywano następująco. Pobierano próbkę 5 ml roztworu, a następnie dodawano 1 ml 1 M roztworu NaOH. Do otrzymanego roztworu wprowadzano sondę i wykonywano pomiar widma. Uzyskaną wartość absorbancji (OD) przeliczano z krzywej wzorcowej na stężenie fenolu.

Pomiar stężenia tlenu dokonywany był metodą spektrofotometryczną za pomocą tlenomierza UV-VIS Miniature Fiber Optics firmy Ocean Optics (fot. 3.4). Tlenomierz wyposażony został w sondę tlenową zamocowaną na światłowodzie. Sonda zawiera substancję, której absorbancja zmienia się w zależności od stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy.

Przed wykonaniem pomiarów kalibrowano miernik używając standardów o znanym nasyceniu tlenem. Stosowano kalibrację dwupunktową. Do wyznaczenia punktu zerowego nasycenia stosowano świeżo przygotowany 0,8 M roztwór Na_2S . Natomiast do wyznaczenia 100% nasycenia używano wody destylowanej intensywnie napowietrzanej przez 2 godziny. Następnie napowietrzoną wodę odstawiono do termostatu o zadanej temperaturze – najczęściej 25°C . Tak przygotowana woda po kilkudziesięciuminutowym odstaniu osiąga stan bliski równowagi powietrze atmosferyczne–ciecz w temperaturze pomiaru. Sondę tlenomierza umieszczano kolejno w standardach na minimum 15 minut, po czym dokonywano kalibracji. Skalibrowaną sondę zanurzano w środowisku procesowym. Akwizycji danych dokonywano w sposób ciągły, zapisując wyniki pomiarów w formie procentowego nasycenia cieczy tlenem w stosunku do równowagowego nasycenia w danej temperaturze.

3.3.2. WYBÓR MODELU KINETYKI BIODEGRADACJI FENOLU

Badania biodegradacji fenolu wykonano w opisanym poprzednio, barbotażowym okresowym reaktorze zbiornikowym. Proces przeprowadzono dla dwóch stężeń początkowych fenolu $c_{A0} = 0,06$ i $0,12 \text{ kg/m}^3$. Otrzymane wyniki przedstawiające stężenie fenolu c_A i jego stopień przemiany α dla kolejnych czasów trwania procesu zawarto w tabeli 3.4.

Podczas doświadczeń monitorowano także stężenie tlenu rozpuszczonego. Warunki napowietrzania ustawiono tak, aby utrzymywać całkowite nasycenie tlenem (natężenie przepływu nastawiano tak, aby $u_{0g} = 0,1 \text{ [m/s]}$). Temperatura, w której prowadzono proces, wynosiła 25°C .

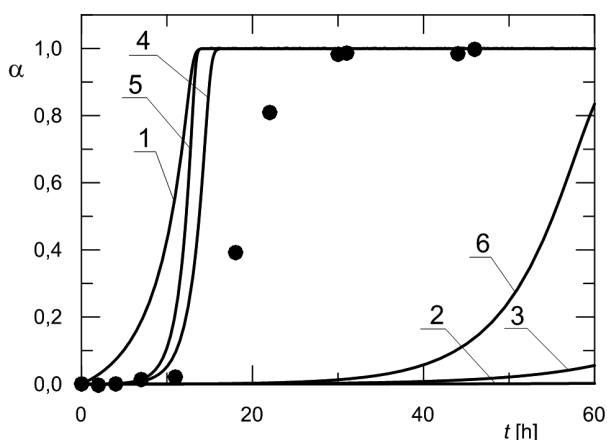
Weryfikację przeprowadzono, porównując wyniki doświadczenia z wynikami symulacji komputerowych. W tym celu sformułowano model matematyczny pół-przepływowego zbiornikowego reaktora okresowego dla dwóch rodzajów kinetyk: kinetyki jednosubstratowej oraz kinetyki dwusubstratowej. Stałe kinetyczne zostały przedstawione w tabelach 3.1 i 3.2.

Tabela 3.4

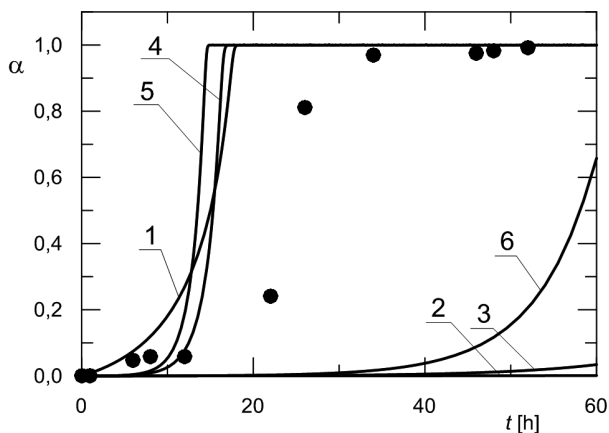
Wyniki badania procesu biodegradacji fenolu w barbotażowym reaktorze okresowym dla stężenia początkowego $c_{Af} = 0,06$ i $0,12$ [kg/m³]

$c_{A0} = 0,06, c_{B0} = 0,00011$ [kg/m ³]			$c_{A0} = 0,12, c_{B0} = 0,00019$ [kg/m ³]		
czas [h]	c_A [kg/m ³]	α	czas [h]	c_A [kg/m ³]	α
0	0,06	0,00	0	0,12	0,00
2	0,06	0,00	1	0,12	0,00
4	0,0599	0,001	6	0,1144	0,046
7	0,0591	0,014	8	0,1128	0,059
11	0,0587	0,020	12	0,1131	0,057
18	0,0364	0,392	22	0,0911	0,240
22	0,0114	0,809	26	0,0226	0,811
30	0,0010	0,982	34	0,0036	0,969
31	0,0007	0,987	46	0,0030	0,974
44	0,0009	0,984	48	0,0021	0,982
46	0,0001	0,997	52	0,0010	0,991

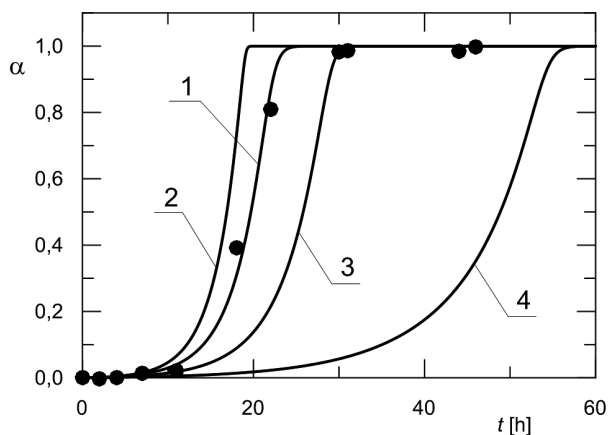
Wykonano dwie serie symulacji komputerowych. Pierwszą dla kinetyk jedno-substratowych i drugą dla kinetyk dwusubstratowych. Wyniki tych symulacji wraz z naniesionymi punktami doświadczalnymi (z tabeli 3.4) przedstawiono w postaci wykresów na rys. 3.7–3.10.



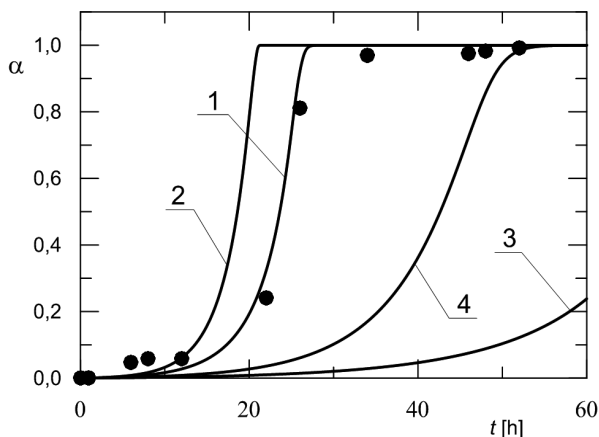
Rys. 3.7. Wyniki symulacji komputerowej (—) i badań doświadczalnych (●) przeprowadzonych w barbotażowym bioreaktorze okresowym dla kinetyk jednosubstratowych. Przedstawiono zmianę stopnia przemiany fenolu $\alpha(t)$ w czasie trwania procesu. Początkowe stężenia reagentów $c_{A0} = 0,06$ [kg/m³], $c_{B0} = 0,00011$ [kg/m³]. Numery linii na wykresie odpowiadają liczbom porządkowym w tabeli 3.1



Rys. 3.8. Wyniki symulacji komputerowej (—) i badań doświadczalnych (•) przeprowadzonych w barbotażowym bioreaktorze okresowym dla kinetyk jednosubstratowych. Przedstawiono zmianę stopnia przemiany fenolu $\alpha(t)$ w czasie trwania procesu. Początkowe stężenia reagentów $c_{A0} = 0,12$ [kg/m³], $c_{B0} = 0,00019$ [kg/m³]. Numery linii na wykresie odpowiadają liczbom porządkowym w tabeli 3.1



Rys. 3.9. Wyniki symulacji komputerowej (—) i badań doświadczalnych (•) przeprowadzonych w barbotażowym bioreaktorze okresowym dla kinetyk dwusubstratowych. Przedstawiono zmianę stopnia przemiany fenolu $\alpha(t)$ w czasie trwania procesu. Początkowe stężenia reagentów $c_{A0} = 0,06$ [kg/m³], $c_{B0} = 0,00011$ [kg/m³]. Numery linii na wykresie odpowiadają liczbom porządkowym w tabeli 3.2



Rys. 3.10. Wyniki symulacji komputerowej (—) i badań doświadczalnych (●) przeprowadzonych w barbotażowym bioreaktorze okresowym dla kinetyk dwusubstratowych. Przedstawiono zmianę stopnia przemiany fenolu $\alpha(t)$ w czasie trwania procesu. Początkowe stężenie fenolu $c_{A0} = 0,12$ [kg/m³], $c_{B0} = 0,00019$ [kg/m³]. Numery linii na wykresie odpowiadają liczbom porządkowym w tabeli 3.2

Analizując uzyskane wyniki, można stwierdzić, iż kinetyki jednosubstratowe nie mogą być zastosowane do matematycznego opisu procesu biodegradacji fenolu za pomocą bakterii *P. putida* PCM2153. Natomiast wśród kinetyk dwusubstratowych najlepiej wyniki badań doświadczalnych oddaje model zaproponowany przez Sekera [82]. Ten właśnie model i jego stałe kinetyczne wybrano w dalszej części pracy do obliczeń symulacyjnych.



4. MODELOWANIE BIOREAKTORÓW AIRLIFT

4.1. UWAGI O MODELACH BIOREAKTORÓW AIRLIFT

Jak opisano w rozdziale 2 niniejszej pracy, reaktory airlift cechują się złożoną konstrukcją, a co za tym idzie złożoną hydrodynamiką. Warunki przepływu mediów w reaktorze silnie zależą od natężeń przepływu mediów oraz od jego parametrów konstrukcyjnych. Jak pokazano, reaktor może być skonstruowany dla dwóch podstawowych trybów pracy: cyrkulacji zewnętrznej i cyrkulacji wewnętrznej. W reaktorze można wyróżnić cztery strefy hydrodynamiczne o odmiennym charakterze przepływu mediów. Możliwe jest także prowadzenie procesu w trzech obszarach hydrodynamicznych. Mając na uwadze powyższe uwarunkowania, należy stwierdzić, iż liczba możliwych do zastosowania rodzajów modeli matematycznych jest stosunkowo duża.

Reprezentatywne publikacje dotyczące opublikowanych modeli matematycznych opisujących działanie reaktora airlift zamieszczono w tabeli 4.1.

Analizując przedstawione w tabeli modele matematyczne, można zauważyć, iż największa liczba zastosowanych struktur strumieni mediów to aproksymacja przepływu dyspersyjnego za pomocą kaskady reaktorów zbiornikowych ze strumieniami zwrotnymi bądź bez strumieni. Modele ciągle pojawiają się stosunkowo rzadko.

Jako równanie kinetyczne autorzy stosują przede wszystkim kinetykę jednosubstratową Monoda bądź Haldane'a, kinetyka dwusubstratowa pojawia się jedynie w paru publikacjach.

W tej pracy zastosowano następujące podejście do klasyfikacji modeli. Jest ono związane z liczbą substratów procesu mikrobiologicznego przebiegającego w analizowanym reaktorze.

Jak opisano w rozdziale 3, procesy aerobowej biodegradacji substratu węglowego mogą przebiegać zgodnie z kinetyką jedno- bądź dwusubstratową. Można więc mówić o dwóch rodzinach modeli matematycznych opisujących pracę reaktora airlift. Będzie to odpowiednio: rodzina modeli jednosubstratowych oraz rodzina modeli dwusubstratowych. W obrębie rodzin można dalej wyszczególnić modele opisujące bioreaktor pracujący w warunkach obszaru hydrodynamicznego A bądź obszaru hydrodynamicznego C. Kolejne rozróżnienie będzie spowodowane przyjętą liczbą wewnętrznych stref hydrodynamicznych bioreaktora oraz założoną strukturą strumieni mediów w poszczególnych strefach. Analizę struktur i obszarów hydrodynamicznych reaktora airlift przedstawiono w rozdziale 2.

Tabela 4.1

Chronologiczne zestawienie opublikowanych modeli matematycznych opisujących działanie reaktora airlift. TiS – kaskada reaktorów zbiornikowych, TiSBF – kaskada reaktorów zbiornikowych ze strumieniami zwrotnymi, ADM – przepływ dyspersyjny, CSTR – idealne mieszanie, PFM – przepływ tłokowy, CFD – obliczeniowa dynamika płynów, SF – kinetyka jednosubstratowa, DF – kinetyka dwusubstratowa

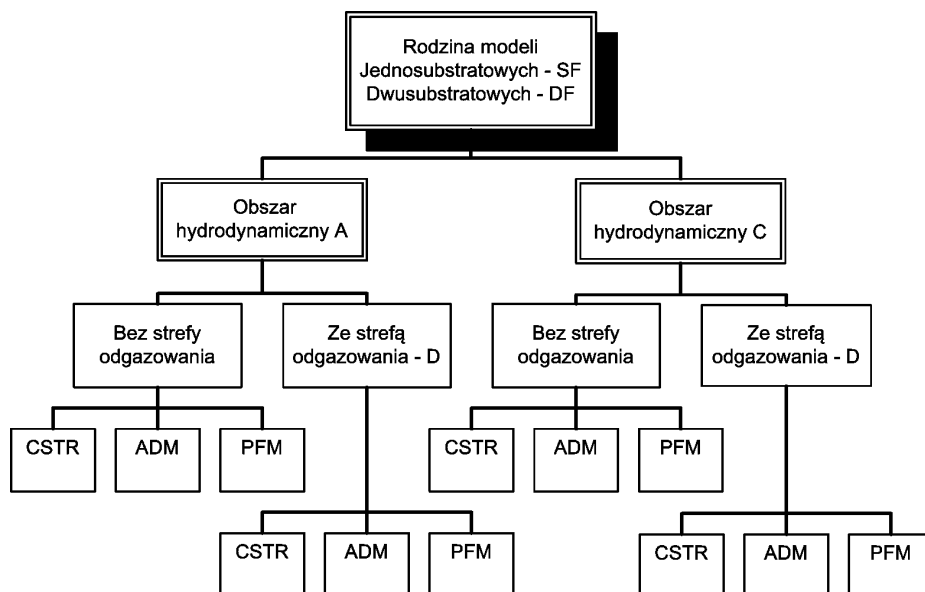
Model matematyczny	Typ pracy reaktora	Równanie kinetyczne	Źródło, rok
TiSBF	ciągły	przenoszenie tlenu	[75] 1969
TiSBF	ciągły i okresowy	przenoszenie tlenu	[38] 1972
PFM	ciągły	SF – Monod	[69] 1980
ADM	ciągły	SF – Monod	[68] 1981
ADM	ciągły	SF – Monod	[2] 1982
ADM	okresowy	SF – Monod	[59, 60] 1983
TiS	ciągły i okresowy	przenoszenie tlenu	[4] 1983
ADM	ciągły	SF – Monod	[54] 1987
PFM	ciągły	pierwszego rzędu	[49] 1987
TiS	ciągły	przenoszenie tlenu	[73] 1992
CSTR	okresowy	SF – Haldane	[78] 1995
TiSBF	ciągły	SF – Haldane	[43] 1996
TiSBF	ciągły	DF – Monod	[44] 2000
CSTR, PFM, ADM, TiS	ciągły	SF – Haldane	[31] 2001
TiSBF	ciągły	drugiego rzędu	[10, 11] 2001
CSTR, PFM, ADM, TiS	ciągły	SF – Haldane	[32] 2003
TiSBF	okresowy	DF – Monod	[113, 114] 2004
PFM	ciągły	DF – Haldane, Monod	[57] 2004
TiS	okresowy	SF – Haldane	[42] 2006
TiS	ciągły	DF – Haldane, Monod	[33] 2006
CFD	ciągły	DF – Haldane, Monod	[107] 2010

Opierając się na powyższych rozważaniach, można przedstawić następujące, możliwe do przyjęcia założenia, dotyczące poszczególnych stref i obszarów hydrodynamicznych:

1. Założenia związane z I strefą hydrodynamiczną:

- przepływ dyspersyjny w obydwóch fazach,
- przepływ z idealnym mieszaniem w fazie ciekłej i przepływ tłokowy w fazie gazowej,
- przepływ tłokowy w obydwóch fazach.

2. Założenia związane z II strefą hydrodynamiczną:
 - przepływ dyspersyjny w obydwóch fazach,
 - przepływ z idealnym mieszaniem w fazie ciekłej i przepływ tłokowy w fazie gazowej,
 - przepływ tłokowy w obydwóch fazach,
 - praca w obszarze hydrodynamicznym A,
 - praca w obszarze hydrodynamicznym C.
3. Założenia związane z III strefą hydrodynamiczną:
 - idealne mieszanie w obydwóch fazach,
 - mały udział objętościowy – nieuwzględnianie tej strefy w modelu (co zaznaczono jako „brak strefy III” w opisach modeli).
4. Założenia związane z IV strefą hydrodynamiczną:
 - pomijalnie mała objętość – uwzględnianie strefy w modelu jako węzła mieszania.
5. Założenia związane z natlenieniem:
 - stałe, pełne nasycenie tlenem cieczy reagującej,
 - zmienne stężenie tlenu rozpuszczonego, uwzględnienie kinetyki przenikania i zużycia tlenu.

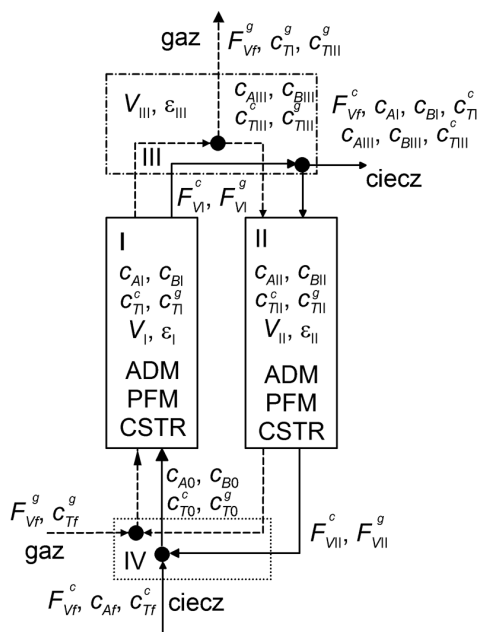


Rys. 4.1. Schemat ilustrujący modele matematyczne sformułowane dla bioreaktora airlift dla rodziny modeli jednosubstratowych oraz dwusubstratowych

Omówione warianty możliwych do sformułowania modeli matematycznych w obydwóch rodzinach modeli przedstawiono schematycznie na rys. 4.1. W pra-

cy wprowadzono oznaczenia porządkujące zaproponowane modele: SF oznacza rodzinę jednosubstratową, a DF – rodzinę dwusubstratową. ADM oznacza model z przepływem dyspersyjnym mediów w strefach I i II, PFM – model z przepływem tłokowym mediów w strefach I i II, a CSTR – model z idealnym mieszaniami fazy ciekłej oraz przepływem tłokowym fazy gazowej w strefach I i II. Kolejne oznaczenie określa obszar hydrodynamiczny, w którym pracuje reaktor, tj. A – dla obszaru hydrodynamicznego A, oraz C – dla obszaru hydrodynamicznego C. Następnie oznaczono obecność (D) lub brak obecności strefy odgazowania. Przykładowo, dla modelu z rodziny jednosubstratowej z przepływem dyspersyjnym w strefach I i II, opisującego reaktor pracujący w obszarze hydrodynamicznym C, ze strefą odgazowania otrzymujemy oznaczenie SF-ADM-C-D.

Na rysunku 4.2 przedstawiono schemat struktury strumieni dla wszystkich sformułowanych w pracy modeli matematycznych reaktora airlift.



Rys. 4.2. Schemat struktury strumieni mediów w reaktorze airlift. I, II, III, IV – strefy hydrodynamiczne reaktora, ADM – model z przepływem dyspersyjnym w strefie (stężenia reagentów w strefie zależą od współrzędnej położenia z), PFM – model z przepływem tłokowym w strefie (stężenia reagentów w strefie zależą od współrzędnej położenia z), CSTR – model z idealnym mieszaniami w strefie (stężenia reagentów są ujednolicone w strefie), – węzeł mieszania, - - - - - wariantowa obecność strefy odgazowania (w przypadku braku strefy III stężenia reagentów na wyjściu z reaktora takie jak na wyjściu ze strefy I, w przypadku obecności strefy III założone idealne mieszanie, a stężenia reagentów na wyjściu z reaktora takie jak na wyjściu ze strefy III), — – przepływ cieczy, - - - - - przepływ gazu

4.2. MODELE Z DYSPERSJĄ WZDŁUŻNĄ

Dyskusja algorytmów tworzenia modeli zostanie rozpoczęta od modelu z przepływem dyspersyjnym w strefach hydrodynamicznych I i II, dla obydwóch wymienionych rodzin. Jak wykazano w rozdziale 2, bioreaktory airlift cechują się dużą zmiennością liczby Pecleta w zależności od natężeń przepływu mediów, zwłaszcza fazy gazowej. Mając to na uwadze, należy stwierdzić, iż modele z przepływem dyspersyjnym są jedynymi, które zakresem swojej stosowalności obejmują szerokie spektrum parametrów procesowych związanych z przepływem faz.

4.2.1. MODEL PSEUDOHOMOGENICZNY JEDNOSUBSTRATOWY

Jako pierwszy zostanie przedstawiony sposób tworzenia równań dla rodziny modeli jednosubstratowych. Ponieważ analizie poddano proces aerobowy, wynika z tego, iż przyjęto dostateczne natlenienie fazy ciekłej. Wówczas nie ma potrzeby formułować bilansów tlenu. Wynika z tego także fakt, iż faza gazowa znajdująca się układzie ma wpływ jedynie na jego hydrodynamikę.

Formułując kolejne modele matematyczne, przyjęto następujący sposób postępowania. Analizę przeprowadzono najpierw dla obszaru hydrodynamicznego A, a następnie dla obszaru C. Jako pierwszy omówiono model bez wyróżnionej strefy III, a następnie z tą strefą. Taki tok postępowania umożliwia stopniową modyfikację już sformułowanych równań oraz stopniowe dodawanie kolejnych równań bilansowych zgodnie z wprowadzanymi założeniami dotyczącymi struktury aparatu i warunków prowadzenia procesu. W nawiasach podano oznaczenie modelu.

Model nr 1 – przepływ dyspersyjny w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny A (SF–ADM–A).

Równania bilansów masy substratu węglowego A i mikroorganizmów B dla założonego charakteru przepływu mają postać:

$$D_{mI} \frac{d^2 c_{AI}}{dh^2} - u_{cI} \frac{dc_{AI}}{dh} - r_A(c_{AI}, c_{BI}) = 0 \quad (4.1a)$$

$$D_{mI} \frac{d^2 c_{BI}}{dh^2} - u_{cI} \frac{dc_{BI}}{dh} + r_B(c_{AI}, c_{BI}) = 0 \quad (4.1b)$$

$$D_{mII} \frac{d^2 c_{AII}}{dh^2} - u_{cII} \frac{dc_{AII}}{dh} - r_A(c_{AII}, c_{BII}) = 0 \quad (4.1c)$$

$$D_{mII} \frac{d^2 c_{BII}}{dh^2} - u_{cII} \frac{dc_{BII}}{dh} + r_B(c_{AII}, c_{BII}) = 0 \quad (4.1d)$$

Równania (4.1) należy uzupełnić o zależności uwzględniające obecność węzła mieszania cieczy cyrkulującej i świeżego surowca, tzn.:

$$F_{Vf}^c + F_{VII}^c = F_{VI}^c \quad (4.2a)$$

$$F_{Vf}^c c_{Af} + F_{VII}^c c_{AII}(H_{II}) = F_{VI}^c c_{A0} \quad (4.2b)$$

$$F_{VII}^c c_{BII}(H_{II}) = F_{VI}^c c_{B0}, \quad (4.2c)$$

gdzie c_{A0} i c_{B0} są stężeniami reagentów po zmieszaniu strumienia cyrkulującego ze strumieniem świeżego surowca w węźle mieszania IV (por. rys. 4.2).

Wprowadzając równanie (4.2a) do (4.2b) i (4.2c) oraz definiując współczynnik recyklu jako:

$$\xi_c = \frac{F_{VII}^c}{F_{VI}^c}, \quad (4.3)$$

otrzymuje się dla węzła mieszania:

$$(1 - \xi_c) c_{Af} + \xi_c \cdot c_{AII}(H_{II}) = c_{A0} \quad (4.4a)$$

$$\xi_c \cdot c_{BII}(H_{II}) = c_{B0} \quad (4.4b)$$

Ponieważ objętości stref wznoszenia i opadania mogą być różne, zdefiniowano współczynnik będący stosunkiem objętości strefy I do sumy objętości strefy I i II reaktora:

$$\zeta_I = \frac{V_I}{V} = \frac{V_I}{V_I + V_{II}} \quad (4.5)$$

Objętości stref I i II na mocy (4.5) wynoszą $V_I = \zeta_I \cdot V$ i $V_{II} = (1 - \zeta_I)V$.

Czas przebywania fazy ciekłej w strefie I można zdefiniować jako:

$$\tau_{cI} = \frac{V_I(1 - \varepsilon_I)}{F_{VI}^c}, \quad (4.6)$$

zaś czas przebywania fazy ciekłej w strefie II jako:

$$\tau_{cII} = \frac{V_{II}}{F_{VII}^c} \quad (4.7)$$

Wprowadzając następnie do równań (4.6) i (4.7) zdefiniowany wcześniej współczynnik recyklu ξ_c i stosunek objętości ζ_I , otrzymano ostateczne wyrażenia na czasy przebywania w strefach I i II:

$$\tau_{cI} = \zeta_I \cdot \tau_c \cdot (1 - \varepsilon_I) \cdot (1 - \xi_c) \quad (4.8)$$

$$\tau_{cII} = (1 - \zeta_I) \cdot \tau_c \cdot \frac{(1 - \xi_c)}{\xi_c}, \quad (4.9)$$

gdzie $\tau_c = \frac{V_I + V_{II}}{F_{Vf}^c}$.

Pozostaje jeszcze określić zależność, z której wyznacza się wartość współczynnika recyklu ξ_c . Na mocy wzoru (4.3) oraz po wyznaczeniu z modelu hydrodynamiki wartości prędkości cieczy w strefach I i II można napisać:

$$\xi_c = \frac{u_{cII}(1 - \varepsilon_{II})(1 - \zeta_I)}{u_{cI}(1 - \varepsilon_I)\zeta_I} \quad (4.10)$$

Następnie do równań modelu wprowadzono bezwymiarowe zmienne stanu. Są nimi: stopień przemiany substratu węglowego α i bezwymiarowe stężenie biomasy β , zdefiniowane odpowiednio jako:

$$\alpha_i = \frac{c_{Af} - c_{Ai}}{c_{Af}} \quad (4.11a)$$

$$\beta_i = \frac{c_{Bi}}{c_{Af}}, \quad (4.11b)$$

gdzie $i = I, II$.

Wprowadzając do równań (4.1) zdefiniowane powyżej bezwymiarowe zmienne stanu α i β , parametry modelu oraz bezwymiarową długość reaktora $z = h/H$, otrzymuje się następującą postać równań:

$$\frac{1}{Pe_I} \frac{d^2 \alpha_I}{dz^2} - \frac{d\alpha_I}{dz} + \tau_{cI} r_A(\alpha_I, \beta_I) = 0 \quad (4.12a)$$

$$\frac{1}{Pe_I} \frac{d^2 \beta_I}{dz^2} - \frac{d\beta_I}{dz} + \tau_{cI} r_B(\alpha_I, \beta_I) = 0 \quad (4.12b)$$

$$\frac{1}{Pe_{II}} \frac{d^2 \alpha_{II}}{dz^2} - \frac{d\alpha_{II}}{dz} + \tau_{cII} r_A(\alpha_{II}, \beta_{II}) = 0 \quad (4.12c)$$

$$\frac{1}{Pe_{II}} \frac{d^2 \beta_{II}}{dz^2} - \frac{d\beta_{II}}{dz} + \tau_{cII} r_B(\alpha_{II}, \beta_{II}) = 0, \quad (4.12d)$$

gdzie Pe jest liczbą Pecleta zdefiniowaną jako $Pe = \frac{u_c H}{D_m}$.

Równania węzła mieszania mają natomiast postać:

$$\alpha_0 - \xi_c \alpha_{II}(1) = 0 \quad (4.13a)$$

$$\beta_0 - \xi_c \beta_{II}(1) = 0 \quad (4.13b)$$

W celu rozwiązania powyższego układu równań konieczne jest sformułowanie stosownych warunków brzegowych. W postaci bezwymiarowej przyjmują one dla strefy I następującą postać:

$$\frac{1}{Pe_I} \frac{d\alpha_I(0)}{dz} - \alpha_I(0) + \alpha_0 = 0 \quad (4.14a)$$

$$\frac{1}{Pe_I} \frac{d\beta_I(0)}{dz} - \beta_I(0) + \beta_0 = 0 \quad (4.14b)$$

$$\frac{d\alpha_I(1)}{dz} = 0 \quad (4.14c)$$

$$\frac{d\beta_I(1)}{dz} = 0, \quad (4.14d)$$

natomiast dla strefy II:

$$\frac{1}{Pe_{II}} \frac{d\alpha_{II}(0)}{dz} - \alpha_{II}(0) + \alpha_I(1) = 0 \quad (4.15a)$$

$$\frac{1}{Pe_{II}} \frac{d\beta_{II}(0)}{dz} - \beta_{II}(0) + \beta_I(1) = 0 \quad (4.15b)$$

$$\frac{d\alpha_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (4.15c)$$

$$\frac{d\beta_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (4.15d)$$

Model nr 2 – przepływ dyspersyjny w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny A (SF–ADM–A–D).

W celu uwzględnienia obecności strefy III, równania bilansu masy (4.12) należy uzupełnić o bilanse substratu węglowego i biomasy w tej strefie przy założeniu idealnego mieszania. W postaci bezwymiarowej będą to równania:

$$\frac{1}{\tau_{cIII}} (\alpha_I(1) - \alpha_{III}) + r_A(\alpha_{III}, \beta_{III}) = 0 \quad (4.16a)$$

$$\frac{1}{\tau_{cIII}} (\beta_I(1) - \beta_{III}) + r_B(\alpha_{III}, \beta_{III}) = 0 \quad (4.16b)$$

Dodatkowo redefiniowaniu ulegną warunki brzegowe dla strefy II do postaci:

$$\frac{1}{Pe_{II}} \frac{d\alpha_{II}(0)}{dz} - \alpha_{II}(0) + \alpha_{III} = 0 \quad (4.17a)$$

$$\frac{1}{Pe_{II}} \frac{d\beta_{II}(0)}{dz} - \beta_{II}(0) + \beta_{III} = 0 \quad (4.17b)$$

Oprócz postaci równań bilansowych, redefiniowaniu i modyfikacji ulegną niektóre parametry modelu. I tak współczynniki podziału objętości zdefiniowano następująco:

$$\zeta_i = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i}{\sum_i V_i} \quad \text{dla} \quad i = I, II, III \quad (4.18)$$

Średnie czasy przebywania cieczy w strefach I i II oblicza się wg wzorów (4.8) i (4.9), a w strefie III następująco:

$$\tau_{cIII} = \zeta_{III} \cdot \tau_c \cdot (1 - \varepsilon_{III}) \cdot (1 - \xi_c) \quad (4.19)$$

Model nr 3 – przepływ dyspersyjny w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny C (SF–ADM–C).

Kolejna modyfikacja postaci modelu polega na sformułowaniu równań opisujących pracę reaktora w obszarze hydrodynamicznym C. Okazuje się, iż ostateczna bezwymiarowa postać modelu jest tożsama z równaniami (4.12) i warunkami (4.14), (4.15). Jedyną zmianą jest postać wyrażenia określającego czas przebywania cieczy w strefie II. W tym celu równanie (4.7) zmodyfikowane zostało do postaci:

$$\tau_{cII} = \frac{V_{II}(1 - \varepsilon_{II})}{F_{VII}^c}, \quad (4.20)$$

a po dalszych przekształceniach otrzymano:

$$\tau_{cII} = \zeta_{II} \cdot \tau_c \cdot (1 - \varepsilon_{II}) \cdot \frac{(1 - \xi_c)}{\xi_c} \quad (4.21)$$

Pozostałe równania i wyrażenia są sformułowane jak w modelu nr 1.

Model nr 4 – przepływ dyspersyjny w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny C (SF–ADM–C–D).

Model nr 4 zawiera w sobie modyfikacje wprowadzone przy formułowaniu modelu nr 2 i nr 3. Oznacza to, że ostateczna postać równań bilansowych jest identyczna z równaniami opisującymi model nr 2 z uwzględnieniem w równaniach czasu przebywania cieczy w strefie II zdefiniowanego równaniem (4.21).

Podsumowując można zauważyć, iż w modelach dla przepływu dyspersyjnego istnieje pewien identyczny rdzeń równań bilansowych. Rdzeń ten uzupełniany jest o kolejne człony i równania związane z wprowadzeniem do modelu strefy III. Uwzględnienie w opisie matematycznym obszaru hydrodynamicznego C wymaga jedynie redefiniowania parametrów zawartych w modelu opisującym obszar hydrodynamiczny A. Ten sposób tworzenia i modyfikacji równań świadczy o istnieniu podobieństwa modeli matematycznych opisujących reaktor airlift w założonych warunkach hydrodynamicznych.

4.2.2. MODELE HETEROGENICZNE DWUSUBSTRATOWE

W tym punkcie przedstawiono sposób tworzenia równań dla rodziny modeli dwusubstratowych. Jeżeli przebiegający w aparacie aerobowy proces mikrobiologiczny opisywany jest modelem uwzględniającym wzdlużne rozkłady stężenia tlenu rozpuszczonego, konieczne staje się sformułowanie równań bilansujących tlen zarówno w fazie gazowej, jak i w fazie ciekłej. W związku z tym obecność fazy gazowej przestaje mieć znaczenie wyłącznie hydrodynamiczne, a zaczyna w sposób istotny wpływać na uzyskiwane wyniki symulacji.

Sposób formułowania kolejnych modeli z tej rodziny będzie przebiegał podobnie jak opisano poprzednio.

Model nr 5 – przepływ dyspersyjny w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny A (DF-ADM-A).

Równania bilansów masy substratu węglowego A , biomasy B i tlenu T w fazie ciekłej i gazowej dla założonego charakteru przepływu mają postać:

$$D_{ml}^c \frac{d^2 c_{AI}}{dh^2} - u_{cl} \frac{dc_{AI}}{dh} - r_A(c_{AI}, c_{BI}, c_{TI}^c) = 0 \quad (4.22a)$$

$$D_{ml}^c \frac{d^2 c_{BI}}{dh^2} - u_{cl} \frac{dc_{BI}}{dh} + r_B(c_{AI}, c_{BI}, c_{TI}^c) = 0 \quad (4.22b)$$

$$D_{ml}^c \frac{d^2 c_{TI}^c}{dh^2} - u_{cl} \frac{dc_{TI}^c}{dh} - r_T(c_{AI}, c_{BI}, c_{TI}^c) + \frac{ak_{cl}}{(1 - \varepsilon_l)} \left(\frac{c_{TI}^g}{K_r} - c_{TI}^c \right) = 0 \quad (4.22c)$$

$$D_{ml}^g \frac{d^2 c_{TI}^g}{dh^2} - u_{gl} \frac{dc_{TI}^g}{dh} - \frac{ak_{cl}}{\varepsilon_l} \left(\frac{c_{TI}^g}{K_r} - c_{TI}^c \right) = 0 \quad (4.22d)$$

$$D_{mII}^c \frac{d^2 c_{AII}}{dh^2} - u_{cII} \frac{dc_{AII}}{dh} - r_A(c_{AII}, c_{BII}, c_{TII}^c) = 0 \quad (4.22e)$$

$$D_{mII}^c \frac{d^2 c_{BII}}{dh^2} - u_{cII} \frac{dc_{BII}}{dh} + r_B(c_{AII}, c_{BII}, c_{TII}^c) = 0 \quad (4.22f)$$

$$D_{mII}^c \frac{d^2 c_{TII}}{dh^2} - u_{cII} \frac{dc_{TII}}{dh} - r_T(c_{AII}, c_{BII}, c_{TII}^c) = 0 \quad (4.22g)$$

Równania (9) należy uzupełnić o zależności uwzględniające obecność węzła mieszania tlenu rozpuszczonego w cieczy cyrkulującej (4.2) i tlenu rozpuszczonego w strumieniu zasilającym, tzn.:

$$F_{Vf}^c c_{Tf}^c + F_{VII}^c c_{TII}^c(H_{II}) = F_{VI}^c c_{T0}^c \quad (4.23)$$

Postępując podobnie jak w przypadku przekształcania równania (4.2), otrzymuje się wyrażenie opisujące bilans tlenu w węźle mieszania:

$$(1 - \xi_c) c_{Tf}^c + \xi_c \cdot c_{TII}^c(1) = c_{T0}^c \quad (4.24)$$

Czasy przebywania cieczy w poszczególnych strefach reaktora określono wzorami (4.8) i (4.9). Czas przebywania gazu w strefie I można wyznaczyć z zależności:

$$\tau_{gI} = \frac{V_I \varepsilon_I}{F_{VI}^g} \quad (4.25)$$

Po uwzględnieniu definicji współczynnika ζ_I , otrzymujemy:

$$\tau_{gI} = \zeta_I \cdot \tau_g \cdot \varepsilon_I, \quad (4.26)$$

gdzie $\tau_g = \frac{V_I + V_{II}}{F_{Vf}^g}$.

Współczynnik recyklu cieczy ξ_c zdefiniowano wyrażeniem (4.10).

Do dalszej analizy wprowadzono bezwymiarowe zmienne stanu. Są nimi: zdefiniowane wzorami (4.11) stopień przemiany substratu węglowego α i bezwymiarowe stężenie biomasy β . Natomiast bezwymiarowe stężenie tlenu rozpuszczonego w cieczy γ oraz bezwymiarowe stężenie tlenu w fazie gazowej δ zdefiniowano odpowiednio jako:

$$\gamma_i = \frac{c_T^c}{c_{Af}^c} \quad (4.27a)$$

$$\delta_i = \frac{c_T^g}{c_{Tf}^g}, \quad (4.27b)$$

gdzie $i = I, II$.

Wprowadzając do równań (4.22) bezwymiarowe zmienne stanu α , β , γ i δ , parametry modelu oraz bezwymiarową długość reaktora $z = h/H$, otrzymuje się układ siedmiu równań różniczkowych drugiego rzędu, stanowiący model matematyczny dla założonych warunków pracy bioreaktora.

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d^2 \alpha_I}{dz^2} - \frac{d\alpha_I}{dz} + \tau_{cl} r_A(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) = 0 \quad (4.28a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d^2 \beta_I}{dz^2} - \frac{d\beta_I}{dz} + \tau_{cl} r_B(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) = 0 \quad (4.28b)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d^2 \gamma_I}{dz^2} - \frac{d\gamma_I}{dz} - \tau_{cl} r_T(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) + \frac{\tau_{cl} a k_{cl}}{(1 - \varepsilon_I)} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I - \gamma_I \right) = 0 \quad (4.28c)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{gl}} \frac{d^2 \delta_I}{dz^2} - \frac{d\delta_I}{dz} - \frac{\tau_{gl} a k_{cl}}{\varepsilon_I} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I - \gamma_I \right) = 0 \quad (4.28d)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d^2 \alpha_{II}}{dz^2} - \frac{d\alpha_{II}}{dz} + \tau_{cl} r_A(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) = 0 \quad (4.28e)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d^2 \beta_{II}}{dz^2} - \frac{d\beta_{II}}{dz} + \tau_{cl} r_B(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) = 0 \quad (4.28f)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d^2 \gamma_{II}}{dz^2} - \frac{d\gamma_{II}}{dz} - \tau_{cl} r_T(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) = 0, \quad (4.28g)$$

gdzie Pe jest zdefiniowaną poprzednio liczbą Pecleta.

Równania węzła mieszania mają natomiast postać:

$$\alpha_0 - \xi_c \alpha_{II}(1) = 0 \quad (4.29a)$$

$$\beta_0 - \xi_c \beta_{II}(1) = 0 \quad (4.29b)$$

$$\gamma_0 - \xi_c \gamma_{II}(1) - (1 - \xi_c) \gamma_f = 0 \quad (4.29c)$$

W celu rozwiązania powyższego układu równań konieczne jest sformułowanie stosownych warunków brzegowych. Dla strefy I przyjmują one postać:

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d\alpha_I(0)}{dz} - \alpha_I(0) + \alpha_0 = 0 \quad (4.30a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d\beta_I(0)}{dz} - \beta_I(0) + \beta_0 = 0 \quad (4.30b)$$

$$\frac{1}{Pe_{cl}} \frac{d\gamma_I(0)}{dz} - \gamma_I(0) + \gamma_0 = 0 \quad (4.30c)$$

$$\frac{1}{Pe_{gl}} \frac{d\delta_I(0)}{dz} - \delta_I(0) + 1 = 0 \quad (4.30d)$$

$$\frac{d\alpha_I(1)}{dz} = 0 \quad (4.30e)$$

$$\frac{d\beta_I(1)}{dz} = 0 \quad (4.30f)$$

$$\frac{d\gamma_I(1)}{dz} = 0 \quad (4.30g)$$

$$\frac{d\delta_I(1)}{dz} = 0, \quad (4.30h)$$

natomiast dla strefy II:

$$\frac{1}{Pe_{cII}} \frac{d\alpha_{II}(0)}{dz} - \alpha_{II}(0) + \alpha_I(1) = 0 \quad (4.31a)$$

$$\frac{1}{Pe_{cII}} \frac{d\beta_{II}(0)}{dz} - \beta_{II}(0) + \beta_I(1) = 0 \quad (4.31b)$$

$$\frac{1}{Pe_{cII}} \frac{d\gamma_{II}(0)}{dz} - \gamma_{II}(0) + \gamma_I(1) = 0 \quad (4.31c)$$

$$\frac{d\alpha_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (4.31d)$$

$$\frac{d\beta_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (4.31e)$$

$$\frac{d\gamma_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (4.31f)$$

Model nr 6 – przepływ dyspersyjny w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny A (DF-ADM-A-D).

Uwzględnienie w równaniach modelu strefy odgazowania wymaga sformułowania równań bilansów reagentów w odpowiednich fazach w tej strefie przy założeniu idealnego mieszania. Otrzymujemy zatem równania dla fazy ciekłej:

$$\frac{1}{\tau_{cIII}} (\alpha_I(1) - \alpha_{III}) + r_A(\alpha_{III}, \beta_{III}, \gamma_{III}) = 0 \quad (4.32a)$$

$$\frac{1}{\tau_{cIII}}(\beta_I(1) - \beta_{III}) + r_B(\alpha_{III}, \beta_{III}, \gamma_{III}) = 0 \quad (4.32b)$$

$$\frac{1}{\tau_{cIII}}(\gamma_I(1) - \gamma_{III}) - r_T(\alpha_{III}, \beta_{III}, \gamma_{III}) + \frac{ak_{cIII}}{(1 - \epsilon_{III})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{III} - \gamma_{III} \right) = 0 \quad (4.32c)$$

oraz równane dla fazy gazowej:

$$\frac{1}{\tau_{gIII}}(\delta_I(1) - \delta_{III}) - \frac{ak_{cIII}}{\epsilon_{III}} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{III} - \gamma_{III} \right) = 0 \quad (4.32d)$$

Redefiniowaniu ulegną także wyrażenia określające warunki brzegowe dla strefy II reaktora. Przyjmą one postać równań (4.17) uzupełnioną o równanie (4.31c) zmodyfikowane do postaci:

$$\frac{1}{Pe_{cII}} \frac{d\gamma_{II}(0)}{dz} - \gamma_{II}(0) + \gamma_{III} = 0 \quad (4.33)$$

Pozostałe parametry modelu, tj. współczynniki podziału objętości, czasy przebywania cieczy i gazu w poszczególnych strefach oraz współczynnik recyrkulacji cieczy, zdefiniowano analogicznie jak dla odpowiedniego modelu z rodziny modeli jednosubstratowych.

Model nr 7 – przepływ dyspersyjny w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny C (DF–ADM–C).

Model nr 7 różni się od modelu nr 5 tym, iż proces przebiega w obszarze hydrodynamicznym C. W tym obszarze, w strefie II znajdują się pęcherze gazu. Modyfikacja modelu nr 5 polega na sformułowaniu równania bilansu tlenu w fazie gazowej w strefie II. Należy również w równaniu bilansu tlenu w fazie ciekłej w strefie II uwzględnić przenoszenie masy tlenu z fazy gazowej do fazy ciekłej. Pojawi się wtedy także dodatkowe równanie w węźle mieszania, związane z cyrkulacją fazy gazowej.

Mając powyższe na uwadze, można wykazać, iż równania w postaci wymiarowej (4.22a–d) oraz bezwymiarowej (4.28a–d) dla strefy I nie ulegną zmianie. Identyczne będą także niektóre równania w strefie II, a mianowicie (4.22e, f) w postaci wymiarowej oraz (4.28e, f) w formie bezwymiarowej. Natomiast równanie (4.28g) po uwzględnieniu przenoszenia masy tlenu z fazy gazowej do ciekłej przybierze ostatecznie postać:

$$\frac{1}{Pe_{cII}} \frac{d^2\gamma_{II}}{dz^2} - \frac{d\gamma_{II}}{dz} - \tau_{cII} r_T(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) + \frac{\tau_{cII} ak_{cII}}{(1 - \epsilon_{II})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{II} - \gamma_{II} \right) = 0 \quad (4.34a)$$

Należy także sformułować równanie bilansu tlenu w fazie gazowej w strefie II. Ma ono postać:

$$\frac{1}{Pe_{gII}} \frac{d^2 \delta_{II}}{dz^2} - \frac{d\delta_{II}}{dz} - \frac{\tau_{gII} a k_{cII}}{\epsilon_{II}} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{II} - \gamma_{II} \right) = 0 \quad (4.34b)$$

Kolejną czynnością jest modyfikacja warunku brzegowego (4.30d) do postaci (4.35a):

$$\frac{1}{Pe_{gI}} \frac{d\delta_I(0)}{dz} - \delta_I(0) + \delta_0 = 0 \quad (4.35a)$$

oraz dodanie warunków dla równania (4.34b), tj.:

$$\frac{1}{Pe_{gII}} \frac{d\delta_{II}(0)}{dz} - \delta_{II}(0) + \delta_I(1) = 0 \quad (4.35b)$$

$$\frac{d\delta_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (4.35c)$$

Należy także uzupełnić bilanse w węźle mieszania o równanie bilansu gazu cyrkulującego i świeżego. W tym celu wprowadzono współczynnik recyklu gazu, analogicznie do współczynnika recyklu cieczy (4.3). Przybierze on postać:

$$\xi_g = \frac{F_{VI}^g}{F_{VI}^g} \quad (4.36)$$

Zależność opisująca bilans gazu w węźle mieszania wygląda zatem następująco:

$$\delta_0 - \xi_g \delta_{II}(1) - (1 - \xi_g) = 0 \quad (4.37)$$

Zmianie wynikającej z uwzględnienia cyrkulacji gazu ulegnie wyrażenie definiujące czas przebywania fazy gazowej w strefie I do postaci:

$$\tau_{gI} = \zeta_I \cdot \tau_g \cdot \epsilon_I (1 - \xi_g) \quad (4.38)$$

Natomiast wyrażenie definiujące czas przebywania fazy gazowej w strefie II wygląda następująco:

$$\tau_{gII} = \frac{(1 - \zeta_I) \cdot \tau_g \cdot \epsilon_{II} (1 - \xi_g)}{\xi_g} \quad (4.39)$$

Pozostaje jeszcze określić zależność, z której wyznacza się wartość współczynnika recyklu gazu ξ_g . Na mocy wzoru (4.36) oraz po wyznaczeniu z modelu hydrodynamiki wartości prędkości gazu w strefach I i II można napisać:

$$\xi_g = \frac{u_{gII} \varepsilon_{II} (1 - \zeta_I)}{u_{gI} \varepsilon_{II} \zeta_I} \quad (4.40)$$

Pozostałe zależności i wyrażenia obecne w modelu są zdefiniowane identycznie jak dla modelu nr 5.

Model nr 8 – przepływ dyspersyjny w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny C (DF–ADM–C–D).

W celu uwzględnienia strefy odgazowania należy wprowadzić modyfikacje w modelach nr 6 i nr 7, tak jak to uczyniono z modelami nr 2 i nr 3, formułując analogiczny model z rodziny modeli jednosubstratowych, tj. model nr 4.

Podsumowując wyniki uzyskane w tym punkcie, można zauważyć, iż podobnie jak dla rodziny modeli jednosubstratowych, istnieje dla wszystkich analizowanych przypadków identyczny rdzeń równań bilansowych. A zatem formułowanie modeli tej rodziny również związane jest z uwzględnianiem kolejnych członów i równań oraz z modyfikowaniem zdefiniowanych już parametrów i warunków. Tu również można mówić o istnieniu podobieństwa modeli matematycznych opisujących reaktor airlift.

Aby można było dokonać symulacji numerycznych, należy obliczyć wartości parametrów procesowych występujących w przedstawionych równaniach.

Stałą równowagi międzyfazowej K_r przyjęto wg [109] jako równą $30 [\text{m}^3_{\text{ciecz}}/\text{m}^3_{\text{gaz}}]$.

W celu obliczenia współczynników wnikania masy w strefach I i II zastosowano procedurę zaproponowaną w [13]. W metodzie tej wyznacza się tzw. średni współczynnik wnikania tlenu wg wzoru:

$$ak_c = 1,27 \cdot 10^{-4} \left(\frac{P_g}{V} \right), \quad (4.41)$$

gdzie:

$$\left(\frac{P_g}{V} \right) = \frac{\rho_c \cdot g \cdot u_{0g}}{1 + \frac{S_{II}}{S_I}} \quad (4.42)$$

Natomiast tzw. strefowe współczynniki wnikania tlenu wyznacza się z układu równań:

$$ak_c = \frac{ak_{cI} S_I + ak_{cII} S_{II}}{S_I + S_{II}} \quad (4.43a)$$

$$ak_{cII} = \Psi \cdot ak_{cI} \quad (4.43b)$$

Rekomendowana w pracy [13] wartość współczynnika Ψ wynosi 0,8.

Potrzebną do wyznaczenia liczby Pecleta dla cieczy w strefie I i II wartość współczynnika dyspersji wzdłużnej D_m^c wyznaczano z zależności (4.44) [24, 99]:

$$D_{mi}^c = 2,61 d_i^{1,5} u_{0g}^{0,5}; \quad i = \text{I, II} \quad (4.44)$$

Ostatnim parametrem modelu jest liczba Pecleta dla gazu w strefach I i II. Wyznaczono ją z zależności zaproponowanej w pracy [81]:

$$\text{Pe}_{gi} = 8,28 \left(\text{Fr}_{gi}^{1/3} \right)^{1,364} \cdot \frac{H}{d_i}; \quad i = \text{I, II}, \quad (4.45)$$

gdzie:

$$\text{Fr}_{gi} = \frac{u_{gi}}{\sqrt{g \cdot d_i}}; \quad i = \text{I, II} \quad (4.46)$$

4.3. MODELE GRANICZNE BIOREAKTORÓW AIRLIFT

Modele z przepływem dyspersyjnym mogą opisywać pracę reaktora airlift dla szerokiego zakresu liczb Pecleta. Mimo to istnieją przesłanki skłaniające w pewnych konkretnych przypadkach do zastosowania tzw. modeli granicznych. Są to modele z przepływem tłokowym mediów bądź też z idealnym mieszaniem fazy ciekłej i przepływem tłokowym fazy gazowej w strefach wznoszenia i opadania. Przesłanki stosowania takich założeń związane są z warunkami pracy aparatów airlift oraz ze znacznym ułatwieniem wykonania symulacji komputerowych.

Też o możliwości zastosowania modelu z przepływem tłokowym przedstawiono w [13, 14]. Autor pracy twierdzi, że jeżeli liczba Pecleta w aparacie kolumnowym jest większa niż 20, to założenie o przepływie tłokowym mediów jest do przyjęcia. Zastosowanie dla dużych liczb Pecleta w miejsce modelu dyspersyjnego, modelu z przepływem tłokowym, w znacznym stopniu upraszcza obliczenia numeryczne [93]. Model reaktora airlift opisany przepływem tłokowym sformułowano w celu sprawdzenia powyższej tezy.

Teza o zastosowaniu modelu z idealnym mieszaniem fazy ciekłej wynika z przedstawionego w rozdziale 2 wykresu (rys. 2.14), obrazującego doświadczalną zależność współczynnika recyrkulacji fazy ciekłej ξ jako funkcji natężenia przepływu fazy ciekłej i fazy gazowej. Jak można zauważyć, wartości współczynnika recyrkulacji przekraczają wartość 90%. Wtedy profile stężeń reagentów w strefie wznoszenia i opadania stają się płaskie. Jeżeli tak jest, to zastosowanie modelu z idealnym mieszaniem fazy ciekłej ma swoje procesowe uzasadnienie. Sugestia

o zastosowaniu takiego założenia przedstawiona jest w pracy [78]. Jednak występujące w cytowanej pracy założenie o idealnym mieszanii fazy gazowej wydaje się zbyt daleko idące. Z tego względu przyjęto dla fazy gazowej przepływ tłokowy. Jeżeli założenie o idealnym mieszanii fazy ciekłej w strefach reaktora jest słuszne, to następuje jeszcze głębsze uproszczenie obliczeń numerycznych. Model reaktora airlift z idealnym mieszaniami sformułowano w celu sprawdzenia tej tezy.

4.3.1. MODELE O PRZEPŁYWACH TŁOKOWYCH

Formułując modele graniczne, przyjęto sposób postępowania opisany przy formułowaniu modeli z przepływem dyspersyjnym. Poniżej podano końcowe postaci równań otrzymane po wprowadzeniu zdefiniowanych poprzednio wielkości bezwymiarowych. Jako pierwsze opisano modele z rodziny modeli jednosubstratowych.

Model nr 9 – przepływ tłokowy w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny A (SF–PFM–A).

Równania bilansów masy substratu węglowego oraz biomasy w fazie ciekłej w stanie stacjonarnym wraz z warunkami granicznymi przedstawiają się następująco:

$$\frac{d\alpha_I}{dz} = \tau_{cl} r_A(\alpha_I, \beta_I) \quad (4.47a)$$

$$\frac{d\beta_I}{dz} = \tau_{cl} r_B(\alpha_I, \beta_I) \quad (4.47b)$$

$$\frac{d\alpha_{II}}{dz} = \tau_{cII} r_A(\alpha_{II}, \beta_{II}) \quad (4.47c)$$

$$\frac{d\beta_{II}}{dz} = \tau_{cII} r_B(\alpha_{II}, \beta_{II}) \quad (4.47d)$$

$$\alpha_I(0) = \alpha_0 \quad (4.47e)$$

$$\beta_I(0) = \beta_0 \quad (4.47f)$$

$$\alpha_{II}(0) = \alpha_I(1) \quad (4.47g)$$

$$\beta_{II}(0) = \beta_I(1) \quad (4.47h)$$

oraz układ równań algebraicznych opisujących węzeł mieszania:

$$\alpha_0 - \xi \alpha_{II}(1) = 0 \quad (4.48a)$$

$$\xi \beta_{II}(1) - \beta_0 = 0 \quad (4.48b)$$

Model nr 10 – przepływ tłokowy w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny A (SF–PFM–A–D).

W celu uwzględnienia obecności strefy III, równania bilansu masy (4.47) należy uzupełnić o bilanse substratu węglowego i biomasy w tej strefie przy założeniu idealnego mieszania. Są one analogiczne do równań (4.16).

Dodatkowo należy zmodyfikować postaci warunków granicznych dla strefy II, tj.:

$$\alpha_{II}(0) = \alpha_{III} \quad (4.49a)$$

$$\beta_{II}(0) = \beta_{III} \quad (4.49b)$$

Oprócz postaci równań bilansowych, redefiniowaniu i modyfikacji ulegną także niektóre parametry modeli. Opis tych modyfikacji przedstawiono przy formułowaniu modelu nr 2 oznaczonego symbolem SF–ADM–A–D.

Model nr 11 – przepływ tłokowy w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny C (SF–PFM–C).

Kolejna modyfikacja modelu z przepływem tłokowym polega na sformułowaniu równań opisujących pracę reaktora w obszarze hydrodynamicznym C. W tym celu wprowadzono modyfikację wyrażenia na czas przebywania w strefie II – τ_{II} uwzględniającą obecność fazy gazowej w tej strefie. Wyrażenie to jest zgodne w tym przypadku z równaniem (4.21), podobnie jak dla modelu nr 3 oznaczonego symbolem SF–ADM–C.

Model nr 12 – przepływ tłokowy w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny C (SF–PFM–C–D).

Przy tworzeniu modelu nr 12 przyjęto jako wyjściowe równania modelu nr 9. Następnie wprowadzono uzupełnienia identyczne jak w modelach nr 10 i nr 11, czyli uwzględniono obecność strefy odgazowania przez uzupełnienie równań modelu (4.47) o równania (4.49) opisujące bilanse substratu węglowego i biomasy w tej strefie wraz z warunkami (4.50). Redefiniowano także wyrażenia na czas przebywania w strefie II τ_{II} , uwzględniając obecność fazy gazowej. Postępowanie takie jest analogiczne do przeprowadzonego przy formułowaniu modelu nr 4 oznaczonego jako SF–ADM–C–D.

W następnej kolejności sformułowano równania dla rodziny modeli dwusubstratowych. Podobnie jak wyżej przedstawiono końcowe postaci poszczególnych modeli.

Model nr 13 – przepływ tłokowy w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny A (DF–PFM–A).

Równania bilansów masy substratu węglowego, tlenu oraz biomasy w fazie ciekłej oraz równanie bilansu tlenu w fazie gazowej wraz z warunkami granicznymi w stanie stacjonarnym przedstawiają się następująco:

$$\frac{d\alpha_I}{dz} = \tau_{cl} r_A(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) \quad (4.50a)$$

$$\frac{d\beta_I}{dz} = \tau_{cl} r_B(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) \quad (4.50b)$$

$$\frac{d\gamma_I}{dz} = \frac{\tau_{cl} a k_{cl}}{(1 - \varepsilon_I)} \left(\frac{c_{if}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I - \gamma_I \right) - \tau_{cl} r_T(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) \quad (4.50c)$$

$$\frac{d\delta_I}{dz} = -\frac{\tau_{gl} a k_{cl}}{\varepsilon_I} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{If}^g} \left(\frac{c_{if}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I - \gamma_I \right) \quad (4.50d)$$

$$\frac{d\alpha_{II}}{dz} = \tau_{cII} r_A(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) \quad (4.50e)$$

$$\frac{d\beta_{II}}{dz} = \tau_{cII} r_B(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) \quad (4.50f)$$

$$\frac{d\gamma_{II}}{dz} = -\tau_{cII} r_T(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) \quad (4.50g)$$

$$\alpha_I(0) = \alpha_0 \quad (4.51a)$$

$$\beta_I(0) = \beta_0 \quad (4.51b)$$

$$\gamma_I(0) = \gamma_0 \quad (4.51c)$$

$$\delta_I(0) = 1 \quad (4.51d)$$

$$\alpha_{II}(0) = \alpha_I(1) \quad (4.51e)$$

$$\beta_{II}(0) = \beta_I(1) \quad (4.51f)$$

$$\gamma_{II}(0) = \gamma_I(1) \quad (4.51g)$$

Układ równań algebraicznych opisujących węzeł mieszania ma postać:

$$\alpha_0 - \xi_c \alpha_{II}(1) = 0 \quad (4.52a)$$

$$\xi_c \beta_{II}(1) - \beta_0 = 0 \quad (4.52b)$$

$$\gamma_0 - \xi_c \gamma_{II}(1) - (1 - \xi_c) \gamma_f = 0 \quad (4.52c)$$

Model nr 14 – przepływ tłokowy w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny A (DF–PFM–A–D).

Równania modelu (4.50) należy uzupełnić o równania bilansu reagentów w strefie III. Ich postać jest analogiczna z równaniami (4.32). Poza tym należy zmodyfikować warunki graniczne dane równaniami (4.51e i f) do postaci (4.49) oraz redefiniować warunek (4.51g). Przyjmie on postać:

$$\gamma_{II}(0) = \gamma_{III} \quad (4.53)$$

Model nr 15 – przepływ tłokowy w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny C (DF–PFM–C).

W przypadku analizowanego modelu zmiana obszaru hydrodynamicznego z A na C wymusza przy jego formułowaniu konieczność wprowadzenia podobnych uzupełnień i poprawek jak dla odpowiedniego modelu nr 7, oznaczonego symbolem DF–ADM–C. Ostateczne postaci równań bilansu tlenu rozpuszczonego oraz tlenu w fazie gazowej dla strefy II są następujące:

$$\frac{d\gamma_{II}}{dz} = \frac{\tau_{cII} ak_{cII}}{(1 - \epsilon_{II})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{II} - \gamma_{II} \right) - \tau_{cII} r_T (\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) \quad (4.54a)$$

$$\frac{d\delta_{II}}{dz} = - \frac{\tau_{gII} ak_{cII}}{\epsilon_{II}} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{II} - \gamma_{II} \right) \quad (4.54b)$$

Pewnym zmianom ulegnie warunek graniczny związany z równaniem (4.54a), mianowicie warunek (4.51d) przybierze postać:

$$\delta_I(0) = \delta_0 \quad (4.55a)$$

Należy również sformułować warunek graniczny dla równania (4.54b). Otrzyma on postać:

$$\delta_{II}(0) = \delta_I(1) \quad (4.55b)$$

W równaniach węzła mieszania należy uwzględnić zależność (4.37) opisującą bilans gazu cyrkulującego i świeżego.

Model nr 16 – przepływ tłokowy w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny C (DF–PFM–C–D).

W tym modelu należy uwzględnić poprawki i uzupełnienia analogiczne jak dla odpowiednich modeli nr 14 i 15. Należy zatem wprowadzić równania bilansowe w strefie III i uzupełnić równania węzła mieszania. Redefiniowaniu ulegną także warunki graniczne równań do postaci (4.49), (5.53) i (4.55a). Warunek (4.55b) otrzyma postać:

$$\delta_{II}(0) = \delta_{III} \quad (4.56)$$

Ponieważ zaproponowana metoda formułowania kolejnych modeli z przepływem tłokowym dla obydwóch rodzin jest analogiczna jak dla modeli z przepływem dyspersyjnym, zatem wnioski i spostrzeżenia są takie same jak sformułowane poprzednio.

4.3.2. MODELE Z IDEALNYM MIESZANIEM CIECZY

W tej części pracy przedstawiono modele sformułowane przy założeniu idealnego mieszania w fazie ciekłej i przepływu tłokowego w fazie gazowej w strefach I i II bioreaktora airlift. Zasada ich tworzenia będzie taka sama jak w poprzednio omawianych modelach. Rozważania rozpoczęto od rodziny modeli jednosubstratowych, uwzględniających tylko bilanse w fazie ciekłej.

Model nr 17 – idealne mieszanie w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny A (SF–CSTR–A).

Równania bilansu masy substratu węglowego oraz biomasy w obydwóch wyróżnionych strefach w stanie ustalonym mają postać:

$$\frac{1}{\tau_{cl}}(c_{A0} - c_{AI}) - r_A(c_{AI}, c_{BI}) = 0 \quad (4.57a)$$

$$\frac{1}{\tau_{cl}}(c_{B0} - c_{BI}) + r_B(c_{AI}, c_{BI}) = 0 \quad (4.57b)$$

$$\frac{1}{\tau_{cII}}(c_{AI} - c_{AII}) - r_A(c_{AII}, c_{BII}) = 0 \quad (4.57c)$$

$$\frac{1}{\tau_{cII}}(c_{BI} - c_{BII}) + r_B(c_{AII}, c_{BII}) = 0 \quad (4.57d)$$

Wstawiając w miejsce c_{A0} i c_{B0} zależności (4.4) i stosując zmienne bezwymiarowe, otrzymujemy ostateczną wersję równań modelu:

$$\frac{1}{\tau_{cl}}(\xi_c \alpha_{II} - \alpha_I) + r_A(\alpha_I, \beta_I) = 0 \quad (4.58a)$$

$$\frac{1}{\tau_{cl}}(\xi_c \beta_{II} - \beta_I) + r_B(\alpha_I, \beta_I) = 0 \quad (4.58b)$$

$$\frac{1}{\tau_{cII}}(\alpha_I - \alpha_{II}) + r_A(\alpha_{II}, \beta_{II}) = 0 \quad (4.58c)$$

$$\frac{1}{\tau_{cII}}(\beta_I - \beta_{II}) + r_B(\alpha_{II}, \beta_{II}) = 0 \quad (4.58d)$$

Modele formułowane w niniejszej pracy do tej pory uzupełniane były o węzeł mieszania. W przypadku modelu z założonym idealnym mieszaniem równania węzła mieszania są wprowadzone do równań bilansowych. Wynika to z postaci matematycznej równań modelu. Modele z przepływem dyspersyjnym bądź tłokowym były opisane odpowiednio równaniami różniczkowymi drugiego i pierwszego rzędu, a model z idealnym mieszaniem – równaniami algebraicznymi. Taka postać równań w znacznym stopniu ułatwia wykonywanie obliczeń symulacyjnych.

Czasy przebywania zostały zdefiniowane tak jak dla odpowiadających modeli z przepływem dyspersyjnym bądź tłokowym mediów.

Model nr 18 – idealne mieszanie w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny A (SF-CSTR-A-D).

W celu uwzględnienia strefy odgazowania równania (4.58c i d) należy poddać modyfikacji do następującej postaci:

$$\frac{1}{\tau_{cII}}(\alpha_{III} - \alpha_{II}) + r_A(\alpha_{II}, \beta_{II}) = 0 \quad (4.59a)$$

$$\frac{1}{\tau_{cII}}(\beta_{III} - \beta_{II}) + r_B(\alpha_{II}, \beta_{II}) = 0 \quad (4.59b)$$

Otrzymany układ równań składający się z wyrażeń (4.58a i b) oraz (4.59) należy dodatkowo uzupełnić o równania (4.16) opisujące bilanse masy reagentów w strefie III.

Model nr 19 – idealne mieszanie w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny C (SF-CSTR-C).

Ponieważ liczba reagentów nie ulega zmianie, zatem model matematyczny dla tego przypadku odzwierciedlają równania (4.58). Redefiniowaniu podlega wyrażenie na czas przebywania cieczy w strefie II, podobnie jak to opisano przy formułowaniu modelu heterogenicznego odpowiadającego takiemu przypadkowi, tj. modelu nr 3, oznaczonego symbolem SF-ADM-C.

Model nr 20 – idealne mieszanie w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny C (SF-CSTR-C-D).

Sformułowanie modelu matematycznego dla tego przypadku wymaga wykonania operacji opisanych przy tworzeniu modelu nr 18 z uwzględnieniem zmian wprowadzonych dla modelu nr 19.

W następnej kolejności zostaną sformułowane równania modeli z rodziny modeli dwusubstratowych.

Model nr 21 – idealne mieszanie fazy ciekłej w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny A (DF–CSTR–A).

Dla tego modelu, podobnie jak i dla innych modeli opisujących proces z kinetyką dwusubstratową, nastąpi zamiana postaci równań kinetycznych. Równania bilansów masy substratu węglowego i biomasy będą więc odpowiadały układowi równań (4.58) z kinetyką dwusubstratową. Jak wspomniano, założono przepływ tłokowy fazy gazowej. Równania bilansu tlenu w fazie ciekłej w obydwóch strefach reaktora oraz w fazie gazowej w strefie I przyjmą zatem postać:

$$\frac{1}{\tau_{cl}} \left((1 - \xi_c) \gamma_f + \xi_c \gamma_{II} - \gamma_I \right) - r_T(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) + \frac{ak_{cl}}{(1 - \varepsilon_I)} \int_0^1 \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I(z) - \gamma_I \right) dz = 0 \quad (4.60a)$$

$$\frac{d\delta_I(z)}{dz} = -\frac{\tau_{gl} ak_{cl}}{\varepsilon_I} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I(z) - \gamma_I \right) \quad (4.60b)$$

$$\frac{1}{\tau_{cII}} (\gamma_I - \gamma_{II}) - r_T(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) = 0 \quad (4.60c)$$

Równanie (4.60b) należy uzupełnić o warunek graniczny (4.51d).

Pozostałe parametry zdefiniowano jak dla modelu nr 5 oznaczonego symbolem DF–ADM–A.

Model nr 22 – idealne mieszanie fazy ciekłej w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny A (DF–CSTR–A–D).

W celu uwzględnienia strefy III należy do układu równań (4.60) dopisać równania bilansów reagentów w fazie ciekłej i gazowej w tej strefie. Są one tożsame z układem równań (4.32). Identycznej modyfikacji, jak w przypadku modelu nr 18, ulegną równania bilansów masy reagentów w strefie II, natomiast równania bilansów reagentów w strefie I pozostaną bez zmian. Zależność opisująca bilans tlenu rozpuszczonego w cieczy w strefie II przybierze postać:

$$\frac{1}{\tau_{cII}} (\gamma_{III} - \gamma_{II}) - r_T(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) = 0 \quad (4.61)$$

Parametry występujące w wyrażeniach zdefiniowano jak dla modelu nr 6 oznaczonego jako DF–ADM–A–D.

Model nr 23 – idealne mieszanie fazy ciekłej w strefach I i II, brak strefy III, obszar hydrodynamiczny C (DF–CSTR–C).

Jako wyjściowy przyjęto model nr 21. Aby uwzględnić warunki procesu odpowiadające temu obszarowi hydrodynamicznemu, należy dodatkowo utworzyć równania bilansu tlenu w fazie gazowej w strefie II oraz zmodyfikować równania bilansu tlenu w fazie ciekłej w strefie II. Przeprowadzając te operacje, otrzymano wyrażenia:

$$\frac{1}{\tau_{cII}}(\gamma_I - \gamma_{II}) - r_T(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) + \frac{ak_{cII}}{(1 - \epsilon_{II})} \int_0^1 \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{II}(z) - \gamma_{II} \right) dz = 0 \quad (4.62a)$$

$$\frac{d\delta_{II}(z)}{dz} = -\frac{\tau_{gII} ak_{cII}}{\epsilon_{II}} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{II}(z) - \gamma_{II} \right) \quad (4.62b)$$

Należy także sformułować warunek graniczny dla równania (4.62b). Przyjmie on postać (4.55b). Ponieważ w tym przypadku faza gazowa cyркуluje w reaktorze, konieczna również jest modyfikacja warunku granicznego dla równania (4.60b). Przyjmie on postać (4.55a).

Model nr 24 – idealne mieszanie w fazie ciekłej w strefach I i II, idealne mieszanie w strefie III, obszar hydrodynamiczny C (DF–CSTR–C–D).

Ostatni z zaproponowanych modeli wymaga wprowadzenia do modelu nr 23 równań opisujących bilanse reagentów w strefie III, tj. równań (4.16). Należy również zmodyfikować równania bilansów masy substratu węglowego i biomasy w strefie II do postaci (4.59) i bilansu tlenu rozpuszczonego w cieczy w strefie II do postaci (4.61). Modyfikacji ulegnie także warunek graniczny dla równania (4.62b) do postaci (4.56). Pozostałe parametry przyjmą postać jak dla modelu nr 8.

Można zauważyć, iż również dla rozpatrzonego w tym punkcie rodzaju modeli matematycznych metoda formułowania równań jest analogiczna jak przedstawiono poprzednio dla modeli z przepływem dyspersyjnym lub tłokowym faz. Wynika z tego, że wnioski o istnieniu rdzenia modelu oraz związane z tym spostrzeżenia są identyczne jak we wcześniejszych punktach tego rozdziału.

5. ALGORYTMY ROZWIĄZYWANIA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI NUMERYCZNE MODELI BIOREAKTORÓW AIRLIFT

Wykonanie obliczeń symulacyjnych z użyciem modeli matematycznych sformułowanych w rozdziale 4 wymaga opracowania stosownych algorytmów oraz przygotowania kodów programowych. Za pomocą przedstawionych modeli matematycznych można przeprowadzić dwa rodzaje obliczeń symulacyjnych. Są to obliczenia polegające na określeniu gałęzi stanów stacjonarnych, w których pracuje reaktor, oraz wyznaczaniu profili stężeń reagentów względem długości reaktora.

Wyznaczenie gałęzi stanów stacjonarnych wymaga wielokrotnego rozwiązania układu nieliniowych równań algebraicznych o postaci:

$$F(x, \lambda) = 0, \quad (5.1)$$

gdzie x – jest wektorem stanu dla obiektów o zmiennych skupionych lub wektorem wielkości jednoznacznie związanych z wektorem stanu dla obiektów o zmiennych rozłożonych, natomiast λ – wektorem parametrów modelu.

Efektywną metodą wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych jest metoda kontynuacji rozwiązań stacjonarnych względem wybranego parametru λ_k . Spośród wielu algorytmów kontynuacyjnych wybrano metodę parametryzacji lokalnej opisaną między innymi w pracach [52, 83, 90].

Aby zastosować daną metodę kontynuacyjną, należy utworzyć układ równań algebraicznych o postaci (5.1), zwany układem równań określających dla poszczególnych, zaproponowanych w rozdziale 4 modeli matematycznych.

W przypadku gdy model matematyczny opisujący stan stacjonarny bioreaktora dany jest w postaci równań różniczkowych, tj. dla modeli ciągłych, wyznaczenie gałęzi stanów stacjonarnych sprowadza się do kontynuacji zagadnienia brzegowego. Sytuacja taka występuje dla modeli opisanych przepływem dyspersyjnym i tłokowym.

Jako pierwszy zostanie omówiony algorytm wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych dla modelu o dyspersyjnym przepływie mediów. Do rozwiązywania zagadnień brzegowych zastosowano algorytm wstrzeliwania. Opis algorytmu przedstawiony zostanie dla modelu nr 1, który został wybrany jako przykład reprezentacyjny.

Aby utworzyć układ równań określających, do sformułowanego w poprzednim rozdziale modelu bioreaktora wprowadzono nowe zmienne, podstawiając odpowiednio:

$$\alpha_I = y_1; \quad \frac{d\alpha_I}{dz} = y_2; \quad \beta_I = y_3; \quad \frac{d\beta_I}{dz} = y_4 \quad (5.2a)$$

$$\alpha_{II} = y_5; \quad \frac{d\alpha_{II}}{dz} = y_6; \quad \beta_{II} = y_7; \quad \frac{d\beta_{II}}{dz} = y_8 \quad (5.2b)$$

Wtedy układ równań różniczkowych (4.12) opisujących rozkłady zmiennych stanu ulegnie przekształceniu do postaci:

$$\frac{dy_1}{dz} = y_2 \quad (5.3a)$$

$$\frac{dy_2}{dz} = \text{Pe}_I [y_2 - \tau_{cI} \cdot r_A(y_1, y_3)] \quad (5.3b)$$

$$\frac{dy_3}{dz} = y_4 \quad (5.3c)$$

$$\frac{dy_4}{dz} = \text{Pe}_I [y_4 - \tau_{cI} \cdot r_B(y_1, y_3)] \quad (5.3d)$$

$$\frac{dy_5}{dz} = y_6 \quad (5.3e)$$

$$\frac{dy_6}{dz} = \text{Pe}_{II} [y_6 - \tau_{cII} \cdot r_A(y_5, y_7)] \quad (5.3f)$$

$$\frac{dy_7}{dz} = y_8 \quad (5.3g)$$

$$\frac{dy_8}{dz} = \text{Pe}_{II} [y_8 - \tau_{cII} \cdot r_B(y_5, y_7)] \quad (5.3h)$$

wraz z warunkami brzegowymi:

$$\frac{1}{\text{Pe}_I} y_2(0) - y_1(0) + \alpha_0 = 0 \quad (5.4a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_I} y_4(0) - y_3(0) + \beta_0 = 0 \quad (5.4b)$$

$$y_2(1) = 0 \quad (5.4c)$$

$$y_4(1) = 0 \quad (5.4d)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{II}} y_6(0) - y_5(0) + y_1(1) = 0 \quad (5.4e)$$

$$\frac{1}{Pe_{II}} y_8(0) - y_7(0) + y_3(1) = 0 \quad (5.4f)$$

$$y_6(1) = 0 \quad (5.4g)$$

$$y_8(1) = 0 \quad (5.4h)$$

Przy wprowadzonych oznaczeniach równania węzła mieszania zapiszemy jako:

$$\alpha_0 - \xi_c \cdot y_5(1) = 0 \quad (5.5a)$$

$$\beta_0 - \xi_c \cdot y_7(1) = 0 \quad (5.5b)$$

Poszukiwany układ równań określających przedstawia się następująco:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pe_I} y_2(0) - y_1(0) + \alpha_0 &= f_1(x, \lambda) = 0 \\ \frac{1}{Pe_I} y_4(0) - y_3(0) + \beta_0 &= f_2(x, \lambda) = 0 \\ \frac{1}{Pe_{II}} y_6(0) - y_5(0) + y_1(1) &= f_3(x, \lambda) = 0 \\ \frac{1}{Pe_{II}} y_8(0) - y_7(0) + y_3(1) &= f_4(x, \lambda) = 0 \\ \alpha_0 - \xi_c \cdot y_5(1) &= f_5(x, \lambda) = 0 \\ \beta_0 - \xi_c \cdot y_7(1) &= f_6(x, \lambda) = 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Układ równań (5.6) można zapisać w postaci wektorowej jako $F(x, \lambda) = 0$, gdzie $x = [y_1(1), y_3(1), y_5(1), y_7(1), \alpha_0, \beta_0]^T$, natomiast λ jest wektorem parametrów modelu.

Układ równań określających (5.6) rozwiązuje się metodami numerycznymi (np. metodą Newtona) z numerycznym obliczaniem macierzy Jacobiego. Stosowano w tym celu różnice centralne. Rozkłady elementów wektora y względem długości reaktora wyznacza się, całkując układ równań różniczkowych (5.3) od $z = 1$ do $z = 0$ za pomocą wybranej metody numerycznej.

Algorytmy dla pozostałych modeli z przepływem dyspersyjnym formułuje się podobnie. Zwiększeniu ulega jedynie liczba nowych zmiennych wprowadzanych do modelu oraz liczba równań w układzie równań określających.

W przypadku modeli matematycznych, w których jako strukturę przepływu mediów przyjęto przepływ tłokowy, układem równań określających były równania opisujące węzeł mieszania, tj. dla modelu nr 9 przyjętego jako przykład reprezentacyjny są to równania (5.7):

$$\begin{aligned}\alpha_0 - \xi_c \alpha_{II}(1) &= f_1(\alpha_0, \lambda) = 0 \\ \beta_0 - \xi_c \beta_{II}(1) &= f_2(\beta_0, \lambda) = 0\end{aligned}\quad (5.7)$$

gdzie: $x = [\alpha_0, \beta_0]^T$, natomiast λ jest wektorem parametrów modelu.

Aby wyznaczyć wartości funkcji f_i ($i = 1, 2$), należy układ (5.7) rozwiązać numerycznie. Stosowano w tym celu metodę Newtona. Wartości bezwymiarowych stężeń reagentów w strefach I i II modelu uzyskano, całkując numerycznie równania modelowe.

Podobnie postępowano dla pozostałych modeli z przepływem tłokowym mediów.

Kolejną grupą modeli matematycznych sformułowanych w rozdziale 4 są modele z idealnym mieszanym fazą ciekłą i przepływem tłokowym fazy gazowej. Dla kinetyki jednosubstratowej przedstawione modele stanowią układy nieliniowych równań algebraicznych, tj. należą do modeli o zmiennych skupionych. Układem równań określających są wtedy wszystkie równania modelu i dla nich prowadzi się kontynuację stanów stacjonarnych.

Inaczej wygląda sytuacja, gdy zastosuje się kinetykę dwusubstratową. Model matematyczny składa się wtedy z równań algebraicznych i różniczkowych. Dodatkowo, w równaniach opisujących bilans tlenu rozpuszczonego w cieczy pojawiają się wyrażenia całkowe określające ilość tlenu dostarczanego od fazy gazowej do ciekłej na całej długości strefy. Wyznaczenie układu równań określających wiąże się z obliczeniem całki w równaniach (4.60a) i (4.62a). Wymagana jest w tym celu znajomość funkcji $\delta_I(z)$ i $\delta_{II}(z)$. Funkcje te można uzyskać poprzez rozwiązanie równań różniczkowych (4.60b) i (4.62b). Są to równania liniowe I rzędu o zmiennych rozdzielonych. Istnieje więc ich rozwiązanie analityczne. Przeprowadzenie opisanych operacji sprowadza równania wyjściowe do układu nieliniowych równań algebraicznych, dla którego prowadzi się kontynuację stanów stacjonarnych.

Wspomniane wcześniej funkcje rozkładu bezwymiarowego stężenia tlenu w fazie gazowej $\delta_I(z)$ i $\delta_{II}(z)$ przyjmują postać:

$$\delta_I(z) = \frac{c_{Af} K_r}{c_{Tf}^g} \left(\gamma_I + \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_0 - \gamma_I \right) e^{\frac{\tau_{gI} \cdot a k_{cI}}{\varepsilon_I \cdot K_r} z} \right) \quad (5.8a)$$

$$\delta_{II}(z) = \frac{c_{Af} K_r}{c_{Tf}^g} \left(\gamma_{II} + \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I(1) - \gamma_{II} \right) e^{\frac{\tau_{gII} \cdot a k_{cII}}{\varepsilon_{II} \cdot K_r} z} \right) \quad (5.8b)$$

Podstawiając te funkcje do całek w równaniach (4.60a) i (4.62a), otrzymujemy w wyniku całkowania:

$$\int_0^1 \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I(z) - \gamma_I \right) dz = \int_0^1 \left(\left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_0 - \gamma_I \right) e^{\frac{\tau_{gl} \cdot ak_{cl}}{\varepsilon_I \cdot K_r} z} \right) dz =$$

$$= \frac{\varepsilon_I \cdot K_r}{\tau_{gl} \cdot ak_{cl}} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_0 - \gamma_I \right) e^{\frac{\tau_{gl} \cdot ak_{cl}}{\varepsilon_I \cdot K_r}} \quad (5.9a)$$

$$\int_0^1 \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{II}(z) - \gamma_{II} \right) dz = \int_0^1 \left(\left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I(1) - \gamma_{II} \right) e^{\frac{\tau_{gl} \cdot ak_{cl}}{\varepsilon_{II} \cdot K_r} z} \right) dz =$$

$$= \frac{\varepsilon_{II} \cdot K_r}{\tau_{gl} \cdot ak_{cl}} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I(1) - \gamma_{II} \right) e^{\frac{\tau_{gl} \cdot ak_{cl}}{\varepsilon_{II} \cdot K_r}} \quad (5.9b)$$

Uzyskane wyrażenia wstawiono do równań (4.60a) i (4.62a), otrzymując ich ostateczne postaci, tj.:

$$\frac{1}{\tau_{cl}} \left((1 - \xi_c) \gamma_f + \xi_c \gamma_{II} - \gamma_I \right) - r_T(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) +$$

$$+ \frac{\varepsilon_I \cdot K_r}{\tau_{gl} (1 - \varepsilon_I)} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_0 - \gamma_I \right) e^{\frac{\tau_{gl} \cdot ak_{cl}}{\varepsilon_I \cdot K_r}} = 0 \quad (5.10a)$$

$$\frac{1}{\tau_{cII}} (\gamma_I - \gamma_{II}) - r_T(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) +$$

$$+ \frac{\varepsilon_{II} \cdot K_r}{\tau_{gl} (1 - \varepsilon_{II})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I(1) - \gamma_{II} \right) e^{\frac{\tau_{gl} \cdot ak_{cl}}{\varepsilon_{II} \cdot K_r}} = 0 \quad (5.10b)$$

Należy ponadto określić postać wyrażenia δ_0 w równaniu (5.10a). W zależności od obszaru hydrodynamicznego, w którym przebiega proces, mamy odpowiednio:

– dla obszaru hydrodynamicznego A:

$$\delta_0 = 1 \quad (5.11a)$$

– dla obszaru hydrodynamicznego C:

$$\delta_0 = \xi_g \delta_{II}(1) + (1 - \xi_g) \quad (5.11b)$$

Trzeba jeszcze dodać, iż w przypadku gdy obliczenia prowadzimy dla modelu opisującego obszar hydrodynamiczny C, to na każdym ich kroku, w celu wyznaczenia wartości $\delta_I(1)$ i $\delta_{II}(2)$ należy rozwiązać układ równań (5.8).

Nieodłącznym zagadnieniem numerycznym jest określenie profili stężeń reagentów względem długości reaktora dla modeli o zmiennych rozłożonych, tj. o przepływie dyspersyjnym bądź tłokowym faz.

Profile stężeń wyznaczano poprzez całkowanie układów równań różniczkowych za pomocą metody Rungego-Kutty [12] bądź metody Geara [51].

Przeprowadzając obliczenia przedstawione w tej pracy, napotkano na zasadnicze trudności związane z charakterem numerycznym układów równań różniczkowych stanowiących modele matematyczne analizowanego bioreaktora. Są one następującego rodzaju:

- dobór punktów startowych dla procedur numerycznych,
- całkowanie utworzonych równań różniczkowych.

Pierwszy problem ujawniał się dla pewnych zakresów danych procesowych, dla których zaplanowano wyznaczenie profili stężeń reagentów. Objawiał się on dużą czułością na liczbę miejsc znaczących przyjmowanych wartości startowych. Przykładowo, przyjmując wartości startowe dla zastosowanej metody numerycznej z dokładnością sześciu miejsc po przecinku, nie osiągnano zbieżności, natomiast przyjęcie siódmego miejsca po przecinku zapewniało zbieżność. Dla modeli o dużej liczbie zmiennych, dla których należy określić warunki startowe, stanowiło to znaczną trudność. Problem ten rozwiązano poprzez zastosowanie do doboru warunków startowych metody kontynuacyjnej. Algorytm przeprowadzanych obliczeń był następujący. Startowano ze stanu stacjonarnego wyznaczonego dla obszaru o małej czułości na liczbę miejsc znaczących, aby następnie dotrzeć poprzez kontynuację do obszaru o dużej czułości. Zauważono, iż trudność doboru wartości startowych rośnie wraz ze wzrostem takich parametrów jak stężenie substratu węglowego w strumieniu zasilającym c_{Af} czy też czas przebywania fazy ciekłej τ_c .

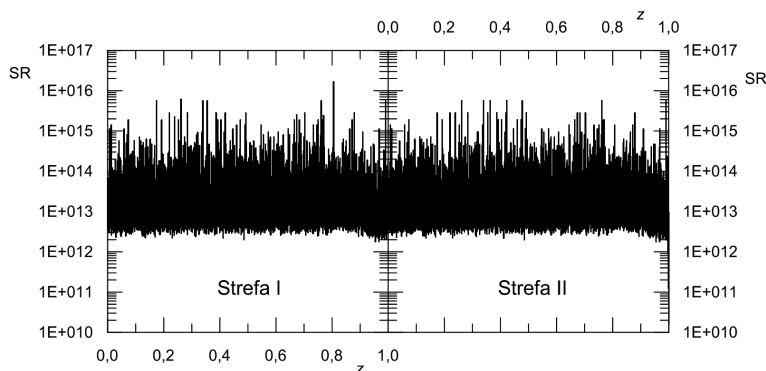
Drugi problem numeryczny występuje podczas całkowania utworzonych równań różniczkowych. Wykazano, że układy te cechują się bardzo dużymi wartościami liczby sztywności. Przez liczbę sztywności rozumie się parametr SR zdefiniowany jako:

$$SR = \frac{\max [\operatorname{Re} | \mu_i |]}{\min [\operatorname{Re} | \mu_i |]} \quad (5.12)$$

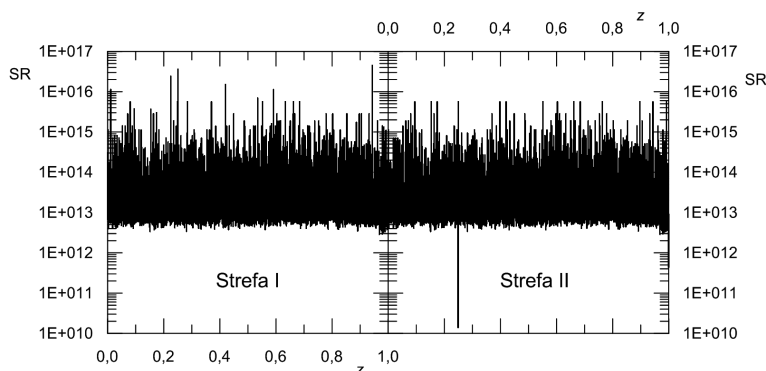
W wyrażeniu (5.12) $\operatorname{Re} | \mu_i |$ są częściami rzeczywistymi wartości własnych macierzy Jacobiego prawych stron układu równań różniczkowych. Liczba sztywności jest jedną z podstawowych cech numerycznych układów równań różniczkowych. Jeżeli $SR < 100$, to uważa się, że dany układ równań różniczkowych nie jest sztywny. Wtedy do jego rozwiązania można używać jawnych metod jednokrokowych lub wielokrokowych, np. Rungego-Kutty lub Adamsa. Gdy liczba sztywności $10^3 < SR < 10^{15}$, wtedy skutecznymi algorytmami całkowania układu rów-

nań różniczkowych są metody półwikłane. Do klasycznych należy algorytm Geara.

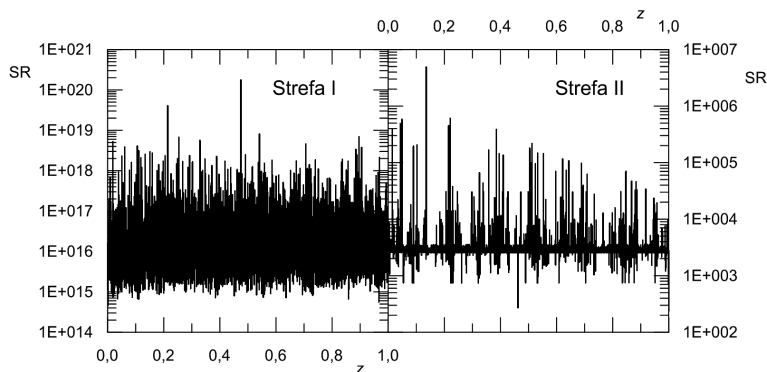
Dodatkowym utrudnieniem podczas procedury całkowania jest fakt, iż liczba sztywności chaotycznie oscyluje podczas prowadzenia procedury całkowania układu równań różniczkowych. Analizę pojawiania się oscylacji liczby sztywności względem długości reaktora przedstawiono w pracy [94]. Zaprezentowano tam hipotezę, że wystąpienie wysokiej liczby sztywności oraz oscylacje jej wartości względem długości reaktora wynikają z kinetyki procesu biochemicznego i pojawiają się już dla prostych kinetyk jednosubstratowych. Z oddzielnych badań własnych wynika, że wykresy zmian liczby sztywności względem długości reaktora dla procesów opisanych klasycznymi kinetykami chemicznymi są funkcjami gładkimi niewykazującymi żadnych oscylacji.



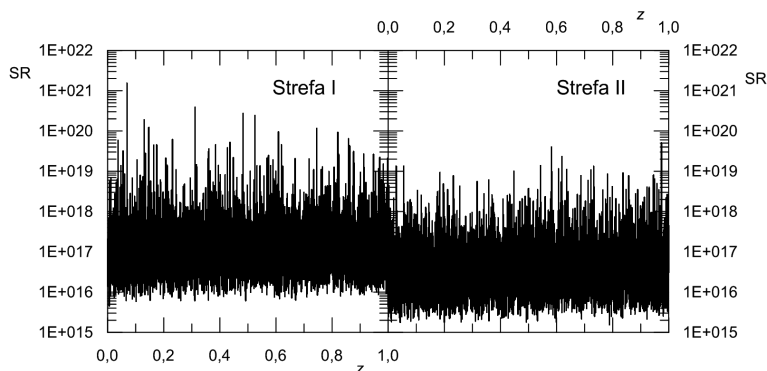
Rys. 5.1. Liczba sztywności jako funkcja długości stref reaktora dla modelu nr 1, tj. modelu opisującego reaktor pracujący w obszarze hydrodynamicznym A dla kinetyki jednosubstratowej



Rys. 5.2. Liczba sztywności jako funkcja długości stref reaktora dla modelu nr 3, tj. modelu opisującego reaktor pracujący w obszarze hydrodynamicznym C dla kinetyki jednosubstratowej



Rys. 5.3. Liczba sztywności jako funkcja długości stref reaktora dla modelu nr 5, tj. modelu opisującego reaktor pracujący w obszarze hydrodynamicznym A dla kinetyki dwusubstratowej



Rys. 5.4. Liczba sztywności jako funkcja długości stref reaktora dla modelu nr 7, tj. modelu opisującego reaktor pracujący w obszarze hydrodynamicznym C dla kinetyki dwusubstratowej

Powyżej, na rysunkach 5.1–5.4 przedstawiono wykresy zmian liczby sztywności wzdłuż długości reaktora dla modeli z przepływem dyspersyjnym faz, z rodziny modeli jednosubstratowych oraz dwusubstratowych, dla obydwu obszarów hydrodynamicznych pracy reaktora, tj. dla obszaru A i C.

Analizując przedstawione wykresy, można wysnuć wniosek, iż liczba sztywności rośnie wraz ze wzrostem złożoności modelu matematycznego. Wymaga to zastosowania, dla najbardziej zaawansowanych modeli, specjalnych metod całkowania równań różniczkowych, np. metody Geara, bądź znacznego skrócenia kroku całkowania dla metod klasycznych, tj. np. dla metody Rungego-Kutty. Alternatywną metodą rozwiązania tego problemu jest zastosowanie metod aproksymacji skończenie wymiarowych. Zagadnienie to omówiono w rozdziale 6.

6. APROKSYMACJE SKOŃCZENIE WYMIAROWE

W rozdziale 5 omówiono trudności związane z przeprowadzeniem symulacji komputerowych dla pewnych zakresów parametrów procesowych. Usunięcie tych trudności możliwe jest poprzez zastosowanie metod aproksymacyjnych do rozwiązywania zagadnień brzegowych, które są wynikiem modelowania bioreaktora airlift.

Ideą tych metod jest zastąpienie przestrzeni nieskończenie wymiarowej, w której zdefiniowany jest rozpatrywany model matematyczny, przez jej skończenie wymiarową podprzestrzeń oraz szukanie rozwiązania w tej podprzestrzeni. Aproksymacja prowadzona jest poprzez projekcję funkcji stanowiącej rozwiązanie problemu różniczkowego w pierwotnej przestrzeni nieskończenie wymiarowej na funkcje określone w podprzestrzeni skończenie wymiarowej odpowiednio dobranym operatorem rzutowania.

Poza uproszczeniem sposobu rozwiązywania zagadnień brzegowych możliwe jest także znacznie łatwiejsze określenie stabilności stanów stacjonarnych. Analiza stabilności zagadnień brzegowych w przestrzeni nieskończenie wymiarowej prowadzona jest z reguły w dziedzinie zmiennej czasu t poprzez rozwiązanie równań dynamiki. Dla modeli utworzonych w tej pracy problem sprowadza się więc do konieczności rozwiązania cząstkowych równań różniczkowych. Projekcja rozwiązania z przestrzeni nieskończenie wymiarowej na przestrzeń skończenie wymiarową umożliwia natomiast badanie stabilności stanów stacjonarnych poprzez zastosowanie algorytmów jak dla obiektów o zmiennych skupionych. W praktyce sprowadza się to do wyznaczenia skończonej liczby wartości własnych odpowiednio zdefiniowanej macierzy Jacobiego. Postać tej macierzy zależy od metody aproksymacji skończenie wymiarowej.

W tej pracy zastosowano następujące metody aproksymacji skończenie wymiarowej: metodę kaskady zastępczej, metodę różnic skończonych oraz metodę kolokacji ortogonalnej.

W publikacjach [90, 94, 95] dowiedziono, iż możliwe jest uzyskanie rozwiązań sformułowanych zagadnień brzegowych z zadowalającą dokładnością.

Aproksymacje skończenie wymiarowe zastosowane zostaną do równań opisujących proces dwusubstratowy, prowadzony w obszarze hydrodynamicznym C, bez strefy odgazowania, z przyjęciem przepływu dyspersyjnego w obydwóch fazach. Stan stacjonarny takiego procesu opisywany jest zagadnieniem brzegowym (6.1)–(6.8). Równania te przyjęto jako przykład reprezentatywny do oceny skuteczności metod aproksymacyjnych. Przedstawiono je poniżej:

– bilans substratu węglowego w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d^2 \alpha_I}{dz^2} - \frac{d\alpha_I}{dz} + \tau_{cl} r_A(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) = 0 \quad (6.1a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d\alpha_I(0)}{dz} - \alpha_I(0) + \xi_c \alpha_{II}(1) = 0; \quad \frac{d\alpha_I(1)}{dz} = 0 \quad (6.1b)$$

– bilans biomasy w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d^2 \beta_I}{dz^2} - \frac{d\beta_I}{dz} + \tau_{cl} r_B(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) = 0 \quad (6.2a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d\beta_I(0)}{dz} - \beta_I(0) + \xi_c \beta_{II}(1) = 0; \quad \frac{d\beta_I(1)}{dz} = 0 \quad (6.2b)$$

– bilans tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d^2 \gamma_I}{dz^2} - \frac{d\gamma_I}{dz} - \tau_{cl} r_T(\alpha_I, \beta_I, \gamma_I) + \frac{\tau_{cl} a k_{cl}}{(1 - \varepsilon_I)} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I - \gamma_I \right) = 0 \quad (6.3a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \frac{d\gamma_I(0)}{dz} - \gamma_I(0) + \xi_c \gamma_{II}(1) + (1 - \xi_c) \gamma_f = 0; \quad \frac{d\gamma_I(1)}{dz} = 0 \quad (6.3b)$$

– bilans tlenu w fazie gazowej w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{gl}} \frac{d^2 \delta_I}{dz^2} - \frac{d\delta_I}{dz} - \frac{\tau_{gl} a k_{cl}}{\varepsilon_I} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_I - \gamma_I \right) = 0 \quad (6.4a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{gl}} \frac{d\delta_I(0)}{dz} - \delta_I(0) + \xi_g \delta_{II}(1) + (1 - \xi_g) = 0; \quad \frac{d\delta_I(1)}{dz} = 0 \quad (6.4b)$$

– bilans substratu węglowego w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \frac{d^2 \alpha_{II}}{dz^2} - \frac{d\alpha_{II}}{dz} + \tau_{cII} r_A(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) = 0 \quad (6.5a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \frac{d\alpha_{II}(0)}{dz} - \alpha_{II}(0) + \alpha_I(1) = 0; \quad \frac{d\alpha_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (6.5b)$$

– bilans biomasy w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \frac{d^2 \beta_{II}}{dz^2} - \frac{d\beta_{II}}{dz} + \tau_{cII} r_B(\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) = 0 \quad (6.6a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \frac{d\beta_{II}(0)}{dh} - \beta_{II}(0) + \beta_I(1) = 0; \quad \frac{d\beta_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (6.6b)$$

– bilans tlenu rozpuszczonego w cieczy w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \frac{d^2\gamma_{II}}{dz^2} - \frac{d\gamma_{II}}{dz} - \tau_{cII} r_T (\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) + \frac{\tau_{cII} a k_{cII}}{(1 - \varepsilon_{II})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{II} - \gamma_{II} \right) = 0 \quad (6.7a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \frac{d\gamma_{II}(0)}{dz} - \gamma_{II}(0) + \gamma_I(1) = 0; \quad \frac{d\gamma_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (6.7b)$$

– bilans tlenu w fazie gazowej w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{gII}} \frac{d^2\delta_{II}}{dz^2} - \frac{d\delta_{II}}{dz} - \frac{\tau_{gII} a k_{cII}}{\varepsilon_{II}} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{II} - \gamma_{II} \right) = 0 \quad (6.8a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{gII}} \frac{d\delta_{II}(0)}{dz} - \delta_{II}(0) + \delta_I(1) = 0; \quad \frac{d\delta_{II}(1)}{dz} = 0 \quad (6.8b)$$

Analizowany przypadek opisuje zatem układ ośmiu zwyczajnych równań różniczkowych drugiego rzędu z odpowiadającymi im szesnastoma warunkami brzegowymi. Jego rozwiązaniem są ciągłe funkcje $\alpha_I(z)$, $\beta_I(z)$, $\gamma_I(z)$, $\delta_I(z)$, $\alpha_{II}(z)$, $\beta_{II}(z)$, $\gamma_{II}(z)$, $\delta_{II}(z)$ klasy C^2 określone na przedziale $z \in [0, 1]$.

6.1. METODA KASKAD ZASTĘPCZYCH

Możliwość zastosowania kaskady zastępczej do rozwiązywania zagadnienia brzegowego opisana została w wielu publikacjach [8, 33, 39, 108]. Wynika ona z podobieństwa charakterystyki hydrodynamicznej reaktora o zmiennych rozdzielonych z przepływem dyspersyjnym i kaskady M reaktorów zbiornikowych z idealnym mieszanym. Jedną z zależności umożliwiających wyznaczenie liczby reaktorów w kaskadzie zastępczej w zależności od liczby Pecleta opisano wzorem (6.9) [8]:

$$\frac{1}{M} = \frac{2}{\text{Pe}} - \frac{2}{\text{Pe}^2} (1 - e^{-\text{Pe}}) \quad (6.9)$$

Przyjmując podział I i II strefy reaktora odpowiednio na M_I i M_{II} stopni oraz zakładając idealne mieszanie w fazie ciekłej i gazowej w każdym ze stopni, można zapisać następujące równania:

– strefa I, pierwszy reaktor w kaskadzie zastępczej,

$$\xi_c \alpha_{II M_{II}} - \alpha_{II} + \tau_{cII} r_A (\alpha_{II}, \beta_{II}, \gamma_{II}) = 0 \quad (6.10a)$$

$$\xi_c \beta_{\text{II}M_{\text{II}}} - \beta_{\text{II}} + \tau_{c\text{II}} r_B (\alpha_{\text{II}}, \beta_{\text{II}}, \gamma_{\text{II}}) = 0 \quad (6.10b)$$

$$\xi_c \gamma_{\text{II}M_{\text{II}}} + (1 - \xi_c) \gamma_f - \gamma_{\text{II}} - \tau_{c\text{II}} r_T (\alpha_{\text{II}}, \beta_{\text{II}}, \gamma_{\text{II}}) + \frac{\tau_{c\text{II}} a k_{c\text{I}}}{(1 - \varepsilon_{\text{I}})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{\text{II}} - \gamma_{\text{II}} \right) = 0 \quad (6.10c)$$

$$\xi_g \delta_{\text{II}M_{\text{II}}} + (1 - \xi_g) - \delta_{\text{II}} - \frac{\tau_{g\text{II}} a k_{c\text{I}}}{\varepsilon_{\text{I}}} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{\text{II}} - \gamma_{\text{II}} \right) = 0 \quad (6.10d)$$

– strefa I, kolejne reaktory w kaskadzie zastępczej, $i = 2, \dots, M_{\text{I}}$

$$\alpha_{\text{I}i-1} - \alpha_{\text{I}i} + \tau_{c\text{I}i} r_A (\alpha_{\text{I}i}, \beta_{\text{I}i}, \gamma_{\text{I}i}) = 0 \quad (6.11a)$$

$$\beta_{\text{I}i-1} - \beta_{\text{I}i} + \tau_{c\text{I}i} r_B (\alpha_{\text{I}i}, \beta_{\text{I}i}, \gamma_{\text{I}i}) = 0 \quad (6.11b)$$

$$\gamma_{\text{I}i-1} - \gamma_{\text{I}i} - \tau_{c\text{I}i} r_T (\alpha_{\text{I}i}, \beta_{\text{I}i}, \gamma_{\text{I}i}) + \frac{\tau_{c\text{I}i} a k_{c\text{I}}}{(1 - \varepsilon_{\text{I}})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{\text{I}i} - \gamma_{\text{I}i} \right) = 0 \quad (6.11c)$$

$$\delta_{\text{I}i-1} - \delta_{\text{I}i} - \frac{\tau_{g\text{I}i} a k_{c\text{I}}}{\varepsilon_{\text{I}}} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{\text{I}i} - \gamma_{\text{I}i} \right) = 0 \quad (6.11d)$$

– strefa II, pierwszy reaktor w kaskadzie zastępczej,

$$\alpha_{\text{I}M_{\text{I}}} - \alpha_{\text{II}} + \tau_{c\text{II}} r_A (\alpha_{\text{II}}, \beta_{\text{II}}, \gamma_{\text{II}}) = 0 \quad (6.12a)$$

$$\beta_{\text{I}M_{\text{I}}} - \beta_{\text{II}} + \tau_{c\text{II}} r_B (\alpha_{\text{II}}, \beta_{\text{II}}, \gamma_{\text{II}}) = 0 \quad (6.12b)$$

$$\gamma_{\text{I}M_{\text{I}}} - \gamma_{\text{II}} - \tau_{c\text{II}} r_T (\alpha_{\text{II}}, \beta_{\text{II}}, \gamma_{\text{II}}) + \frac{\tau_{c\text{II}} a k_{c\text{II}}}{(1 - \varepsilon_{\text{II}})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{\text{II}} - \gamma_{\text{II}} \right) = 0 \quad (6.12c)$$

$$\delta_{\text{I}M_{\text{I}}} - \delta_{\text{II}} - \frac{\tau_{g\text{II}} a k_{c\text{II}}}{\varepsilon_{\text{II}}} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{\text{II}} - \gamma_{\text{II}} \right) = 0 \quad (6.12d)$$

– strefa II, kolejne reaktory w kaskadzie zastępczej, $i = 2, \dots, M_{\text{II}}$,

$$\alpha_{\text{II}i-1} - \alpha_{\text{II}i} + \tau_{c\text{II}i} r_A (\alpha_{\text{II}i}, \beta_{\text{II}i}, \gamma_{\text{II}i}) = 0 \quad (6.13a)$$

$$\beta_{\text{II}i-1} - \beta_{\text{II}i} + \tau_{c\text{II}i} r_B (\alpha_{\text{II}i}, \beta_{\text{II}i}, \gamma_{\text{II}i}) = 0 \quad (6.13b)$$

$$\gamma_{\text{II}i-1} - \gamma_{\text{II}i} - \tau_{c\text{II}i} r_T (\alpha_{\text{II}i}, \beta_{\text{II}i}, \gamma_{\text{II}i}) + \frac{\tau_{c\text{II}i} a k_{c\text{II}}}{(1 - \varepsilon_{\text{II}})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{\text{II}i} - \gamma_{\text{II}i} \right) = 0 \quad (6.13c)$$

$$\delta_{\text{II}i-1} - \delta_{\text{II}i} - \frac{\tau_{g\text{II}i} a k_{c\text{II}}}{\varepsilon_{\text{II}}} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{\text{II}i} - \gamma_{\text{II}i} \right) = 0, \quad (6.13d)$$

gdzie:

$$\tau_{cli} = \frac{\tau_{cl}}{M_I}; \quad \tau_{gli} = \frac{\tau_{gl}}{M_I}; \quad \tau_{c\text{II}i} = \frac{\tau_{c\text{II}}}{M_{\text{II}}}; \quad \tau_{g\text{II}i} = \frac{\tau_{g\text{II}}}{M_{\text{II}}}$$

W wyniku przeprowadzonej aproksymacji w miejsce układu ośmiu równań różniczkowych zwyczajnych (6.1a), (6.2a), (6.3a), (6.4a), (6.5a), (6.6a), (6.7a), (6.8a) i odpowiadających im warunków brzegowych, uzyskano układ $4 \cdot (M_I + M_{\text{II}})$ nieliniowych równań algebraicznych.

6.2. METODA RÓŻNIC SKOŃCZONYCH

Kolejną zaproponowaną aproksymacją skończenie wymiarową modelu ciągłego jest metoda różnic skończonych [6]. Jej ideą jest zastąpienie pochodnych pierwszego i drugiego rzędu, istniejących w równaniach różniczkowych i pochodnych w warunkach brzegowych poprzez odpowiednio zdefiniowane ilorazy różnicowe. Ilorazy różnicowe zapisuje się dla M równo oddalonych punktów zwanych węzłami. Węzły tworzy się poprzez podział bezwymiarowej długości reaktora $z \in [0, 1]$ na $M - 1$ przedziałów, każdy o długości Δz . Jeżeli zmienną stanu podlegającą aproksymacji jest funkcja $y(z)$, to ilorazy różnicowe aproksymujące jej pochodne można napisać następująco:

$$\frac{dy}{dz} \approx \frac{y(z + \Delta z) - y(z - \Delta z)}{2 \cdot \Delta z} = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2 \cdot \Delta z} \quad (6.14a)$$

$$\frac{d^2 y}{dz^2} \approx \frac{y(z + \Delta z) - 2y(z) + y(z - \Delta z)}{(\Delta z)^2} = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{(\Delta z)^2} \quad (6.14b)$$

dla $i = 2, \dots, M - 1$, oraz na brzegach:

$$\frac{dy}{dz} \approx \frac{-y(z + \Delta z) + 4y(z) - 3y(z - \Delta z)}{2 \cdot \Delta z} = \frac{-y_{i+1} + 4y_i - 3y_{i-1}}{2 \cdot \Delta z} \quad (6.14c)$$

Uwzględniając powyższe zależności w równaniach zagadnienia brzegowego (6.1)–(6.8) oraz przyjmując, iż wysokości stref I i II reaktora podzielono na M równo oddalonych węzłów, otrzymano:

– dla bilansu substratu węglowego w strefie I,

$$\text{Pe}_{cl} \left(\frac{\alpha_{li+1} - 2\alpha_{li} + \alpha_{li-1}}{(\Delta z)^2} \right) - \frac{\alpha_{li+1} - \alpha_{li-1}}{2\Delta z} + \tau_{cl} r_A(\alpha_{li}, \beta_{li}, \gamma_{li}) = 0; \quad i = 2, \dots, M - 1 \quad (6.15a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \left(\frac{-\alpha_{I3} + 4\alpha_{I2} - 3\alpha_{I1}}{2\Delta z} \right) - \alpha_{I1} + \xi_c \alpha_{IIM} = 0; \quad i=1 \quad (6.15b)$$

$$-3\alpha_{IM} + 4\alpha_{IM-1} - \alpha_{IM-2} = 0; \quad i=M \quad (6.15c)$$

– bilans biomasy w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \left(\frac{\beta_{Ii+1} - 2\beta_{Ii} + \beta_{Ii-1}}{(\Delta z)^2} \right) - \frac{\beta_{Ii+1} - \beta_{Ii-1}}{2\Delta z} + \tau_{cli} r_B(\alpha_{Ii}, \beta_{Ii}, \gamma_{Ii}) = 0; \quad i=2, \dots, M-1 \quad (6.16a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \left(\frac{-\beta_{I3} + 4\beta_{I2} - 3\beta_{I1}}{2\Delta z} \right) - \beta_{I1} + \xi_c \beta_{IIM} = 0; \quad i=1 \quad (6.16b)$$

$$-3\beta_{IM} + 4\beta_{IM-1} - \beta_{IM-2} = 0; \quad i=M \quad (6.16c)$$

– bilans tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \left(\frac{\gamma_{Ii+1} - 2\gamma_{Ii} + \gamma_{Ii-1}}{(\Delta z)^2} \right) - \frac{\gamma_{Ii+1} - \gamma_{Ii-1}}{2\Delta z} - \tau_{cli} r_T(\alpha_{Ii}, \beta_{Ii}, \gamma_{Ii}) + \quad (6.17a)$$

$$+ \frac{\tau_{cli} a k_{cl}}{(1-\varepsilon_1)} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{Ii} - \gamma_{Ii} \right) = 0; \quad i=2, \dots, M-1$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \left(\frac{-\gamma_{I3} + 4\gamma_{I2} - 3\gamma_{I1}}{2\Delta z} \right) - \gamma_{I1} + \xi_c \gamma_{IIM} + (1-\xi_c) \gamma_f = 0; \quad i=1 \quad (6.17b)$$

$$-3\gamma_{IM} + 4\gamma_{IM-1} - \gamma_{IM-2} = 0; \quad i=M \quad (6.17c)$$

– bilans tlenu w fazie gazowej w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{gl}} \left(\frac{\delta_{Ii+1} - 2\delta_{Ii} + \delta_{Ii-1}}{(\Delta z)^2} \right) - \frac{\delta_{Ii+1} - \delta_{Ii-1}}{2\Delta z} - \frac{\tau_{gli} a k_{cl}}{\varepsilon_1} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{Ii} - \gamma_{Ii} \right) = 0; \quad (6.18a)$$

$$i=2, \dots, M-1$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{gl}} \left(\frac{-\delta_{I3} + 4\delta_{I2} - 3\delta_{I1}}{2\Delta z} \right) - \delta_{I1} + \xi_g \delta_{IIM} + (1-\xi_g) = 0; \quad i=1 \quad (6.18b)$$

$$-3\delta_{IM} + 4\delta_{IM-1} - \delta_{IM-2} = 0; \quad i=M \quad (6.18c)$$

– bilans substratu węglowego w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \left(\frac{\alpha_{IIi+1} - 2\alpha_{IIi} + \alpha_{IIi-1}}{(\Delta z)^2} \right) - \frac{\alpha_{IIi+1} - \alpha_{IIi-1}}{2\Delta z} + \tau_{cIIi} r_A(\alpha_{IIi}, \beta_{IIi}, \gamma_{IIi}) = 0; \quad i=2, \dots, M-1 \quad (6.19a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{cII}}} \left(\frac{-\alpha_{\text{II}3} + 4\alpha_{\text{II}2} - 3\alpha_{\text{II}1}}{2\Delta z} \right) - \alpha_{\text{II}1} + \alpha_{\text{IM}} = 0; \quad i = 1 \quad (6.19\text{b})$$

$$-3\alpha_{\text{IIM}} + 4\alpha_{\text{IIM-1}} - \alpha_{\text{IIM-2}} = 0; \quad i = M \quad (6.19\text{c})$$

– bilans biomasy w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{cII}}} \left(\frac{\beta_{\text{II}i+1} - 2\beta_{\text{II}i} + \beta_{\text{II}i-1}}{(\Delta z)^2} \right) - \frac{\beta_{\text{II}i+1} - \beta_{\text{II}i-1}}{2\Delta z} + \tau_{\text{cII}i} r_B (\alpha_{\text{II}i}, \beta_{\text{II}i}, \gamma_{\text{II}i}) = 0; \quad (6.20\text{a})$$

$$i = 2, \dots, M-1$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{cII}}} \left(\frac{-\beta_{\text{II}3} + 4\beta_{\text{II}2} - 3\beta_{\text{II}1}}{2\Delta z} \right) - \beta_{\text{II}1} + \beta_{\text{IM}} = 0; \quad i = 1 \quad (6.20\text{b})$$

$$-3\beta_{\text{IIM}} + 4\beta_{\text{IIM-1}} - \beta_{\text{IIM-2}} = 0; \quad i = M \quad (6.20\text{c})$$

– bilans tlenu rozpuszczonego w cieczy w strefie II,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\text{Pe}_{\text{cII}}} \left(\frac{\gamma_{\text{II}i+1} - 2\gamma_{\text{II}i} + \gamma_{\text{II}i-1}}{(\Delta z)^2} \right) - \frac{\gamma_{\text{II}i+1} - \gamma_{\text{II}i-1}}{2\Delta z} - \tau_{\text{cII}i} r_T (\alpha_{\text{II}i}, \beta_{\text{II}i}, \gamma_{\text{II}i}) + \\ + \frac{\tau_{\text{cII}i} a k_{\text{cII}}}{(1 - \varepsilon_{\text{II}})} \left(\frac{c_{\text{Tf}}^g}{c_{\text{Af}} K_r} \delta_{\text{II}i} - \gamma_{\text{II}i} \right) = 0; \quad i = 2, \dots, M-1 \end{aligned} \quad (6.21\text{a})$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{cII}}} \left(\frac{-\gamma_{\text{II}3} + 4\gamma_{\text{II}2} - 3\gamma_{\text{II}1}}{2\Delta z} \right) - \gamma_{\text{II}1} + \gamma_{\text{IM}} = 0; \quad i = 1 \quad (6.21\text{b})$$

$$-3\gamma_{\text{IIM}} + 4\gamma_{\text{IIM-1}} - \gamma_{\text{IIM-2}} = 0; \quad i = M \quad (6.21\text{c})$$

– bilans tlenu w fazie gazowej w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{gII}}} \left(\frac{\delta_{\text{II}i+1} - 2\delta_{\text{II}i} + \delta_{\text{II}i-1}}{(\Delta z)^2} \right) - \frac{\delta_{\text{II}i+1} - \delta_{\text{II}i-1}}{2\Delta z} - \frac{\tau_{\text{gII}i} a k_{\text{cII}}}{\varepsilon_{\text{II}}} \cdot \frac{c_{\text{Af}}}{c_{\text{Tf}}^g} \left(\frac{c_{\text{Tf}}^g}{c_{\text{Af}} K_r} \delta_{\text{II}i} - \gamma_{\text{II}i} \right) = 0; \quad i = 2, \dots, M-1 \quad (6.22\text{a})$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{gII}}} \left(\frac{-\delta_{\text{II}3} + 4\delta_{\text{II}2} - 3\delta_{\text{II}1}}{2\Delta z} \right) - \delta_{\text{II}1} + \delta_{\text{IM}} = 0; \quad i = 1 \quad (6.22\text{b})$$

$$-3\delta_{\text{IIM}} + 4\delta_{\text{IIM-1}} - \delta_{\text{IIM-2}} = 0; \quad i = M \quad (6.22\text{c})$$

W wyniku przeprowadzonej aproksymacji w miejsce układu ośmiu równań różniczkowych zwyczajnych i odpowiadających im warunków brzegowych, tj. równań (6.1)–(6.8) uzyskano układ $8M$ nieliniowych równań algebraicznych.

6.3. METODA KOLOKACJI ORTOGONALNEJ

W metodzie kolokacji ortogonalnej funkcje ciągłe stanowiące rozwiązanie analizowanego zagadnienia brzegowego (6.1)–(6.8) aproksymowane są wielomianami o zadanym stopniu [7, 22]. W przedziale $z \in (0, 1)$ określa się M tzw. wewnętrznych węzłów kolokacyjnych w punktach będących pierwiastkami wybranego wielomianu ortogonalnego n -tego stopnia. Dodatkowo przyjmuje się istnienie dwóch zewnętrznych węzłów kolokacyjnych $z = 0$ i $z = 1$. Następnie dobiera się wartości współczynników wielomianów aproksymujących tak, aby zminimalizować residua we wszystkich $M + 2$ węzłach kolokacyjnych. W niniejszej pracy do określenia wewnętrznych węzłów kolokacyjnych zastosowano wielomiany Legendra ortogonalne na przedziale $z \in [0, 1]$.

Przyjmując, iż funkcją podlegającą aproksymacji jest $y(z)$, można więc napisać:

$$y(z) = \sum_{i=1}^{M+2} a_i z^{i-1} \quad (6.23)$$

Równanie (6.23) zapisane w $M + 2$ węzłach kolokacyjnych przyjmuje postać:

$$y(z_j) = \sum_{i=1}^{M+2} a_i z_j^{i-1} \quad j = 1, \dots, M+2 \quad (6.24)$$

Wyznaczając pierwsze i drugie pochodne wielomianu aproksymującego zapisanego w $M+2$ węzłach kolokacyjnych, otrzymano:

$$\frac{dy(z_j)}{dz} = \sum_{i=1}^{M+2} a_i (i-1) z_j^{i-2} \quad \frac{d^2 y(z_j)}{dz^2} = \sum_{i=1}^{M+2} a_i (i-1)(i-2) z_j^{i-3} \quad (6.25)$$

dla $j = 1, \dots, M+2$.

Zależności (6.24)–(6.25) można przedstawić w postaci macierzowej:

$$y = \mathbf{Q} \mathbf{a} \quad q_{ji} = z_j^{i-1} \quad (6.26a)$$

$$\frac{dy}{dz} = \mathbf{C} \mathbf{a} \quad c_{ji} = (i-1) z_j^{i-2} \quad (6.26b)$$

$$\frac{d^2 y}{dz^2} = \mathbf{D} \mathbf{a} \quad d_{ji} = (i-1)(i-2) z_j^{i-3} \quad (6.26c)$$

Wyznaczając z równania (6.26a) wektor a i podstawiając go do zależności (6.26b i 6.26c), otrzymano:

$$\frac{dy}{dz} = \mathbf{CQ}^{-1}y \equiv \mathbf{B}y \quad (6.27a)$$

$$\frac{d^2y}{dz^2} = \mathbf{DQ}^{-1}y \equiv \mathbf{G}y \quad (6.27b)$$

Wyprowadzone postaci pierwszych i drugich pochodnych wprowadzono do równań zagadnienia brzegowego (6.1)–(6.8). W efekcie otrzymano:

– bilans substratu węglowego w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \sum_{i=1}^{M+2} g_{ji} \alpha_{li} - \sum_{i=1}^{M+2} b_{ji} \alpha_{li} + \tau_{cl} r_A (\alpha_{lj}, \beta_{lj}, \gamma_{lj}) = 0; \quad j = 2, \dots, M+1 \quad (6.28a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \sum_{i=1}^{M+2} b_{li} \alpha_{li} - \alpha_{l1} + \xi_c \alpha_{ll, M+2} = 0; \quad j = 1 \quad (6.28b)$$

$$\sum_{i=1}^{M+2} b_{M+2, i} \alpha_{li} = 0; \quad j = M+2 \quad (6.28c)$$

– bilans biomasy w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \sum_{i=1}^{M+2} g_{ji} \beta_{li} - \sum_{i=1}^{M+2} b_{ji} \beta_{li} + \tau_{cl} r_B (\alpha_{lj}, \beta_{lj}, \gamma_{lj}) = 0; \quad j = 2, \dots, M+1 \quad (6.29a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \sum_{i=1}^{M+2} b_{li} \beta_{li} - \beta_{l1} + \xi_c \beta_{ll, M+2} = 0; \quad j = 1 \quad (6.29b)$$

$$\sum_{i=1}^{M+2} b_{M+2, i} \beta_{li} = 0; \quad j = M+2 \quad (6.29c)$$

– bilans tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \sum_{i=1}^{M+2} g_{ji} \gamma_{li} - \sum_{i=1}^{M+2} b_{ji} \gamma_{li} - \tau_{cl} r_T (\alpha_{lj}, \beta_{lj}, \gamma_{lj}) + \frac{\tau_{cl} a k_{cl}}{(1 - \varepsilon_l)} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{lj} - \gamma_{lj} \right) = 0; \quad j = 2, \dots, M+1 \quad (6.30a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cl}} \sum_{i=1}^{M+2} b_{li} \gamma_{li} - \gamma_{l1} + \xi_c \gamma_{ll, M+2} + (1 - \xi_c) \gamma_f = 0; \quad j = 1 \quad (6.30b)$$

$$\sum_{i=1}^{M+2} b_{M+2, i} \gamma_{li} = 0; \quad j = M+2 \quad (6.30c)$$

– bilans tlenu w fazie gazowej w strefie I,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{gl}} \sum_{i=1}^{M+2} g_{ji} \delta_{li} - \sum_{i=1}^{M+2} b_{ji} \delta_{li} - \frac{\tau_{gl} a k_{cl}}{\varepsilon_I} \cdot \frac{c_{Af}}{c_{Tf}^g} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{lj} - \gamma_{lj} \right) = 0; \quad j = 2, \dots, M+1 \quad (6.31a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{gl}} \sum_{i=1}^{M+2} b_{li} \delta_{li} - \delta_{l1} + \xi_g \delta_{l, M+2} + (1 - \xi_g) = 0; \quad j = 1 \quad (6.31b)$$

$$\sum_{i=1}^{M+2} b_{M+2, i} \delta_{li} = 0; \quad j = M+2 \quad (6.31c)$$

– bilans substratu węglowego w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \sum_{i=1}^{M+2} g_{ji} \alpha_{li} - \sum_{i=1}^{M+2} b_{ji} \alpha_{li} + \tau_{cII} r_A (\alpha_{lj}, \beta_{lj}, \gamma_{lj}) = 0; \quad j = 2, \dots, M+1 \quad (6.32a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \sum_{i=1}^{M+2} b_{li} \alpha_{li} - \alpha_{l1} + \alpha_{l, M+2} = 0; \quad j = 1 \quad (6.32b)$$

$$\sum_{i=1}^{M+2} b_{M+2, i} \alpha_{li} = 0; \quad j = M+2 \quad (6.32c)$$

– bilans biomasy w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \sum_{i=1}^{M+2} g_{ji} \beta_{li} - \sum_{i=1}^{M+2} b_{ji} \beta_{li} + \tau_{cII} r_B (\alpha_{lj}, \beta_{lj}, \gamma_{lj}) = 0; \quad j = 2, \dots, M+1 \quad (6.33a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \sum_{i=1}^{M+2} b_{li} \beta_{li} - \beta_{l1} + \beta_{l, M+2} = 0; \quad j = 1 \quad (6.33b)$$

$$\sum_{i=1}^{M+2} b_{M+2, i} \beta_{li} = 0; \quad j = M+2 \quad (6.33c)$$

– bilans tlenu rozpuszczonego w cieczy w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \sum_{i=1}^{M+2} g_{ji} \gamma_{li} - \sum_{i=1}^{M+2} b_{ji} \gamma_{li} - \tau_{cII} r_T (\alpha_{lj}, \beta_{lj}, \gamma_{lj}) + \frac{\tau_{cII} a k_{cII}}{(1 - \varepsilon_{II})} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af} K_r} \delta_{lj} - \gamma_{lj} \right) = 0; \quad j = 2, \dots, M+1 \quad (6.34a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{cII}} \sum_{i=1}^{M+2} b_{li} \gamma_{li} - \gamma_{l1} + \gamma_{l, M+2} = 0; \quad j = 1 \quad (6.34b)$$

$$\sum_{i=1}^{M+2} b_{M+2,i} \gamma_{\text{II}i} = 0; \quad j = M + 2 \quad (6.34c)$$

– bilans tlenu w fazie gazowej w strefie II,

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{cII}}} \sum_{i=1}^{M+2} g_{ji} \delta_{\text{II}i} - \sum_{i=1}^{M+2} b_{ji} \delta_{\text{II}i} - \frac{\tau_{\text{gII}} a k_{\text{cII}}}{\epsilon_{\text{II}}} \cdot \frac{c_{\text{Af}}}{c_{\text{Tf}}^g} \left(\frac{c_{\text{Tf}}^g}{c_{\text{Af}} K_r} \delta_{\text{II}j} - \gamma_{\text{II}j} \right) = 0; \quad j = 2, \dots, M + 1 \quad (6.35a)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{gII}}} \sum_{i=1}^{M+2} b_{1i} \delta_{\text{II}i} - \delta_{\text{II}1} + \delta_{1,M+2} = 0; \quad j = 1 \quad (6.35b)$$

$$\sum_{i=1}^{M+2} b_{M+2,i} \delta_{\text{II}i} = 0; \quad j = M + 2 \quad (6.35c)$$

W wyniku przeprowadzonej aproksymacji w miejsce układu ośmiu równań różniczkowych zwyczajnych i odpowiadających im warunków brzegowych, tj. równań (6.1)–(6.8), uzyskano układ $8 \cdot (M + 2)$ nieliniowych równań algebraicznych.

7. ANALIZA NIELINIOWA STANÓW STACJONARNYCH BIOREAKTORA AIRLIFT

Reaktory mikrobiologiczne należą do obiektów nieliniowych. Źródłem nielinowości jest kinetyka procesu. Wynikają z tego pewne charakterystyczne właściwości tych obiektów, w tym również bioreaktorów airlift.

Podstawową właściwością stacjonarną reaktorów airlift związaną z ich nielinowością jest zmiana krotności stanów stacjonarnych powodowana zmianą parametrów procesu. Zjawisko wielokrotności stanów stacjonarnych w obiektach, w których przebiega proces mikrobiologiczny, związane jest z możliwością ustalenia się jednego lub więcej stanów stacjonarnych w zależności od parametrów fizykochemicznych, procesowych bądź konstrukcyjnych. W takiej sytuacji zbiór wartości parametrów modelu dzieli się na obszary o ustalonej krotności stanów stacjonarnych.

Zobrazowanie struktury stanów stacjonarnych analizowanego bioreaktora airlift wykonano poniżej w postaci dwóch rodzajów wykresów. Pierwszy z nich przedstawia gałęzie stanów stacjonarnych jako zależności zmiennych stanu od wybranego parametru modelu. Drugi rodzaj wykresów to gałęzie punktów bifurkacyjnych przedstawione na wybranej dwuwymiarowej przestrzeni parametrów. Nazywają się one przekrojami katastroficznymi. W niniejszej pracy analizowano położenie gałęzi punktów zwrotnych oraz gałęzi punktów bifurkacji statycznej.

Jak opisano w poprzednich rozdziałach, bioreaktory airlift pracują zwykle w jednym z dwóch obszarów hydrodynamicznych, tj. obszarze A, charakteryzującym się całkowitym odgazowaniem strefy opadania, bądź w obszarze C, którego własnością jest pełne nagazowanie tej strefy. W rozdziale 4 przedstawiono zbiór modeli matematycznych sformułowanych dla badanego bioreaktora. Spośród nich do wyznaczenia struktury stanów stacjonarnych wybrano dwa modele reprezentatywne.

Pierwszy to model procesu aerobowej biodegradacji substratu węglowego, przebiegającego w obszarze hydrodynamicznym A, z kinetyką dwusubstratową przy założeniu dyspersyjnego przepływu faz. Drugi model opisuje ten sam proces prowadzony w obszarze hydrodynamicznym C. Tutaj również przyjęto kinetykę dwusubstratową i założono dyspersyjny przepływ faz.

Gałęzie stanów stacjonarnych oraz przekroje katastroficzne wyznaczono względem kilku wybranych parametrów procesowych i konstrukcyjnych. Przy ich wyborze kierowano się względami poznawczymi i praktycznymi, tj. wpływem wybranego parametru na przebieg procesu. Zgodnie z informacją z rozdziału 3, w charakterze przykładu procesowego wybrano biodegradację fenolu.

Do analizy nieliniowej stanów stacjonarnych wybrano następujące parametry:

- stężenie substratu węglowego w strumieniu zasilającym jako parametr związany bezpośrednio ze składem surowca – c_{AP}
- czas przebywania fazy ciekłej w reaktorze będący reprezentacją natężenia strumienia zasilającego cieczy jako parametr związany z warunkami ruchowymi reaktora – τ_c ,
- czas przebywania fazy gazowej w reaktorze – τ_g bądź prędkość gazu liczona na pustym przekroju rury wewnętrznej – u_{0g} , będące reprezentacją natężenia strumienia zasilającego gazu jako parametry, od których zależą właściwości hydrodynamiczne aparatu,
- współczynnik podziału objętości jako parametr konstrukcyjny mający wpływ na właściwości hydrodynamiczne reaktora – ζ_l .

Pozostałe parametry modelu w sposób bezpośredni zależą od przedstawionych powyżej i nie mogą być przyjmowane dowolnie.

7.1. ANALIZA STRUKTURY STANÓW STACJONARNYCH DLA REAKTORA PRACUJĄCEGO W OBSZARZE HYDRODYNAMICZNYM A

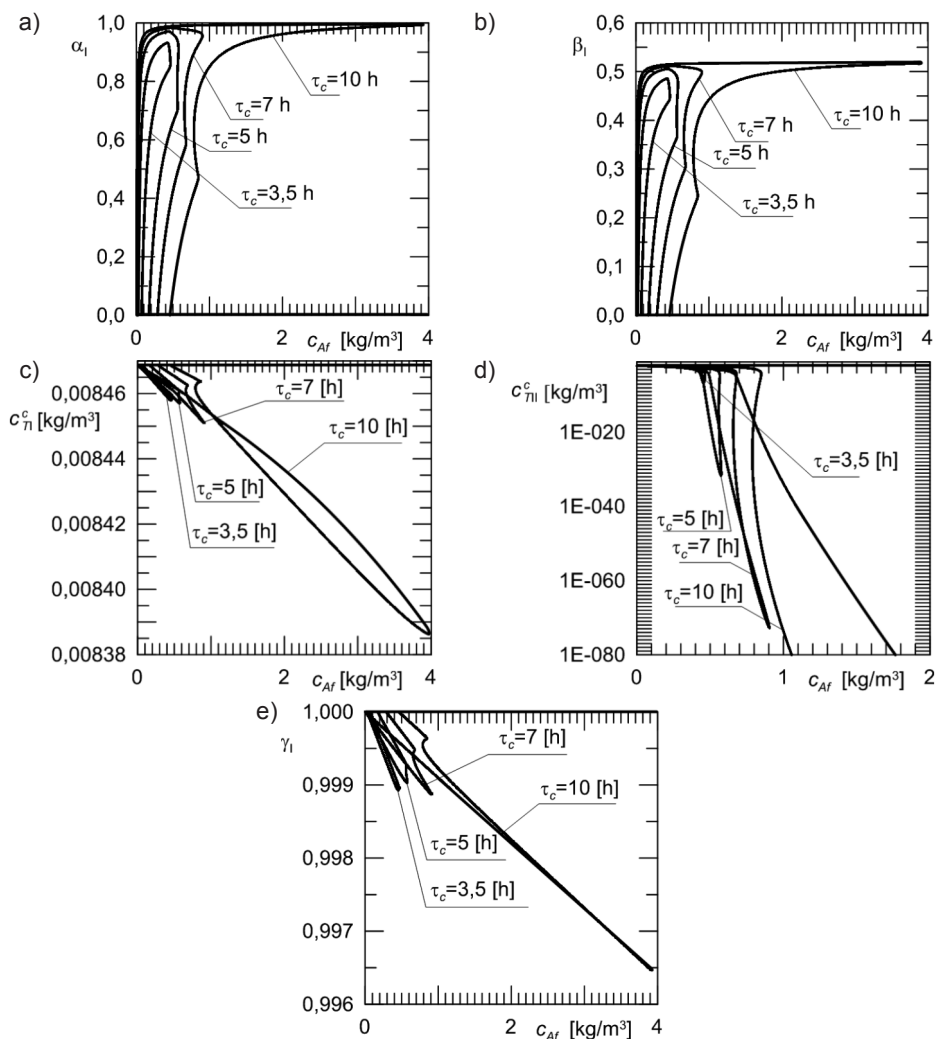
W pierwszej kolejności dokonano analizy właściwości stacjonarnych bioreaktora airlift pracującego w obszarze hydrodynamicznym A. Ostateczna postać równań bilansowych modelu sformułowanego dla procesu biodegradacji aerobowej, opisanego kinetyką dwusubstratową z dyspersyjnym przepływem mediów, dana jest wzorami (4.28) z warunkami brzegowymi (4.30) i (4.31) wraz z równaniami opisującymi węzeł mieszania (4.29). Metoda wyznaczenia stanów stacjonarnych bioreaktora opisanego takimi równaniami została przedstawiona w rozdziale 5.

Zgodnie z programem badawczym jako pierwszy parametr wybrano stężenie substratu węglowego w strumieniu zasilającym – c_{AP} . Wyniki symulacji cyfrowych przedstawiono na rysunkach 7.1–7.6.

Rysunek 7.1 przedstawia gałęzie stanów stacjonarnych bioreaktora, w którym współczynnik podziału objętości ζ_l wynosi 0,33. W takich warunkach faza ciekła stosunkowo długo przebywa w strefie II. Przy braku fazy gazowej w II strefie może nastąpić wtedy praktycznie całkowite zużycie tlenu rozpuszczonego w cieczy (rys. 7.1d). Już przy stężeniu rozpuszczonego tlenu c_T^c poniżej $5 \cdot 10^{-4}$ [kg/m³] środowisko ciekłe uważa się za anoksydacyjne [88].

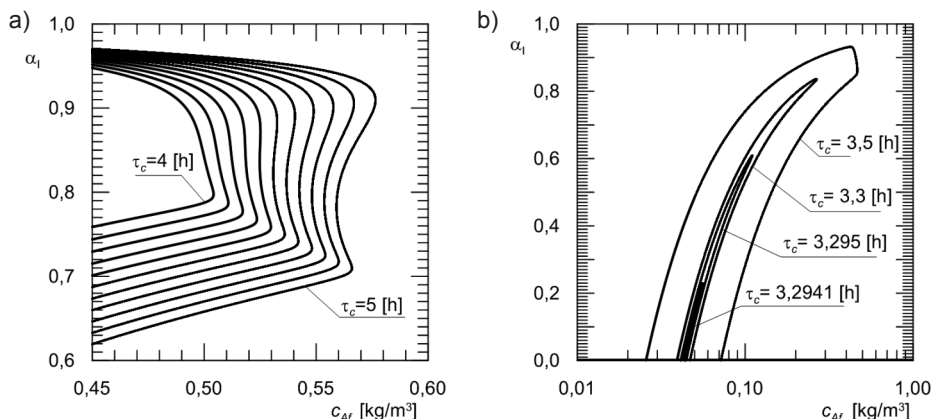
Na rysunku 7.1 przedstawiono gałęzie dla większości zmiennych stanu w wybranych punktach bioreaktora. W dalszej części pracy zmienną stanu, dla której wykonano wykresy, jest stopień przemiany substratu węglowego na wypływie ze

strefy wznoszenia α_I . Niektóre wykresy, konieczne dla zobrazowania zachodzących zjawisk, wykonano dodatkowo dla stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy na wypływie ze strefy opadania c_{II}^c .



Rys. 7.1. Gałęzie stanów stacjonarnych procesu biodegradacji fenolu w reaktorze airlift względem stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym jako parametru bifurkacyjnego oraz dla wybranych czasów przebywania cieczy w reaktorze: a) gałęzie stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I, b) gałęzie bezwymiarowego stężenia biomasy na wypływie ze strefy I, c) gałęzie stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy na wypływie ze strefy I, d) gałęzie stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy na wypływie ze strefy II, e) gałęzie bezwymiarowego stężenia tlenu w gazie na wypływie ze strefy I; $\zeta_I = 0,33$, $u_{0g} = 0,012$ [m/s]

Na rysunku 7.2 przedstawiono powiększenie dwóch obszarów z rys. 7.1a, a mianowicie obszar powstawania pięciokrotnych stanów stacjonarnych z potrójnych stanów stacjonarnych oraz obszar dla małych czasów przebywania fazy ciekłej.



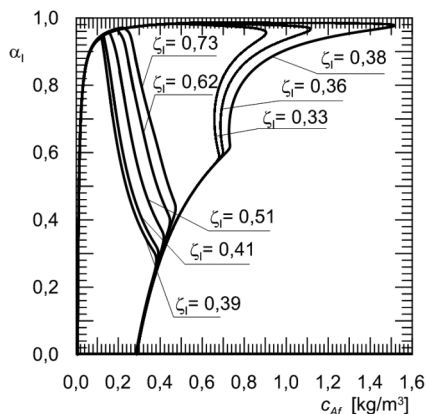
Rys. 7.2. Powiększenie obszarów z wykresów na rys. 7.1a: a) obszar generacji stanów pięciokrotnych ze stanów potrójnych, b) obszar dla małych czasów przebywania fazy ciekłej – formowanie się punktu katastrofy typu szpic (zbiór o kowymiarze osobliwości równym 2); $\zeta_1 = 0,33$, $u_{og} = 0,012$ [m/s]

Wyniki przedstawione na wykresach 7.1 i 7.2 dowodzą złożonej struktury stanów stacjonarnych badanego obiektu. Obserwuje się obszary pojedynczych, podwójnych, potrójnych i pięciokrotnych stanów stacjonarnych. Jednym ze stanów stacjonarnych na wykresach jest tzw. stan zerowego stopnia przemiany substratu węglowego. Występuje on w całym zakresie zmienności wybranego do analizy parametru odniesienia. Stanowi temu odpowiada zerowa wartość bezwymiarowego stężenia biomasy, natomiast bezwymiarowe stężenie tlenu w fazie ciekłej osiąga wartość stężenia równowagowego, zaś bezwymiarowe stężenie tlenu w fazie gazowej – wartość równą jeden.

Granice zmian krotności stanów stacjonarnych zależą od czasu przebywania fazy ciekłej. Minimalną wartością czasu przebywania, dla której obserwuje się jedynie stany wymycia mikroorganizmów, jest dla tego procesu $\tau_c = 3,294$ [h]. Jest to równocześnie punkt katastrofy typu szpic, czyli katastrofy o kowymiarze osobliwości równym 2 [30]. Zmiana krotności stanów z potrójnej na pięciokrotną zachodzi w zakresie czasów przebywania $\tau_c \in (4,4$ [h] – 4,5 [h]). Można zauważyć, iż wydłużenie czasu przebywania cieczy umożliwia skuteczne prowadzenie procesu nawet dla wysokich stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym.

Obecność pojedynczych, zerowych stanów stacjonarnych powyżej pewnego stężenia substratu węglowego dla każdej wartości czasu przebywania cieczy można wytłumaczyć inhibitującym wpływem tego substratu na reakcję biodegradacji.

Kolejnym parametrem, którego wpływ analizowano w tej pracy, jest współczynnik podziału objętości ζ_l . Wyniki stosownych obliczeń przedstawiono na rys. 7.3.

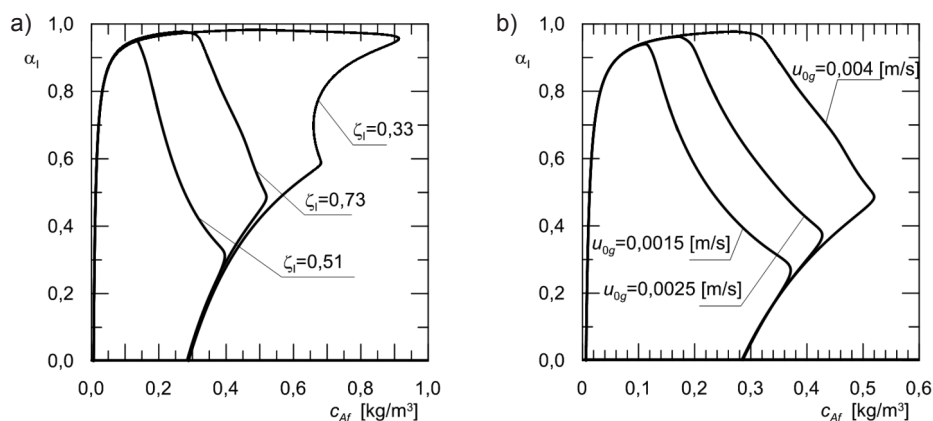


Rys. 7.3. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I w zależności od stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym dla wybranych wartości współczynnika podziału objętości; $\tau_c = 7$ [h], $\tau_g = 0,19$ [h]

Wyniki przedstawione na rys. 7.3 pokazują, iż w zakresie wartości $\zeta_l \in (0,38-0,39)$, następuje drastyczna zmiana położenia i kształtu gałęzi stanów stacjonarnych. Obserwuje się nagłe zanikanie obszaru występowania pięciokrotnych stanów stacjonarnych. Ponadto znacznie obniża się wartość stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym, dla którego można skutecznie prowadzić proces biodegradacji. Podobne prawidłowości zaobserwowano również dla innych czasów przebywania cieczy.

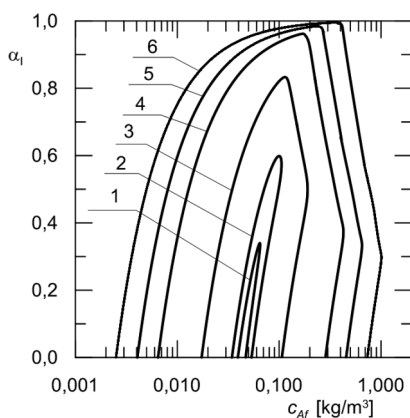
Aby wyjaśnić przyczynę zjawisk przedstawionych na rys. 7.3, wykonano kolejne badania numeryczne. Najpierw przeprowadzono obliczenia dla takich samych wartości u_{0g} i dla różnych wartości współczynników podziału objętości (rys. 7.4a). W ten sposób dokładniej uwidacznia się wpływ współczynnika podziału objętości. Wartości współczynnika podziału objętości były dobrane tak, że odpowiadały średnicom rur wewnętrznych ze stanowiska laboratoryjnego do badań hydrodynamiki (rozdz. 2).

Następnie, aby zinterpretować wpływ natężenia przepływu powietrza podawanego do aparatu, przeprowadzono obliczenia dla różnych prędkości pozornych tego gazu i dla takiej samej wartości współczynnika podziału objętości (rys. 7.4b). Z przeprowadzonych obliczeń wynika, iż zarówno wzajemny stosunek objętości stref bioreaktora, jak i natężenie przepływu podawanego powietrza, mają wpływ na własności stacjonarne zilustrowane na rys. 7.3, tj. na kształt gałęzi stanów stacjonarnych oraz na krotność tych stanów.



Rys. 7.4. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przereagowania substratu węglowego na wypływie ze strefy I jako zależność stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym dla: (a) kilku wybranych wartości współczynnika podziału objętości; $\tau_c = 7$ [h], $u_{0g} = 0,004$ [m/s], (b) kilku wybranych wartości pozornej prędkości gazu; $\tau_c = 7$ [h], $\zeta_i = 0,73$

W świetle powyższych wyników interesujące jest przedstawienie gałęzi stanów stacjonarnych w zależności od stężenia surowca również dla wysokich wartości współczynnika podziału objętości. Zaprezentowano je na rys. 7.5.

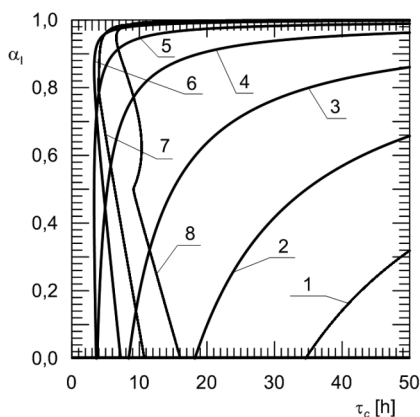


Rys. 7.5. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I względem stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym jako parametru bifurkacyjnego oraz dla wybranych czasów przebywania cieczy w reaktorze τ_c : 1 – 3,328 [h], 2 – 3,36 [h], 3 – 4,0 [h], 4 – 7,0 [h], 5 – 10,0 [h], 6 – 15,0 [h]; $\zeta_i = 0,73$, $u_{0g} = 0,0015$ [m/s]

Jak można zaobserwować, dla przyjętej do obliczeń wartości współczynnika podziału objętości, w zakresie przebadanych parametrów istnieją pojedyncze, podwój-

ne oraz potrójne stany stacjonarne. Także i tutaj zwiększenie czasu przebywania cieczy umożliwia prowadzenie procesu dla wyższych stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym. Podobnie jak dla poprzednio badanej wartości współczynnika podziału objętości, punkt katastrofy o kowymiarze 2, czyli katastrofy szpica, uzyskiwany jest dla wartości $\tau_c = 3,294$ [h].

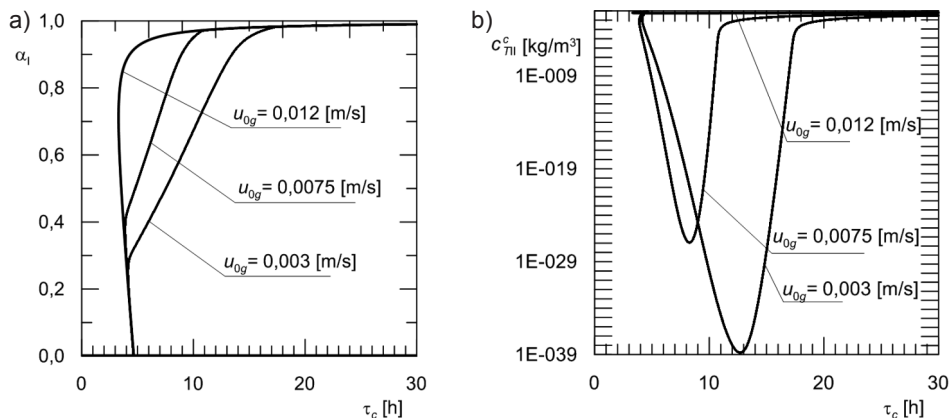
Ważnym parametrem procesowym jest czas przebywania fazy ciekłej w reaktorze – τ_c . Parametr ten jest w literaturze najczęściej stosowany przy wyznaczaniu gałęzi stanów stacjonarnych różnych reaktorów mikrobiologicznych. Wyniki obliczeń symulacyjnych w postaci gałęzi $\alpha_i(\tau_c)$ przedstawiono na rys. 7.6.



Rys. 7.6. Gałęzie stanów stacjonarnych bezwymiarowego stopnia przereagowania substratu węglowego na wypływie ze strefy I jako zależność czasu przebywania cieczy dla wybranych wartości stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym c_{Af} : 1 – 0,001, 2 – 0,002, 3 – 0,005, 4 – 0,02, 5 – 0,08, 6 – 0,3, 7 – 0,5, 8 – 0,8 [kg/m³]; $\zeta_1 = 0,33$, $u_{0g} = 0,012$ [m/s]

Obliczenia przeprowadzono dla współczynnika podziału objętości $\zeta_1 = 0,33$ i takich samych parametrów procesowych jak dla obliczeń, których wyniki ilustruje rys. 7.1. Uzyskane kształty gałęzi stanów stacjonarnych dowodzą istnienia obszarów pojedynczych, podwójnych, potrójnych i pięciokrotnych stanów stacjonarnych. Granice przejścia pomiędzy poszczególnymi obszarami o ustalonej krotności stanów stacjonarnych są identyczne jak w przypadku wyników przedstawionych na rys. 7.1. Jak można zaobserwować, dla każdego stężenia substratu węglowego w strumieniu istnieje graniczna wartość czasu przebywania cieczy, poniżej której następuje wymywanie mikroorganizmów. Jeżeli stężenie substratu węglowego jest niższe niż pewna wartość, to punktem wymycia jest punkt bifurkacji stacycznej, natomiast powyżej tej wartości – punkt zwrotny. Wartością stężenia substratu węglowego rozdzielającego te dwa zakresy, w rozpatrywanym przypadku, jest $c_{Af} \approx 0,044$ [kg/m³], co odpowiada punktowi katastrofy typu szpic z rys. 7.2b.

W dalszej części programu badawczego wykonano obliczenia mające na celu analizę wpływu prędkości pozornej powietrza na kształt gałęzi stanów stacjonarnych $\alpha_1(\tau_c)$. Wyniki przedstawiono na rys. 7.7.



Rys. 7.7. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I (a) oraz stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy na wypływie ze strefy II (b) w zależności od czasu przebywania cieczy dla wybranych wartości prędkości pozornej gazu u_{0g} ; $c_{Af} = 0,15$ [kg/m³], $\zeta_1 = 0,33$

Jak można zaobserwować (rys. 7.7b), zmniejszenie prędkości pozornej powietrza powoduje powstanie niedotlenienia w strefie II bioreaktora objawiające się istnieniem minimów na gałęziach $c_{O_2}^c(\tau_c)$. Zjawisku temu odpowiada charakterystyczne załamanie na gałęziach stanów stacjonarnych $\alpha_1(\tau_c)$. Punktowi zwrotnemu odpowiadają wtedy niższe wartości stopnia przemiany α_1 . Wraz ze zmniejszaniem ilości podawanego powietrza opisane zmiany pogłębiają się. Następuje także powiększenie zakresu czasów przebywania cieczy, dla których występuje niedotlenienie w strefie II. Obliczenia przeprowadzono dla stosunkowo dużej wartości stężenia c_{Af} , ponieważ wtedy efekt niedotlenienia występuje wyraźniej. Prędkości u_{0g} przyjęto natomiast tak, aby uwzględnić ich zakresem cały obszar hydrodynamiczny A dla $\zeta_1 = 0,33$.

Syntetyczne zobrazowanie zjawisk przedstawionych na poprzednio zaprezentowanych wykresach możliwe jest za pomocą tzw. przekrojów katastroficznych [91]. Jak wspomniano, są to zbiory punktów bifurkacyjnych przedstawione na wybranej dwuwymiarowej przestrzeni parametrów. Na kolejnych wykresach przedstawiono gałęzie punktów zwrotnych oraz gałęzie punktów bifurkacji statycznej. Rozgraniczają one obszary parametrów o ustalonej krotności stanów stacjonarnych.

Obliczenia przeprowadzono dla zaprezentowanych w rozdziale 5 układów równań określających dla każdego z analizowanych modeli matematycznych, tj. układów równań typu $F(x, \lambda) = 0$. Dla bioreaktora z przepływem dyspersyjnym x jest

wektorem wielkości jednoznacznie związanych z wektorem stanu, a λ to wybrany parametr bifurkacyjny.

Punkty zwrotne stanowią rozwiązanie układu równań (7.1) [84]:

$$\Phi(y, \lambda) = \begin{bmatrix} F(x, \lambda) \\ J(x, \lambda) \\ w_n - 1 \end{bmatrix} = 0 \quad (7.1)$$

W układzie tym $J(x, \lambda)$ jest macierzą Jacobiego lewych stron układu równań określających, tj. $F(x, \lambda) = 0$, natomiast w_n jest elementem pewnego wektora parametryzującego. Z kolei układ równań, którego rozwiązania stanowią punkty bifurkacji statycznej, dany jest wzorem (7.2) [84]:

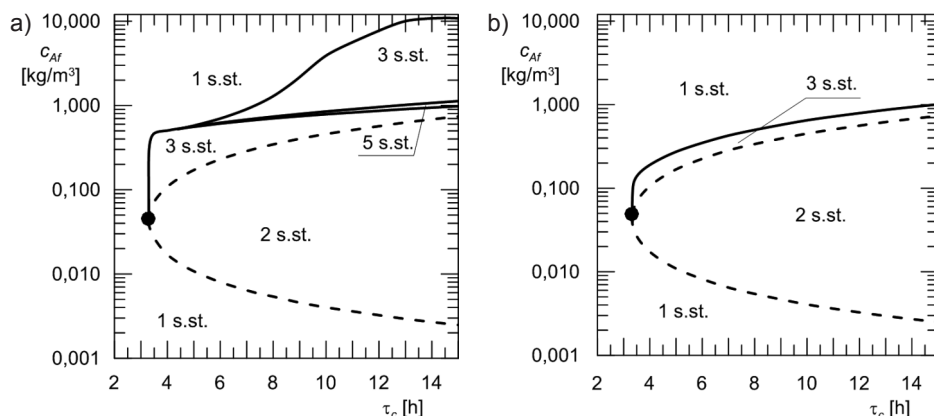
$$\Phi(x, \lambda, \vartheta) = \begin{bmatrix} F(x, \lambda) + \vartheta \cdot g \\ [J(x, \lambda)]^T g \\ g^T \frac{dF(x, \lambda)}{d\lambda} \\ g^T \cdot g - 1 \end{bmatrix} = 0, \quad (7.2)$$

gdzie g jest wektorem roboczym.

Na rysunku 7.8 przedstawiono przekroje katastroficzne, wykonane w przestrzeni parametrów (τ_c, c_{Af}) . Wykresy te wykonano dla małej i dużej wartości współczynnika podziału objętości, tj. dla $\zeta_1 = 0,33$ i $0,73$. Szczególne znaczenie technologiczne ma wyznaczenie obszarów krotności stanów stacjonarnych dla niskich stężeń substratu węglowego. Dla takiego zakresu wartości c_{Af} skuteczne prowadzenie procesu wymaga bowiem stosowania długich czasów przebywania cieczy. Wniosek ten pozornie stoi w sprzeczności z wnioskiem wynikającym z rys. 7.1a. Jednak dla wysokich stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym aparat, obszar skutecznego przereagowania związany jest z istnieniem potrójnych stanów stacjonarnych, czyli przekroczeniem gałęzi punktów zwrotnych. W przypadku niskich wartości stężenia substratu uzyskanie akceptowalnych wartości stopnia przemiany związane jest natomiast z istnieniem podwójnych stanów stacjonarnych, czyli z przekroczeniem gałęzi bifurkacji statycznych. Obszar pojedynczych stanów stacjonarnych istniejący dla niskich wartości czasu przebywania cieczy, czyli dla wysokich wartości jej natężeń przepływu, zwany jest także obszarem wymywania. Natomiast inhibującym wpływem stężenia substratu węglowego tłumaczymy obszar stanów pojedynczych usytuowany w zakresie wysokich wartości stężeń substratu.

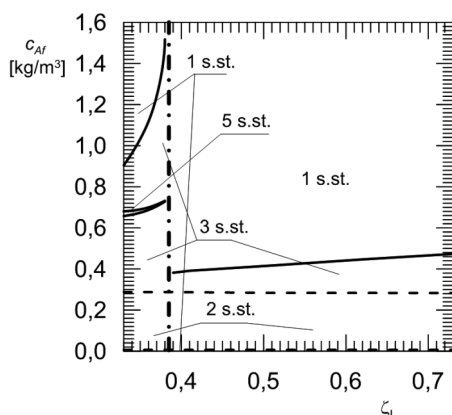
Dla obydwóch przyjętych wartości współczynnika podziału objętości obserwuje się pełne pokrycie gałęzi bifurkacji statycznych oraz punktu katastrofy typu szpic. Istnieje więc pełna równoważność obszarów podwójnych stanów stacjonarnych oraz

pojedynczych stanów stacjonarnych dla niskich stężeń surowca. Różnice występują w położeniu gałęzi punktów zwrotnych oraz w obszarach krotności stanów stacjonarnych dla dużych stężeń surowca. Wynikają z tego ważne wnioski praktyczne dla projektowania reaktora pracującego w każdym z tych obszarów.

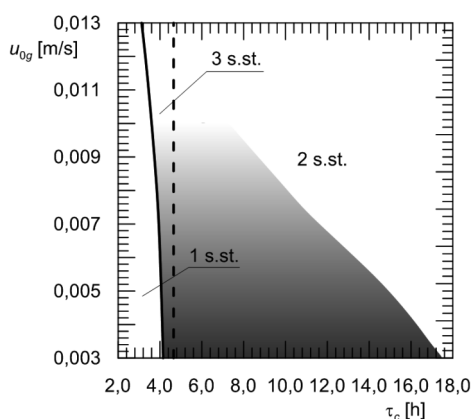


Rys. 7.8. Przekroje katastroficzne na płaszczyźnie parametrów (τ_c , c_{Af}) dla (a) $\zeta_1 = 0,33$ i (b) $\zeta_1 = 0,73$. Przedstawiono obszary pojedynczych (1 s.st.), podwójnych (2 s.st.), potrójnych (3 s.st.) oraz pięciokrotnych (5 s.st.) stanów stacjonarnych. Linia — oznaczono gałęzie punktów zwrotnych, linią - - - gałęzie bifurkacji statycznych, natomiast • oznaczono punkt katastrofy typu szpic

Kolejny przekrój katastroficzny (rys. 7.9) wykonano na płaszczyznę (ζ_1 , c_{Af}). Obrazuje on między innymi zjawiska przedstawione na rys. 7.3. Opisana poprzednio drastyczna zmiana położenia i krotności stanów stacjonarnych dla wartości współczynnika podziału objętości $\zeta_1 \in (0,38-0,39)$ uwidacznia się na wykresie w postaci granicy. Rozdziela ona wykres katastroficzny na dwa regiony. W pierwszym regionie, w zakresie niskich wartości współczynnika podziału objętości, zaobserwowano istnienie obszarów pojedynczych, podwójnych, potrójnych i pięciokrotnych stanów stacjonarnych. Obszar pięciokrotnych stanów stacjonarnych w miarę wzrostu wartości współczynnika podziału objętości zanika, tworząc punkt katastroficzny o kowymiarze osobliwości 3. Górna gałąź punktów zwrotnych, oddzielająca obszar stanów pojedynczych i potrójnych, zbliża się asymptotycznie do tej granicy, dążąc do dużych wartości c_{Af} . Drugi region znajduje się w zakresie wyższych wartości współczynnika podziału objętości. Zaobserwowano w nim istnienie obszarów pojedynczych i podwójnych stanów stacjonarnych. W regionie tym gałąź punktów zwrotnych po osiągnięciu wspomnianej granicy zanika. Wynika z tego brak ciągłości tej gałęzi po obu stronach linii granicznej. Gałęzie bifurkacji statycznych zachowują natomiast ciągłość po obu stronach wyznaczonej granicy.



Rys. 7.9. Przekrój katastroficzny na płaszczyźnie (ζ_1, c_{Af}) . Przedstawiono obszary pojedynczych (1 s.st.), podwójnych (2 s.st.), potrójnych (3 s.st.) oraz pięciokrotnych (5 s.st.) stanów stacjonarnych. Linia — oznaczono gałęzie punktów zwrotnych, linią - - - gałęzie bifurkacji statycznych, natomiast linią - · - · - zaznaczono granicę nagłej zmiany jakościowej wykresu; $\tau_c = 7$ [h], $\tau_g = 0,19$ [h]



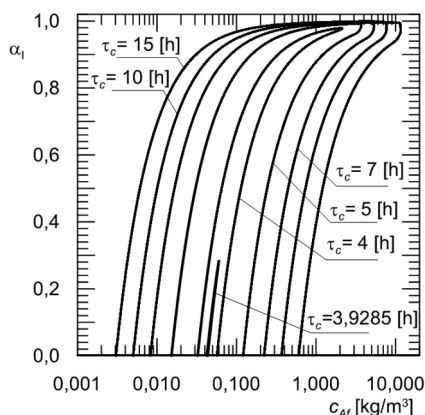
Rys. 7.10. Przekrój katastroficzny na płaszczyźnie parametrów (τ_c, u_{0g}) . Przedstawiono obszary pojedynczych (1 s.st.), podwójnych (2 s.st.) oraz potrójnych (3 s.st.) stanów stacjonarnych. Linia — oznaczono gałęzie punktów zwrotnych, natomiast linią - - - gałęzie bifurkacji statycznych, obszar nieoświetlony przedstawiono przez zaciemnienie; $c_{Af} = 0,15$ [kg/m³], $\zeta_1 = 0,33$

Kolejny przekrój katastroficzny wykonano w przestrzeni parametrów (τ_c, u_{0g}) i przedstawiono na rys. 7.10. Wykres wykonano dla współczynnika podziału objętości $\zeta_1 = 0,33$. Zakres wartości u_{0g} przyjęto tak, aby uwzględnić cały obszar hydrodynamiczny A dla wybranej wartości tego współczynnika. Na wykresie istnieją obszary pojedynczych, podwójnych i potrójnych stanów stacjonarnych. Obliczenia wykonano dla stężenia substratu węglowego $c_{Af} = 0,15$ [kg/m³]. Jak już wspo-

mniano, dla wyższych wartości stężenia substratu węglowego w sposób wyraźny ujawnia się efekt niedotlenienia środowiska reakcji. Jeżeli poprzez niedotlenienie środowiska rozumiemy obniżenie się stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy, tak jak to opisano w rozdziale 3, to zasięg tego zjawiska zobrazowano zaciemnieniem na wykresie katastroficznym (rys. 7.10). Region ten rozciąga się od gałęzi punktów zwrotnych w głąb obszaru podwójnych stanów stacjonarnych i jego zasięg rośnie w miarę zmniejszenia ilości podawanego gazu.

7.2. ANALIZA STRUKTURY STANÓW STACJONARNYCH DLA REAKTORA PRACUJĄCEGO W OBSZARZE HYDRODYNAMICZNYM C

Zgodnie z programem badawczym określono również strukturę stanów stacjonarnych bioreaktora pracującego w obszarze hydrodynamicznym C, dla tego samego procesu biodegradacji fenolu oraz z przyjęciem dyspersyjnego przepływu mediów. Ostateczna postać równań bilansowych utworzonych dla tego przypadku to równania (4.28a–f) i (4.34) z warunkami brzegowymi (4.30), (4.31) i (4.35) i równaniami opisującymi węzeł mieszania (4.29) i (4.37). Metodę wyznaczenia stanów stacjonarnych bioreaktora przedstawiono w rozdziale 5.



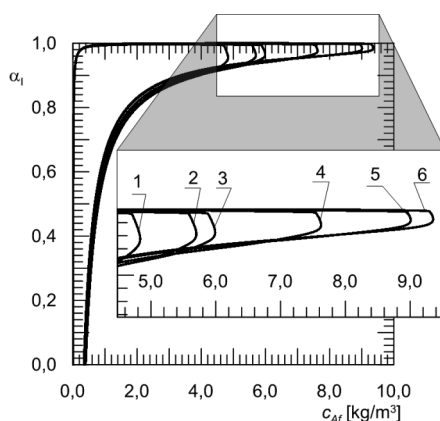
Rys. 7.11. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I w zależności od stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym dla kilku wartości czasu przebywania fazy ciekłej w reaktorze; $\zeta_1 = 0,33$, $u_{0g} = 0,16$ [m/s]

Tak jak i w poprzednim punkcie, tu również w pierwszej kolejności wyznaczono gałęzie stanów stacjonarnych względem stężenia substratu węglowego w stru-

mieniu zasilającym. Wyniki przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych przedstawiono na rys. 7.11.

Uzyskane gałęzie stanów stacjonarnych dowodzą istnienia pojedynczych, podwójnych i potrójnych stanów stacjonarnych. W zakresie przebadanych parametrów nie zaobserwowano występowania pięciokrotnych stanów stacjonarnych. W miarę zwiększania natężenia przepływu fazy ciekłej wartość stopnia przemiany fenolu maleje. Graniczną wartością czasu przebywania cieczy, dla którego obserwuje się niezerowe stopnie przemiany dla tego zestawu parametrów, jest $\tau_c > 3,9284$ [h].

Następnie określono gałęzie stanów stacjonarnych bioreaktora względem c_{Af} dla wybranych wartości parametru ζ_i , tj. współczynnika podziału objętości. Przypomnijmy, iż dla obszaru hydrodynamicznego A zaobserwowano drastyczną zmianę położenia i krotności gałęzi stanów stacjonarnych. Wyniki obliczeń otrzymanych dla obszaru hydrodynamicznego C zamieszczono na rys. 7.12.

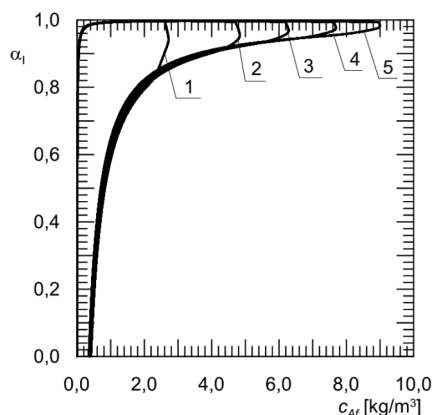


Rys. 7.12. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I w zależności od stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym dla wybranych wartości współczynnika podziału objętości ζ_i : 1 – 0,33, 2 – 0,38, 3 – 0,40, 4 – 0,51, 5 – 0,61, 6 – 0,73; $u_{0g} = 0,1$ [m/s]; $\tau_c = 10$ [h]

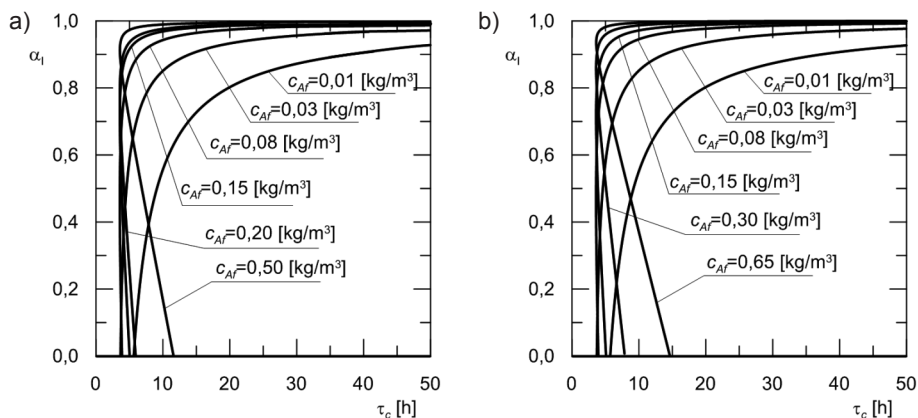
Gdy proces przebiega w obszarze hydrodynamicznym C, to wpływ parametru ζ_i uwidacznia się jedynie w otoczeniu punktu zwrotnego i polega na osiągnięciu tego punktu dla różnych wartości c_{Af} w miarę wzrostu ζ_i . Podobne wyniki uzyskano w całym zakresie przebadanych wartości τ_c .

Podsumowaniem obliczeń przeprowadzonych dla stężenia substratu c_{Af} jako parametru bifurkacyjnego były badania wykonane dla różnych prędkości pozornych, a więc różnych wartości natężenia przepływu powietrza i tej samej średnicy rury wewnętrznej. Ich wyniki przedstawiono na rys. 7.13.

Wykonane symulacje potwierdzają duży wpływ natężenia przepływu podawanego powietrza na uzyskiwane wyniki ilościowe. W miarę wzrostu u_{0g} następuje przesunięcie gałęzi stanów stacjonarnych w stronę większych wartości c_{Af} . Spostrzeżenie to ma znaczenie technologiczne.



Rys. 7.13. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I w zależności od stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym dla wybranych wartości prędkości pozornej gazu u_{0g} : 1 – 0,07, 2 – 0,1, 3 – 0,13, 4 – 0,16, 5 – 0,19 [m/s]; $\tau_c = 10$ [h], $\zeta_l = 0,33$



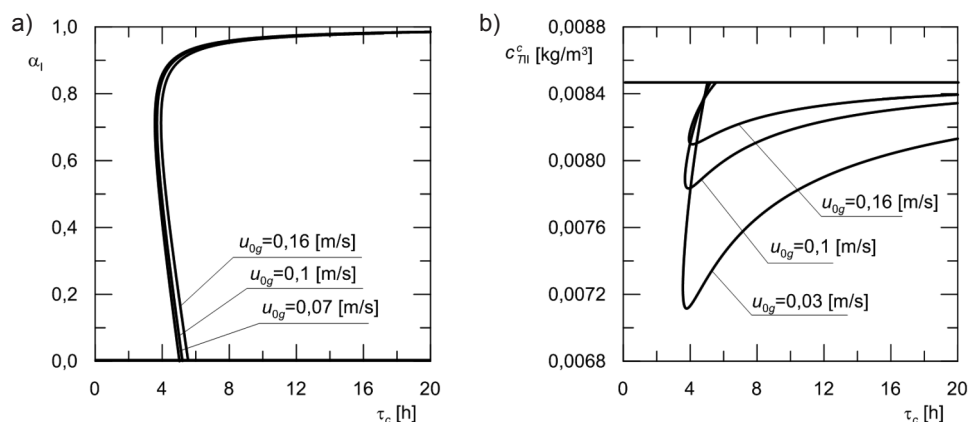
Rys. 7.14. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I w zależności od czasu przebywania cieczy dla wybranych wartości stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym: a) $\zeta_l = 0,33$, b) $\zeta_l = 0,73$; $\tau_g = 0,013$ [h]

Kolejne badania prowadzone były dla czasu przebywania fazy ciekłej τ_c jako parametru bifurkacyjnego. Wyniki symulacji otrzymane dla kilku wybranych war-

tości stężeń substratu węglowego c_{Af} oraz dla dwóch znacznie różniących się wartości współczynnika podziału objętości przedstawiono na rys. 7.14.

W przypadku obydwóch wartości współczynnika podziału objętości obserwuje się obszary pojedynczych, podwójnych i potrójnych stanów stacjonarnych. Obydwa wykresy są praktycznie identyczne jakościowo. Potwierdza to poprzednio poczynione spostrzeżenie o praktycznym braku różnic pomiędzy gałęziami uzyskanymi dla takich samych parametrów procesowych i dla różnych wartości współczynnika podziału objętości, pod warunkiem że reaktor pracuje w obszarze hydrodynamicznym C.

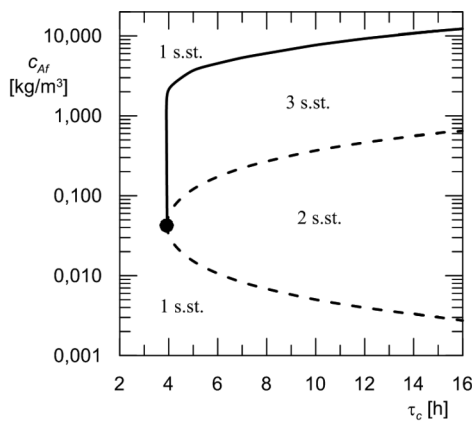
Kolejne badania dotyczyły wpływu natężenia przepływu powietrza, którego miarą jest prędkość pozorna tej fazy u_{0g} . Wyniki przedstawiono na rys. 7.15. W obszarze hydrodynamicznym C, w zakresie wykonanych obliczeń, nie obserwuje się, aby minima gałęzi $c_{\text{III}}^c(\tau_c)$ osiągnęły wartość tak niską, by nastąpiło niedotlenienie. Nie występują zatem charakterystyczne załamania kształtu gałęzi stanów stacjonarnych $\alpha_1(\tau_c)$, opisane między innymi przy interpretacji rys. 7.7a. Jedyną zmianą jest niewielkie przesunięcie gałęzi stanów stacjonarnych $\alpha_1(\tau_c)$ w kierunku większych czasów przebywania fazy ciekłej oraz niewielkie obniżenie się stężenia tlenu rozpuszczonego c_{III}^c wraz ze zmniejszeniem prędkości pozornej podawanego gazu.



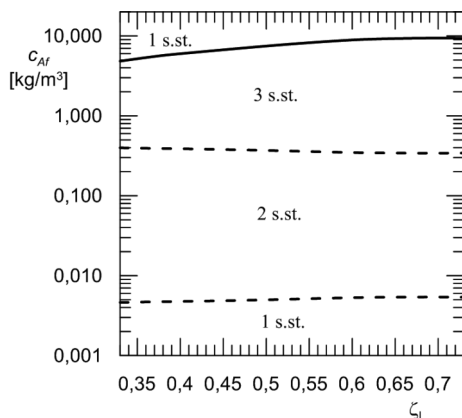
Rys. 7.15. Gałęzie stanów stacjonarnych bezwymiarowego stopnia przereagowania substratu węglowego na wypływie ze strefy I (a) i stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy (b) w zależności od czasu przebywania cieczy dla wybranych wartości prędkości pozornej gazu; $c_{Af} = 0,15 \text{ kg/m}^3$, $\zeta_1 = 0,33$

Strukturę stanów stacjonarnych bioreaktora dla obszaru hydrodynamicznego C, podobnie jak to uczyniono dla obszaru hydrodynamicznego A, zilustrowano w postaci przekrojów katastroficznych.

Przekrój taki wykonany na płaszczyźnie parametrów (τ_c, c_{Af}) zaprezentowano na rys. 7.16.



Rys. 7.16. Przekrój katastroficzny na płaszczyźnie parametrów (τ_c , c_{Af}). Przedstawiono obszary pojedynczych (1 s.st.), podwójnych (2 s.st.) i potrójnych (3 s.st.) stanów stacjonarnych. Linia — oznaczono gałęzie punktów zwrotnych, linią --- gałęzie bifurkacji statycznych, natomiast • oznaczono punkt katastrofy typu szpic; $\zeta_l = 0,33$



Rys. 7.17. Przekrój katastroficzny na płaszczyźnie (ζ_l , c_{Af}). Przedstawiono obszary pojedynczych (1 s.st.), podwójnych (2 s.st.) oraz potrójnych (3 s.st.) stanów stacjonarnych. Linia — oznaczono gałęzie punktów zwrotnych, linią --- gałęzie bifurkacji statycznej; $u_{0g} = 0,1$ [m/s]; $\tau_c = 10$ [h]

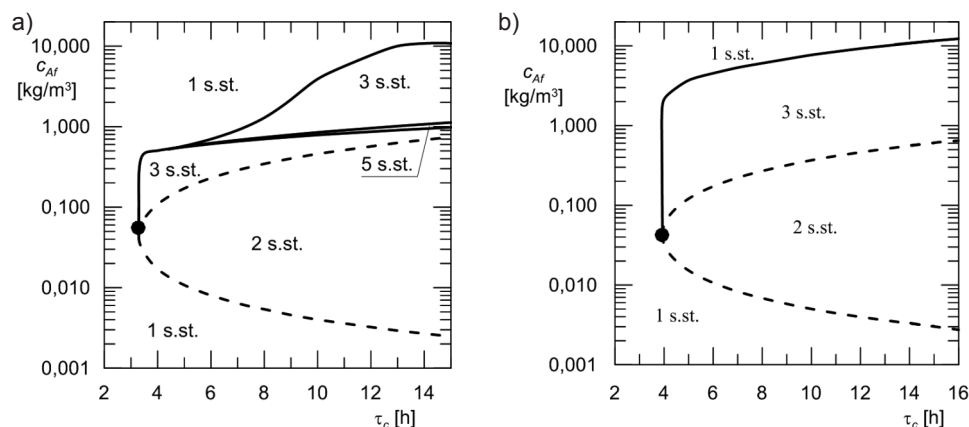
Na rysunku 7.17 zamieszczono przekrój katastroficzny na płaszczyźnie parametrów (ζ_l , c_{Af}). W tym przypadku obserwuje się monotoniczny charakter gałęzi bifurkacji statycznej i punktów zwrotnych. Obszar potrójnych stanów stacjonarnych powiększa się w kierunku większych wartości stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym wraz ze wzrostem współczynnika podziału objętości.

7.3. PODSUMOWANIE

Podsumowaniem przeprowadzonych badań, będących przedmiotem tego rozdziału, będzie porównanie struktury stanów stacjonarnych bioreaktora airlift pracującego w obszarze hydrodynamicznym A ze strukturą stanów stacjonarnych bioreaktora pracującego w obszarze hydrodynamicznym C. Wyniki przedstawiono na rys. 7.18.

Analizując zaprezentowane wykresy i przedstawione w tym rozdziale rozważania, można stwierdzić, iż w obszarze hydrodynamicznym A, w zakresie przebadanych parametrów, kształtuje się bardziej złożona struktura stanów stacjonarnych w porównaniu z obszarem hydrodynamicznym C. Większa jest bowiem krotność tych stanów w porównaniu z obszarem C. Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych, decydujący wpływ na ukształtowanie się tej struktury wywierają wszystkie parametry przyjęte do analizy.

Jeżeli bioreaktor pracuje w obszarze hydrodynamicznym C, to wówczas obserwuje się obszary pojedynczych, podwójnych i potrójnych stanów stacjonarnych. W zakresie przebadanych parametrów nie wykryto obszarów stanów pięciokrotnych.



Rys. 7.18. Porównanie struktury stanów stacjonarnych dla obszarów hydrodynamicznych A(a) i C(b). Linia — oznaczono gałęzie punktów zwrotnych, linią --- gałęzie bifurkacji statycznych. Poprzez • oznaczono punkt katastrofy typu szpic. Przedstawiono obszary pojedynczych (1 s.st.), podwójnych (2 s.st.), potrójnych (3 s.st.) oraz pięciokrotnych (5 s.st.) stanów stacjonarnych; $\zeta_1 = 0,33$

Porównanie przekrojów katastroficznych na płaszczyźnie parametrów (τ_c , c_{Af}) dla obu obszarów hydrodynamicznych wskazuje na jeszcze jedną prawidłowość. Mianowicie obszar stanów potrójnych rozciąga się dla dużo wyższych wartości stężenia substratu węglowego c_{Af} w obszarze hydrodynamicznym C niż w obszarze

hydrodynamicznym A. Wynika z tego, iż proces biodegradacji można prowadzić z niezerowymi stopniami przereagowania dla niższych czasów przebywania cieczy, czyli większych natężeń przepływu tej fazy. Jest to ważny wniosek technologiczny.

Jak przedstawiono na wykresach z rys. 7.9 oraz rys. 7.17, zmiana geometrii aparatu poprzez powiększenie udziału strefy wznoszenia ma zupełnie odmienny wpływ na strukturę stanów stacjonarnych w każdym z obszarów hydrodynamicznych. W obszarze A, poniżej pewnej wartości ζ_p , obserwujemy istnienie skomplikowanej struktury stanów stacjonarnych, aż do stanów pięciokrotnych, natomiast powyżej tej wartości następuje niewielkie powiększenie obszaru stanów potrójnych w kierunku wyższych wartości c_{Af} wraz ze wzrostem ζ_l . Natomiast w obszarze hydrodynamicznym C wraz ze wzrostem ζ_l , następuje znaczne powiększenie obszaru stanów potrójnych w kierunku wyższych wartości c_{Af} . Wniosek ten ma istotne znaczenie projektowe i technologiczne.

Zwiększenie natężenia przepływu podawanego powietrza powoduje efekt podobny w obu obszarach hydrodynamicznych, tj. zwiększa w niewielkim stopniu obszar stanów potrójnych, przy czym w obszarze hydrodynamicznym C zmiana ta jest większa. Dowodem jest położenie gałęzi $\alpha_1(c_{Af})$ na rys. 7.13.

Można zatem postawić tezę, iż decydujący wpływ na strukturę stanów stacjonarnych w obszarze hydrodynamicznym C mają: stężenie substratu węglowego w strumieniu zasilającym i czas przebywania fazy ciekłej. W odróżnieniu od obszary hydrodynamicznego A, pozostałe parametry, tj. ζ_l i u_{0g} , nie wykazują znaczącego wpływu.

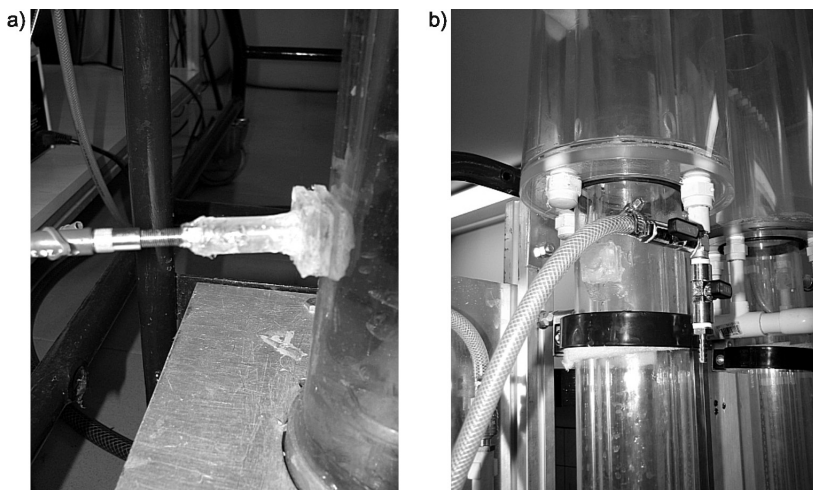
Wnioski technologiczne wynikające z przeprowadzonej tu analizy nieliniowej stanów stacjonarnych zostaną przedstawione w rozdziale 9.

8. BADANIA DOŚWIADCZALNE PROCESU BIODEGRADACJI FENOLU W REAKTORZE AIRLIFT

8.1. OPIS STANOWISKA BADAWCZEGO

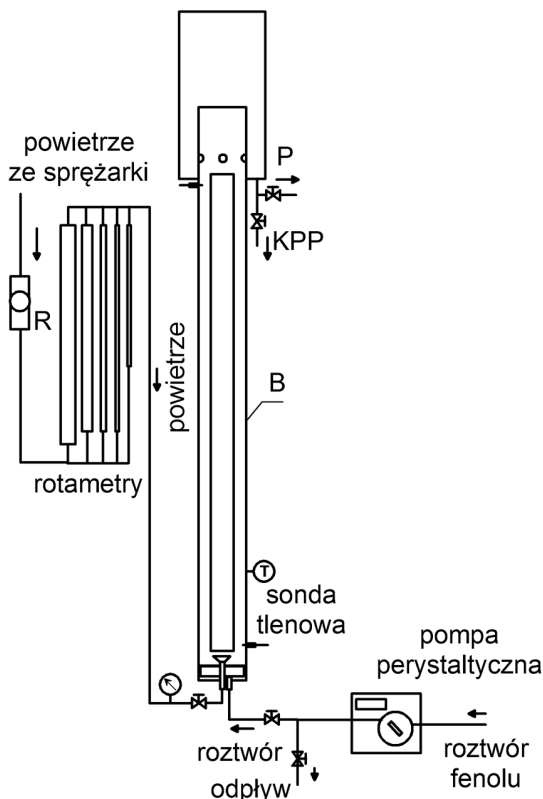
Procesu biodegradacji fenolu prowadzono w jednym z bioreaktorów znajdujących się na stanowisku laboratoryjnym nr 1. Stanowisko opisano w rozdziale 2. Zdjęcia bioreaktora przedstawiono na rys. 2.2, natomiast wymiary poszczególnych elementów zamieszczono w tabeli 2.1.

Zgodnie z argumentacją przedstawioną w rozdziale 3, za modelowy przyjęto proces aerobowej biodegradacji fenolu. W związku z tym bioreaktor zasilano ściekami modelowymi zawierającymi odpowiednią ilość soli mineralnych (tabela 3.3) rozpuszczoną w wodnym roztworze fenolu o różnym stężeniu początkowym. Ścieki, z założonym natężeniem przepływu, doprowadzono do reaktora za pomocą pompy perystaltycznej. Powietrze tłoczono kompresorem poprzez reduktor i węzeł pomiarowy złożony z pięciu równolegle połączonych rotametrów gazowych. W celu przeprowadzenia pomiarów wielkości procesowych zainstalowano stosowne urządzenia i sondy. Pomiarów dokonywano wewnątrz reaktora w wybranych punktach pomiarowych lub na zewnątrz po pobraniu próbki przez króciec poboru próbek.



Fot. 8.1. Elementy bioreaktora związane z akwizycją danych: a) zamocowanie sondy tlenowej, b) króciec poboru próbek

Zdjęcia elementów bioreaktora przedstawiono na fot. 8.1, natomiast schemat stanowiska badawczego na rys. 8.2.



Rys. 8.2. Schemat stanowiska laboratoryjnego reaktora airlift: B – bioreaktor, R – reduktor, P – przelew, KPP – króciec poboru próbek, T – termometr

8.2. ZASTOSOWANE TECHNIKI POMIAROWE

Podczas prowadzenia procesu biodegradacji konieczne było monitorowanie stężeń reagentów. Mierzono stężenie fenolu i tlenu rozpuszczonych w ściekach oraz sprawdzano aktywność mikroorganizmów. Metodyka pomiaru stężeń fenolu i tlenu rozpuszczonych w ściekach opisana została w punkcie 3.1 rozdziału 3. Natomiast liczbę bakterii w środowisku mierzono dwiema metodami.

Pierwsza opierała się na metodzie zaproponowanej w pracy Loh i Wu [56] i polegała na pomiarze absorbancji roztworu dla fali światła o długości 600 nm. Dla tej długości fali bakterie wykazują maksimum absorbancji. Wzrost absorbancji podczas

trwania procesu pozwala wnioskować, iż następuje przyrost liczby bakterii w jednostce objętości.

Drugą metodą określano liczbę bakterii po zakończeniu procesu. Do pomiarów zastosowano klasyczną metodę płytek lanych (metoda Kocha). W tym celu pobierano próbkę o objętości 10 cm^3 i uzupełniano sterylnym roztworem fizjologicznym do objętości 100 cm^3 i dokładnie mieszano. Następnie pobierano 1 cm^3 użyiskanego roztworu, przenoszono go na szalkę Petriego i zalewano agarem. Kolejny 1 cm^3 roztworu rozcieńczano dziesięciokrotnie solą fizjologiczną. Cykl nanoszenia próbki na szalkę i rozcieńczania powtarzano ośmiokrotnie. Następnie szalki przenoszono do cieplarki, gdzie przebywały przez 24 godziny w temperaturze 30°C . Po tym czasie zliczano kolonie bakteryjne na tych szalkach, na których ich liczba mieściła się w zakresie 10–100. Przy założeniu, iż każda kolonia powstała z pojedynczej bakterii i przy znanym rozcieńczeniu, możliwe było określenie liczby bakterii obecnych w próbce pobranej z reaktora.

8.3. ANALIZA DOŚWIADCZALNA BIODEGRADACJI FENOLU

Proces biodegradacji fenolu prowadzono w bioreaktorze airlift o trzech średnicach rur cyrkulacyjnych $d_r = 0,064, 0,054$ i $0,044 \text{ [m]}$. Ścieki modelowe doprowadzano z takim natężeniem przepływu, aby uzyskać jeden z dwóch średnich czasów przebywania cieczy w reaktorze $\tau_c = 4$ lub 10 [h] . Parametry przepływu powietrza dobrano tak, aby uzyskać prędkości przepływu gazu mierzona na pustym przekroju strefy I z zakresu $u_{0g} = 0,001\text{--}0,01 \text{ [m/s]}$. Wartości te dobrano tak, aby sprawdzić, jak przebiega proces biodegradacji dla niskiego natlenienia środowiska reakcji.

Jak opisano w punkcie 8.2, podczas przeprowadzonych doświadczeń dokonywano pomiarów procesowych w celu określenia stężeń fenolu i tlenu rozpuszczonych w cieczy oraz sprawdzenia liczby bakterii. Ponieważ bioreaktor airlift jest aparatem przepływowym, pomiarów stężenia fenolu i liczby bakterii dokonywano na wylocie z aparatu. Stężenie na wylocie z reaktora decyduje o jego zdolności do biodegradacji fenolu, a więc o jakości procesu oczyszczania. Natomiast stężenie tlenu rozpuszczonego mierzono na końcu strefy II reaktora. Biodegradacja fenolu jest procesem aerobowym i właśnie na końcu strefy II panują najgorsze warunki natlenienia środowiska reakcyjnego. Brak dostatecznej ilości tlenu rozpuszczonego w cieczy może spowodować zaburzenie lub zahamowanie procesu biodegradacji.

Procesowi biodegradacji poddawano ścieki modelowe zawierające sole mineralne według w tabeli 3.3 w rozdziale 3, oraz z roztworu fenolu o stężeniu z zakresu $c_{Af} = 0,03\text{--}0,15 \text{ [kg/m}^3\text{]}$.

Biodegradację prowadzono za pomocą szczepu bakterii *Pseudomonas putida*, opisanego w rozdziale 3, w stałej temperaturze $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Metodyka prowadzenia pojedynczego doświadczenia była następująca. Do przeprowadzenia procesu biodegradacji używano świeżych bakterii *Pseudomonas putida*, uzyskanych z hodowli wzorcowej, namnażanych na skosach agarowych co 5 dni. Ścieki modelowe przygotowywano w wodzie destylowanej według przepisu przedstawionego w tabeli 3.3 w punkcie 3.3 tej pracy, w ilości zapewniającej możliwość prowadzenia procesu przez okres 4-5 średnich czasów przebywania cieczy w reaktorze. Jak sprawdzono w odrębnych doświadczeniach, po takim czasie proces przebiegający w reaktorze osiągał stan stacjonarny. Reaktor przed procesem i po jego zakończeniu był dokładnie myty i płukany.

Po napełnieniu reaktora ściekami modelowymi o zadanym stężeniu fenolu i wykonaniu pomiaru początkowego stężenia fenolu przeprowadzano 30-minutowe natlenianie środowiska. Następnie sondę tlenową przyłączano do tlenomierza i dokonywano jego wzorcowania w celu ustalenia maksymalnego początkowego natlenienia. Kolejnym etapem było zaszczepienie reaktora bakteriami spłukanymi z jednego skosu agarowego. Proces prowadzono bez przepływu cieczy przez okres 4 godzin. W czasie przebiegu procesu okresowego następowało przystosowanie się bakterii do środowiska reakcji oraz ich wstępne namnożenie. Natychmiastowe uruchomienie procesu w warunkach przepływu cieczy, przy niskim stężeniu bakterii spowodowałoby ich wymycie. Po zakończeniu fazy namnażania pobierano próbkę i badano stężenie fenolu. Jeżeli było ono niższe od początkowego, czyli bakterie rozpoczęły biodegradować fenol, uruchamiano przepływ cieczy. W innym przypadku proces przerywano. Po uruchomieniu przepływu ścieków modelowych proces prowadzono przez okres 2-3 przyjętych dla danego doświadczenia średnich czasów przebywania cieczy. Po tym czasie, podczas dalszego przebiegu procesu wykonywano co 30 minut pomiar stężenia fenolu, aż do ustalenia się jego wartości na wypływie z reaktora, czyli do osiągnięcia stanu stacjonarnego. Zwykle trwało to od 2 do 4 godzin. Po ustaleniu się wartości stężenia fenolu na wylocie z reaktora na stałym poziomie, pobierano próbkę do określenia końcowej liczby bakterii metodą płytkową. Następnie przerywano proces i dokładnie czyszczono reaktor.

Według przedstawionej powyżej metodologii przeprowadzono 31 doświadczeń. Wyniki tych doświadczeń przedstawiono zbiorczo w tabeli 8.1.

Analizując wyniki doświadczalnej biodegradacji fenolu w reaktorze airlift, można sformułować następujące wnioski.

W zaprojektowanym i zbudowanym reaktorze airlift można skutecznie przeprowadzić proces biodegradacji fenolu. Zaproponowana metoda wyznaczania stężenia fenolu i stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy sprawdziła się w praktyce. Prowadzenie procesu było stosunkowo łatwe, wymagało jednak dokładnego zachowania ustalonego wcześniej toku czynności.

Tabela 8.1

Wyniki procesowe biodegradacji fenolu w reaktorze airlift

Lp.	d_l [m]	τ_c [h]	u_{0g} [m/s]	c_{Af} [kg/m ³]	c_{Al} [kg/m ³]	c_m [%]·100
1	0,044	4	0,001	0,107	0,0145	0,68
2	0,044	4	0,001	0,107	0,0143	0,61
3	0,044	4	0,001	0,107	0,0152	0,61
4	0,044	4	0,001	0,107	0,0185	0,68
5	0,044	4	0,0025	0,09	0,0161	0,61
6	0,044	4	0,001	0,09	0,0163	0,74
7	0,044	4	0,001	0,09	0,0167	0,64
8	0,044	4	0,001	0,09	0,0179	0,59
9	0,044	4	0,005	0,06	0,0160	0,90
10	0,044	10	0,0025	0,06	0,0113	0,88
11	0,044	10	0,005	0,06	0,0058	0,81
12	0,044	10	0,005	0,06	0,0037	0,95
13	0,044	10	0,001	0,03	0,0039	0,97
14	0,044	10	0,001	0,18	0,0032	0,51
15	0,054	4	0,001	0,09	0,0647	0,01
16	0,054	4	0,001	0,107	0,0795	0,01
17	0,054	4	0,001	0,107	0,0779	0,01
18	0,054	4	0,002	0,09	0,0415	0,01
19	0,054	4	0,002	0,107	0,0633	0,03
20	0,064	4	0,001	0,09	0,0062	0,01
21	0,064	4	0,001	0,09	0,0523	0,01
22	0,064	4	0,003	0,09	0,0146	0,44
23	0,064	4	0,001	0,107	0,0095	0,01
24	0,064	4	0,001	0,107	0,0916	0,01
25	0,064	4	0,003	0,107	0,0322	0,33
26	0,064	4	0,003	0,107	0,0076	0,40
27	0,064	10	0,001	0,03	0,0093	0,99
28	0,064	10	0,001	0,03	9,00E-05	0,75
29	0,064	10	0,001	0,06	0,0024	0,86
30	0,064	10	0,001	0,06	0,0027	0,48
31	0,064	10	0,07	0,06	0,0035	1,00

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zostały użyte do weryfikacji wyników otrzymanych na drodze teoretycznej. Zagadnienie to omówiono w rozdziale 9.

9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

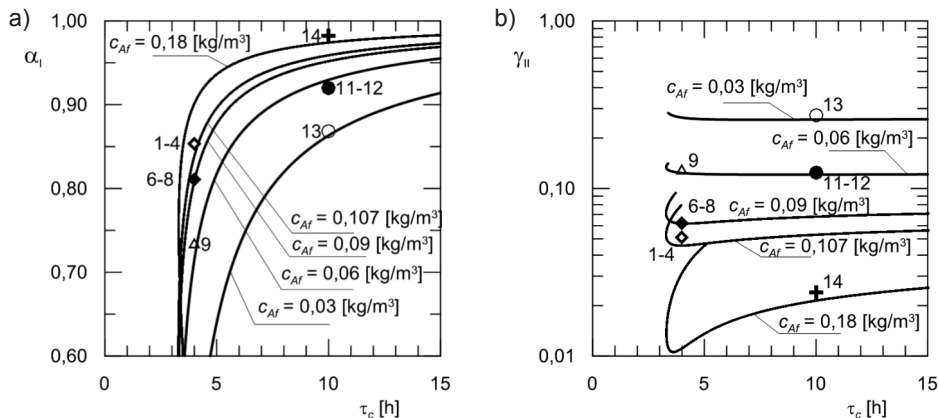
9.1. PORÓWNANIE WYNIKÓW DOSWIADCZALNYCH Z WYNIKAMI SYMULACJI KOMPUTEROWYCH

Jak wspomniano, celem pracy była analiza właściwości nieliniowych bioreaktora airlift. Podstawowym narzędziami do realizacji tego celu była analiza teoretyczna i wykonane eksperymenty. Pomiary laboratoryjne miały na celu weryfikację modelu hydrodynamicznego i modelu kinetycznego. Ponadto wykonano dodatkowe pomiary – dla wybranych warunków pracy bioreaktora – aby sprawdzić, czy wartości stopnia przemiany substratu węglowego (fenolu) i stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy leżą na gałęziach stanów stacjonarnych uzyskanych na drodze rachunkowej. Badania te wykonano na instalacji doświadczalnej opisanej w rozdziale 2.

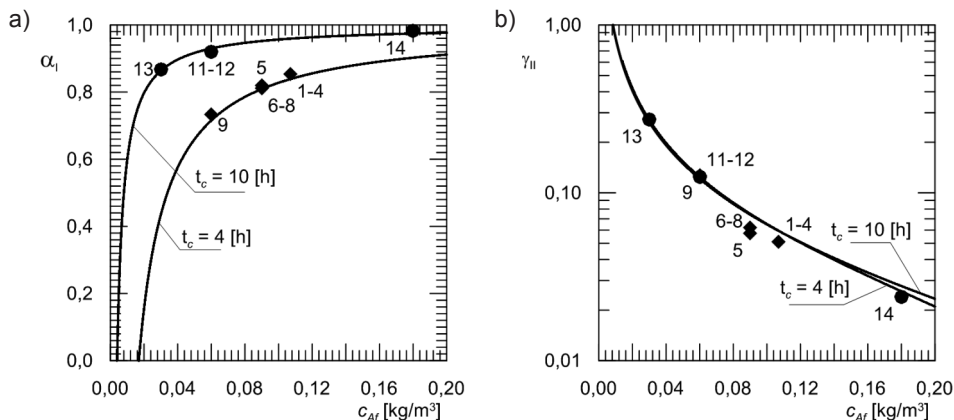
Porównania wyników doświadczeń laboratoryjnych z wynikami uzyskanymi za pomocą symulacji komputerowych dokonano, zestawiając je na wspólnych wykresach. Do obliczeń symulacyjnych przyjęto dwusubstratową kinetykę biodegradacji fenolu. Zastosowano model z przepływem dyspersyjnym. Ponieważ doświadczenia były prowadzone tak, aby uzyskać stabilny stan stacjonarny, na wykresach porównawczych zamieszczono stosowne fragmenty gałęzi stanów stacjonarnych. Wyniki eksperymentów dla wybranych warunków pracy aparatu zaznaczono symbolami punktowymi. Porównywano stopień przemiany fenolu na wypływie ze strefy I oraz stężenie bezwymiarowe tlenu na wypływie ze strefy II. Reprezentatywne wyniki takiego porównania przedstawiono na rysunkach 9.1–9.9. Punkty zamieszczone na wykresach ilustrują wielkości uśrednione pochodzące z kilku pomiarów.

Analizując przedstawione wykresy, można stwierdzić, iż wyniki doświadczalne dobrze pokrywają się z wynikami obliczeń symulacyjnych. Co więcej, pomiary wykazały również wystąpienie zjawiska niedotlenienia fazy ciekłej dla niskich wartości prędkości pozornej gazu.

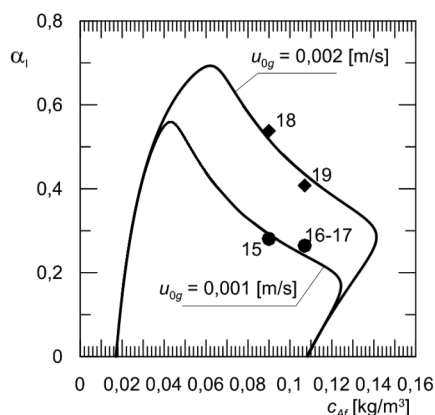
Średnia różnica między wartościami teoretycznymi i eksperymentalnymi wyznaczona dla stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I wynosi mniej niż 10%, natomiast dla bezwymiarowego stężenia tlenu średnia różnica wynosi mniej niż 5%.



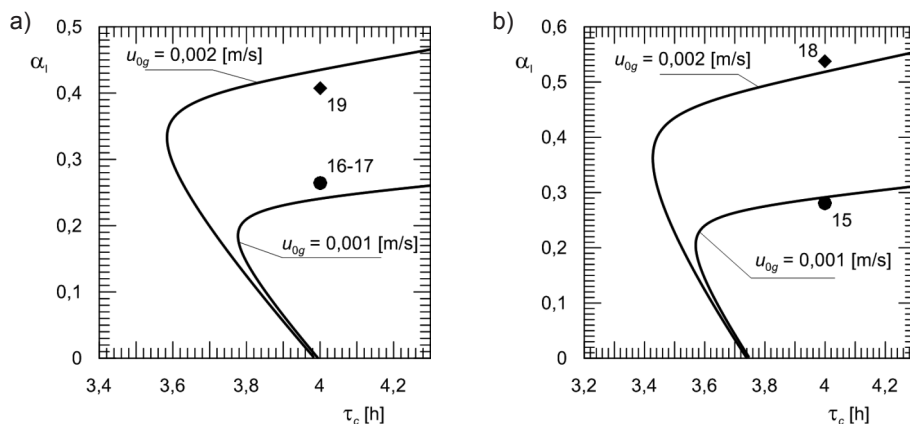
Rys. 9.1. Porównanie wyników doświadczalnych biodegradacji fenolu w reaktorze airlift z wynikami symulacji komputerowych. Gałęzie stanów stacjonarnych (a) stopnia przemiany fenolu na wypływie ze strefy I, (b) bezwymiarowego stężenia tlenu w cieczy na wypływie ze strefy II w zależności od czasu przebywania cieczy dla kilku wartości stężenia fenolu w strumieniu zasilającym; $\zeta_I = 0,33$. Symbole oznaczają porównywane serie pomiarowe z tabeli 8.1 o opisanych numerach



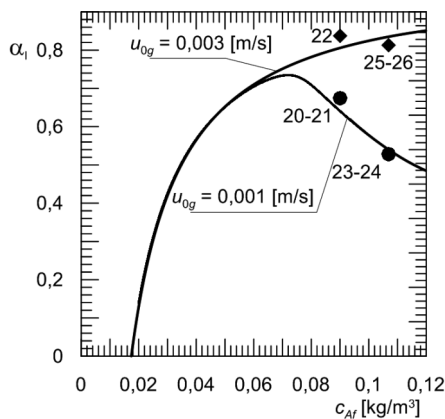
Rys. 9.2. Porównanie wyników doświadczalnych biodegradacji fenolu w reaktorze airlift z wynikami symulacji komputerowych. Gałęzie stanów stacjonarnych (a) stopnia przemiany fenolu na wypływie ze strefy I, (b) bezwymiarowego stężenia tlenu w cieczy na wypływie ze strefy II w zależności od stężenia fenolu w strumieniu zasilającym dla dwóch wartości czasu przebywania cieczy; $\zeta_I = 0,33$. Symbole oznaczają porównywane serie pomiarowe z tabeli 8.1 o opisanych numerach, odpowiednio: \blacklozenge dla $\tau_c = 4$ [h] i \bullet dla $\tau_c = 10$ [h]



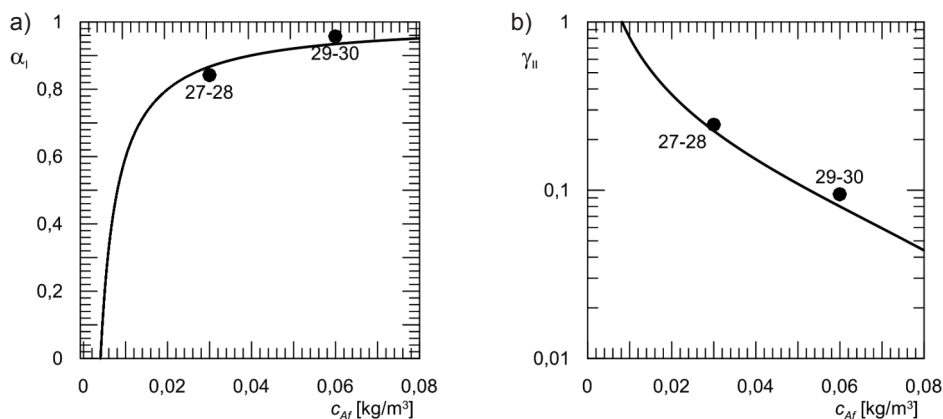
Rys. 9.3. Porównanie wyników doświadczalnych biodegradacji fenolu w reaktorze airlift z wynikami symulacji komputerowych. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany fenolu na wypływie ze strefy I w zależności od stężenia fenolu w strumieniu zasilającym dla dwóch wartości pozornej prędkości powietrza; $\zeta_1 = 0,51$, $\tau_c = 4$ [h]. Symbole oznaczają porównywane serie pomiarowe z tabeli 8.1 o opisanych numerach, odpowiednio: • dla $u_{0g} = 0,001$ [m/s] i ◆ dla $u_{0g} = 0,002$ [m/s]



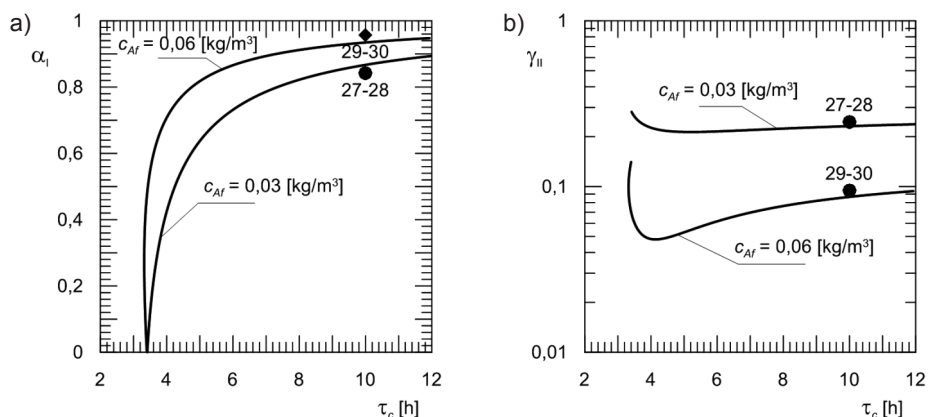
Rys. 9.4. Porównanie wyników doświadczalnych biodegradacji fenolu w reaktorze airlift z wynikami symulacji komputerowych. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany fenolu na wypływie ze strefy I w zależności od czasu przebywania cieczy w reaktorze dla dwóch wartości pozornej prędkości powietrza; (a) $c_{Af} = 0,107$ [kg/m³] i (b) $c_{Af} = 0,09$ [kg/m³], $\zeta_1 = 0,51$, Symbole oznaczają porównywane serie pomiarowe z tabeli 8.1 o opisanych numerach, odpowiednio: • dla $u_{0g} = 0,001$ [m/s] i ◆ dla $u_{0g} = 0,002$ [m/s]



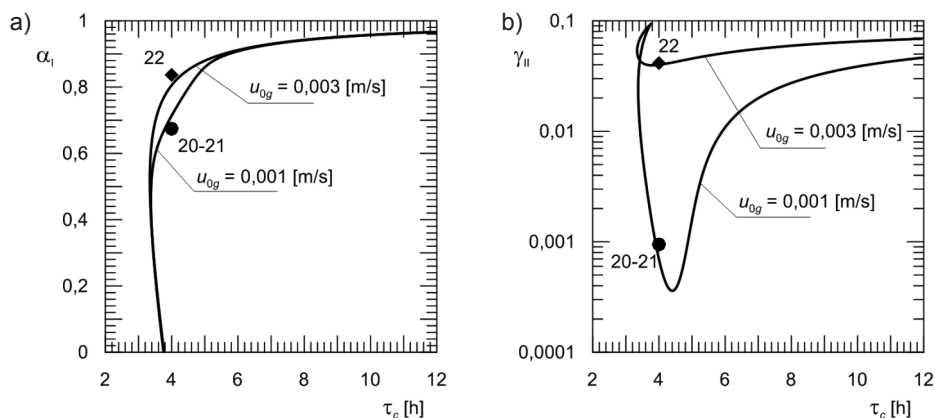
Rys. 9.5. Porównanie wyników doświadczalnych biodegradacji fenolu w reaktorze airlift z wynikami symulacji komputerowych. Gałęzie stanów stacjonarnych stopnia przemiany fenolu na wypływie ze strefy I w zależności od stężenia fenolu w strumieniu zasilającym dla dwóch wartości pozornej prędkości powietrza; $\zeta_I = 0,73$, $\tau_c = 4$ [h]. Symbole oznaczają porównywane serie pomiarowe z tabeli 8.1 o opisanych numerach, odpowiednio: • dla $u_{0g} = 0,001$ [m/s] i ♦ dla $u_{0g} = 0,003$ [m/s]



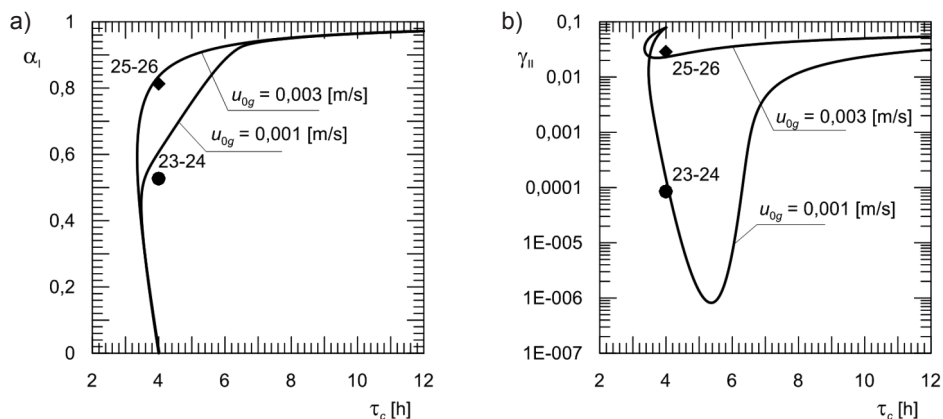
Rys. 9.6. Porównanie wyników doświadczalnych biodegradacji fenolu w reaktorze airlift z wynikami symulacji komputerowych. Gałęzie stanów stacjonarnych (a) stopnia przemiany fenolu na wypływie ze strefy I, (b) bezwymiarowego stężenia tlenu w cieczy na wypływie ze strefy II w zależności od stężenia fenolu w strumieniu zasilającym; $\zeta_I = 0,73$, $\tau_c = 10$ [h], $u_{0g} = 0,001$ [m/s]. Symbole oznaczają porównywane serie pomiarowe z tabeli 8.1 o opisanych numerach



Rys. 9.7. Porównanie wyników doświadczalnych biodegradacji fenolu w reaktorze airlift z wynikami symulacji komputerowych. Gałęzie stanów stacjonarnych (a) stopnia przemiany fenolu na wypływie ze strefy I, (b) bezwymiarowego stężenia tlenu w cieczy na wypływie ze strefy II w zależności od czasu przebywania cieczy dla dwóch wartości stężenia fenolu w strumieniu zasilającym; $\zeta_I = 0,73$. Symbole oznaczają porównywane serie pomiarowe z tabeli 8.1 o opisanych numerach, odpowiednio: • dla $c_{Af} = 0,03$ [kg/m³] i ♦ dla $c_{Af} = 0,06$ [kg/m³]



Rys. 9.8. Porównanie wyników doświadczalnych biodegradacji fenolu w reaktorze airlift z wynikami symulacji komputerowych. Gałęzie stanów stacjonarnych (a) stopnia przemiany fenolu na wypływie ze strefy I, (b) bezwymiarowego stężenia tlenu w cieczy na wypływie ze strefy II w zależności od czasu przebywania cieczy dla dwóch wartości pozornej prędkości powietrza; $\zeta_I = 0,73$, $c_{Af} = 0,09$ [kg/m³]. Symbole oznaczają porównywane serie pomiarowe z tabeli 8.1 o opisanych numerach, odpowiednio: • dla $u_{0g} = 0,001$ [m/s] i ♦ dla $u_{0g} = 0,003$ [m/s]



Rys. 9.9. Porównanie wyników doświadczalnych biodegradacji fenolu w reaktorze airlift z wynikami symulacji komputerowych. Gałęzie stanów stacjonarnych (a) stopnia przemiany fenolu na wypływie ze strefy I, (b) bezwymiarowego stężenia tlenu w cieczy na wypływie ze strefy II w zależności od czasu przebywania cieczy dla procesowych wartości pozornej prędkości powietrza; $\zeta_I = 0,73$, $c_{Af} = 0,107$ [kg/m³]. Symbole oznaczają porównywane serie pomiarowe z tabeli 8.1 o opisanych numerach, odpowiednio: • dla $u_{0g} = 0,001$ [m/s] i ♦ dla $u_{0g} = 0,003$ [m/s]

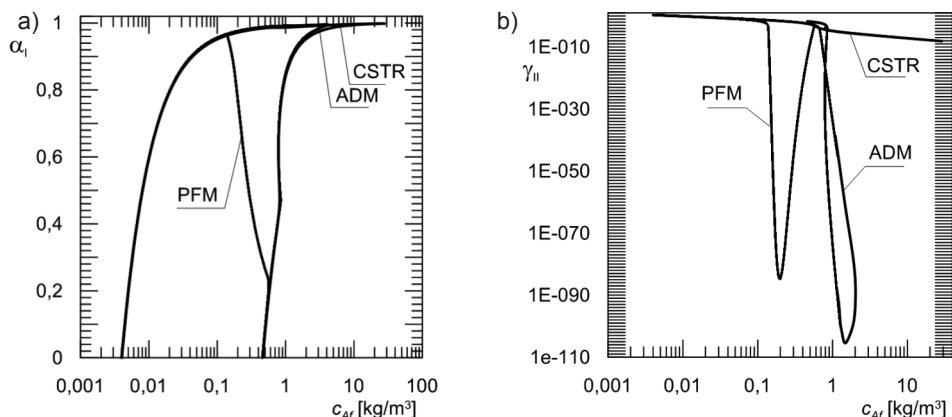
Wybór warunków pracy, którym odpowiadają punkty na rys. 9.1–9.9, był dowolny. Jedynym kryterium było to, aby warunki te odpowiadały górnym stanom stacjonarnym. Ponieważ zgodność tak przeprowadzonych eksperymentów z wynikami teoretycznymi jest zadowalająca, na tej podstawie wysunięto hipotezę, iż zaproponowany model matematyczny dobrze odzwierciedla rzeczywisty proces mikrobiologiczny.

9.2. WPŁYW TYPU MODELU MATEMATYCZNEGO NA WYNIKI OBLICZEŃ SYMULACYJNYCH

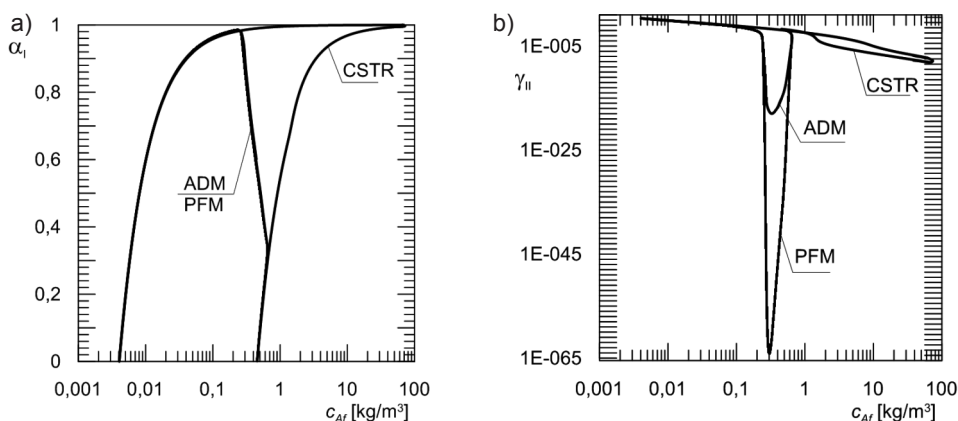
Kolejnym podsumowaniem przeprowadzonych badań jest porównanie wpływu typu modelu matematycznego zastosowanego do przeprowadzenia symulacji komputerowych na uzyskiwane wyniki obliczeń. Zbiór zaproponowanych modeli matematycznych, za pomocą których można przeprowadzić symulacje komputerowe badanego bioreaktora airlift, przedstawiono w rozdziale 4.

Wyniki porównania modeli matematycznych z zastosowaniem kinetyki jedno-substratowej zamieszczono w pracach [31, 32]. Poniżej dokonano takiego porównania dla modeli, w których zastosowano kinetykę dwusubstratową. Porównanie graficzne przeprowadzono, wyznaczając gałęzie stanów stacjonarnych dla trzech typów modeli matematycznych, tj. modelu z przepływem dyspersyjnym faz – ADM,

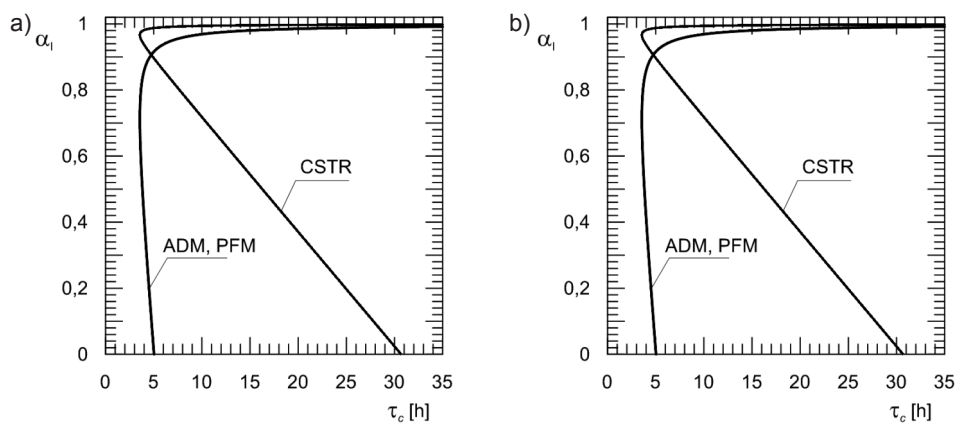
modelu z przepływem tłokowym faz – PFM oraz modelu z idealnym mieszaniem cieczy i przepływem tłokowym gazu – CSTR. Wyniki porównań przedstawiono na rysunkach 9.10–9.12.



Rys. 9.10. Porównanie wyników symulacji komputerowych reaktora airlift dla trzech typów modeli matematycznych opisujących obszar hydrodynamiczny A. Gałęzie stanów stacjonarnych (a) stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I, (b) bezwymiarowego stężenia tlenu w cieczy na wypływie ze strefy II w zależności od stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym; $\zeta_1 = 0,33$, $\tau_c = 10$ [h]



Rys. 9.11. Porównanie wyników symulacji komputerowych reaktora airlift dla trzech typów modeli matematycznych opisujących obszar hydrodynamiczny A. Gałęzie stanów stacjonarnych (a) stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I, (b) bezwymiarowego stężenia tlenu w cieczy na wypływie ze strefy II w zależności od stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym; $\zeta_1 = 0,73$, $\tau_c = 10$ [h]

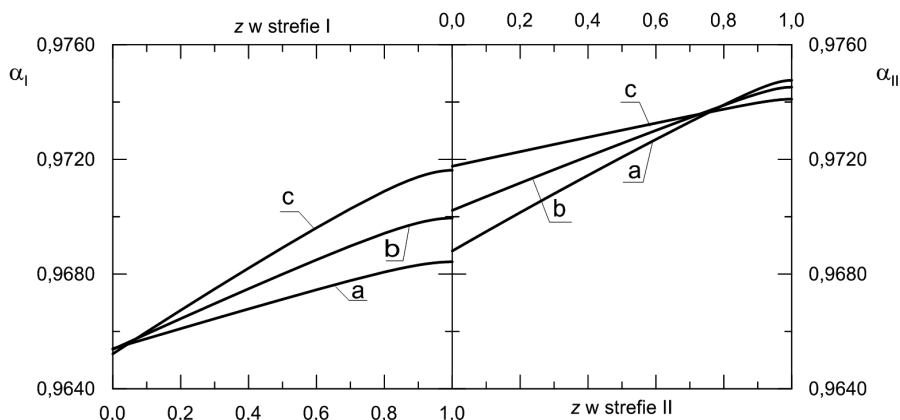


Rys. 9.12. Porównanie wyników symulacji komputerowych reaktora airlift dla trzech typów modeli matematycznych opisujących obszar hydrodynamiczny C. Gałęzie stanów stacjonarnych (a) stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy I, (b) bezwymiarowego stężenia tlenu w cieczy na wypływie ze strefy II w zależności od czasu przebywania cieczy; $\zeta_I = 0,33$, $c_{Af} = 0,15$ [kg/m³]

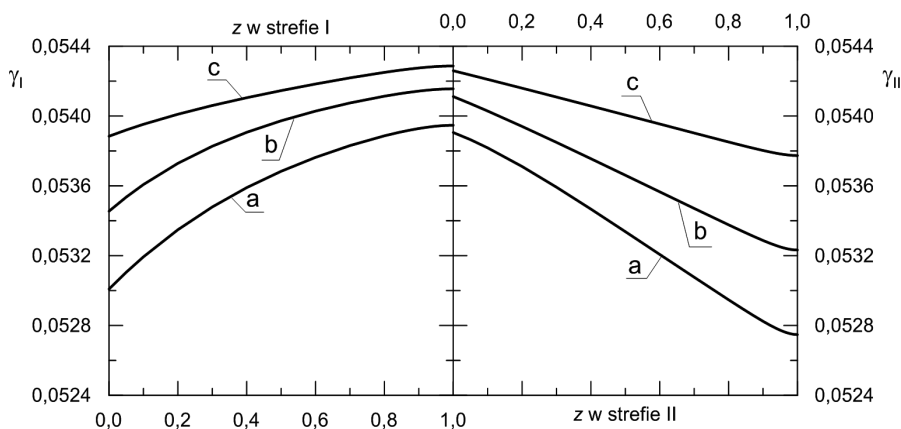
Analizując przedstawione wyniki, można stwierdzić, iż w obszarze hydrodynamicznym A (rys. 9.10 i 9.11), dla niskich wartości współczynnika podziału objętości ζ_I , istnieje podobieństwo jakościowe pomiędzy gałęziami stanów stacjonarnych $\alpha_I(\tau_c)$ uzyskanych dla modeli przepływu ADM i CSTR, natomiast w zakresie wysokich wartości tego parametru obserwujemy pokrywanie się gałęzi dla modeli ADM i PFM. Mogłoby z tego wynikać, iż istnieje podobieństwo pomiędzy pewnymi typami modeli w odpowiednich zakresach ζ_I . Wnioskowi temu przeczy jednak analiza gałęzi stanów stacjonarnych $\gamma_{II}(\tau_c)$. Jak można zaobserwować na przedstawionych wykresach, zarówno dla niskich, jak i dla wysokich wartości ζ_I , dla każdego z typów modeli matematycznych, gałęzie $\gamma_{II}(\tau_c)$ odnoszące się do stężenia tlenu mają zróżnicowane położenia i kształty. Wynikają z tego dwa ważne wnioski praktyczne. Po pierwsze, w obszarze hydrodynamicznym A nie można zastosować do symulacji numerycznej prostszych w aplikacji typów modeli matematycznych, i po drugie, nie można wnosić o podobieństwie modeli matematycznych z obserwacji kształtów gałęzi stanów stacjonarnych stopnia przemiany substratu węglowego.

Analiza przykładowych wykresów wykonanych dla obszaru hydrodynamicznego C (rys. 9.12) wskazuje, iż gałęzie stanów stacjonarnych uzyskane dla dyspersyjnego i tłokowego przepływu faz pokrywają się, natomiast gałęzie dla idealnego mieszania fazy ciekłej znacznie od nich odbiegają zarówno jakościowo, jak i ilościowo. Podobne wyniki otrzymano dla całego przebadanego zakresu wartości ζ_I .

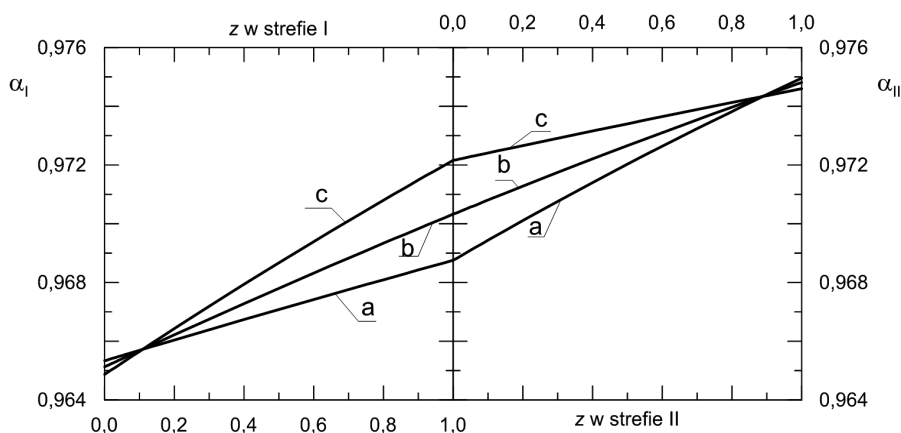
Kolejne porównanie dotyczy profili stężeń reagentów uzyskanych dla tłokowego i dyspersyjnego przepływu faz. Porównanie to przeprowadzono dla obszaru hydrodynamicznego C i zostało przedstawione na rysunkach 9.13–9.16.



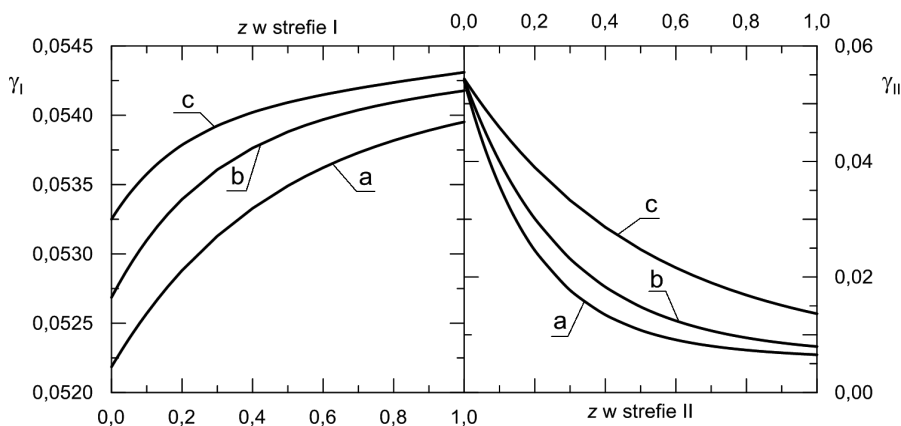
Rys. 9.13. Porównanie rozkładów stopnia przemiany substratu węglowego α otrzymanych dla modelu opisanego przepływem dyspersyjnym w fazie ciekłej i gazowej w strefie I i II dla reaktora airlift pracującego w obszarze hydrodynamicznym C dla różnych współczynników podziału objętości $\zeta_l = 0,33$ (a), $0,51$ (b) i $0,73$ (c); $c_{Af} = 0,2$ [kg/m³], $\tau_c = 10$ [h], $\tau_g = 0,013$ [h]



Rys. 9.14. Porównanie rozkładów bezwymiarowego stężenia tlenu rozpuszczonego γ otrzymanych dla modelu opisanego przepływem dyspersyjnym w fazie ciekłej i gazowej w strefie I i II dla reaktora airlift pracującego w obszarze hydrodynamicznym C dla różnych współczynników podziału objętości $\zeta_l = 0,33$ (a), $0,51$ (b) i $0,73$ (c); $c_{Af} = 0,2$ [kg/m³], $\tau_c = 10$ [h], $\tau_g = 0,013$ [h]



Rys. 9.15. Porównanie rozkładów stopnia przemiany substratu węglowego α otrzymanych dla modelu opisanego przepływem tłokowym w fazie ciekłej i gazowej w strefie I i II dla reaktora airlift pracującego w obszarze hydrodynamicznym C dla różnych współczynników podziału objętości $\zeta_I = 0,33$ (a), $0,51$ (b) i $0,73$ (c); $c_{Af} = 0,2$ [kg/m³], $\tau_c = 10$ [h], $\tau_g = 0,013$ [h]



Rys. 9.16. Porównanie rozkładów bezwymiarowego stężenia tlenu rozpuszczonego γ otrzymanych dla modelu opisanego przepływem tłokowym w fazie ciekłej i gazowej w strefie I i II dla reaktora airlift pracującego w obszarze hydrodynamicznym C dla różnych współczynników podziału objętości $\zeta_I = 0,73$ (a), $0,51$ (b) i $0,33$ (c); $c_{Af} = 0,2$ [kg/m³], $\tau_c = 10$ [h], $\tau_g = 0,013$ [h]

Analiza rozkładów wybranych zmiennych stanu, tj. $\alpha_I(z)$ i $\gamma_{II}(z)$, wskazuje na ich podobieństwo. Jedyną różnicę ilościową obserwuje się pomiędzy rozkładami stężeń tlenu w strefie opadania (rys. 9.14 i 9.16). Użycie modelu tłokowego daje bardziej strome profile stężeń $\gamma_{II}(z)$.

Można zatem wysnuć następujący wniosek: stosowanie modelu idealnego mieszania fazy ciekłej dla reaktora airlift jest nieuzasadnione (rys. 9.10–9.12). Wniosek ten jest o tyle ważny, że w aparacie tym uzyskiwane są bardzo duże współczynniki recyrkulacji, co mogłoby wskazywać na możliwość traktowania takiego reaktora jako obiektu o zmiennych skupionych. Konsekwencją wysokich wartości współczynnika recyklu jest tylko spłaszczenie się profili stężeń w reaktorze.

9.3. WPŁYW TYPU KINETYKI PROCESU MIKROBIOLOGICZNEGO NA CHARAKTERYSTYKĘ STACJONARNĄ BIOREAKTORA

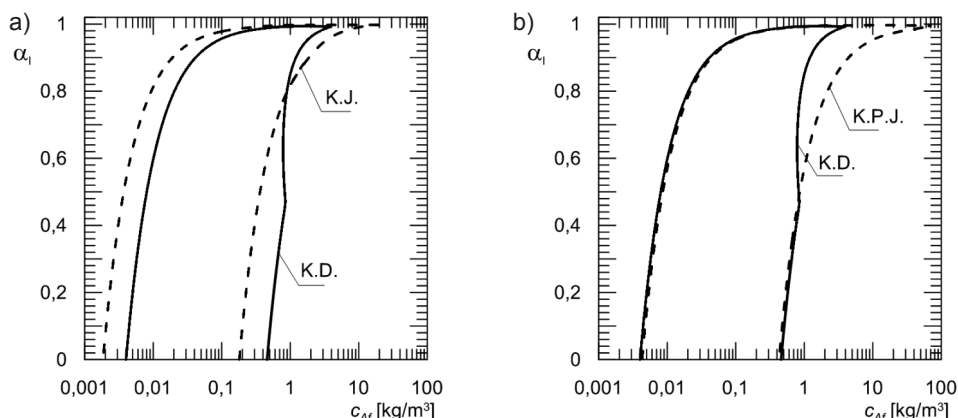
Kolejne podsumowanie dotyczy analizy wpływu typu kinetyki procesu mikrobiologicznego na wyniki obliczeń symulacyjnych. W rozdziale 3 zostały przytoczone równania kinetyczne opisujące proces biodegradacji fenolu. Są wśród nich tzw. kinetyki jednosubstratowe, według których szybkość procesu zależy jedynie od stężenia fenolu, oraz kinetyki dwusubstratowe, czyli takie, według których na szybkość procesu poza stężeniem fenolu ma również wpływ stężenie tlenu rozpuszczonego w cieczy. W wielu publikacjach (tabela 4.1) autorzy do opisu procesu używają kinetyk jednosubstratowych. Zastosowanie takich równań upraszcza formułowane modele matematyczne. Zagadnienie to zostało opisane w rozdziale 4.

Postanowiono sprawdzić, jak typ kinetyki procesu mikrobiologicznego wpływa na położenie gałęzi stanów stacjonarnych. Obliczenia przeprowadzono dla modeli z przepływem dyspersyjnym faz dla obszaru hydrodynamicznego A. Jako kinetyki dwusubstratowej użyto modelu i stałych kinetycznych zaproponowanych w pracy [82] (poz. 1 z tabeli 3.2), natomiast jako kinetykę jednosubstratową zastosowano model i stałe kinetyczne zaproponowane w pracy [70] (poz. 1, tabela 3.1). Wynik tego porównania zamieszczono na rys. 9.17a.

Zamieszczone porównanie wykazuje, iż zastosowanie kinetyki dwusubstratowej ujawnia bogatszą strukturę stanów stacjonarnych bioreaktora. Pojawiają się wtedy pięciokrotne stany stacjonarne, a punkty bifurkacji statycznych oraz punkty zwrotne mają inne położenie. Wynika z tego, iż obszary o ustalonej krotności stanów stacjonarnych, dla obu analizowanych kinetyk, są inaczej usytuowane. Należy wszakże zauważyć, iż w zakresie niskich stężeń substratu węglowego, jakościowe przebiegi gałęzi stanów stacjonarnych są podobne.

Dokonano również innego porównania z użyciem jednej kinetyki dwusubstratowej (poz. 1 z tabeli 3.2). Obliczenia wykonano w dwóch wariantach: pierwszym – dla pełnej kinetyki dwusubstratowej oraz drugim – dla tzw. kinetyki pseudo-jednosubstratowej, czyli takiej, dla której przyjęto stałą wartość stężenia tlenu rozpusz-

czonego w cieczy, równą stężeniu równowagowemu w temperaturze procesu. Wynik tego porównania zamieszczono na rys. 9.17b. Jak można zauważyć, gałęzie stanów stacjonarnych dla niskich stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym pokrywają się. Różnice w kształcie tych gałęzi ujawniają się dopiero dla wyższych stężeń fenolu i wykazują istnienie pięciokrotnych stanów stacjonarnych.



Rys. 9.17. Porównanie gałęzi stanów stacjonarnych stopnia przemiany fenolu w zależności od stężenia fenolu w strumieniu zasilającym dla dwóch rodzajów kinetyk biodegradacji fenolu. a) K.J. – kinetyka jednosubstratowa (poz. 1, tabela 3.1), K.D. – kinetyka dwusubstratowa (poz. 1, tabela 3.2); b) K.P.J. – kinetyka pseudo-jednosubstratowa (poz. 1, tabela 3.2), K.D. – kinetyka dwusubstratowa (poz. 1, tabela 3.2); $\zeta_1 = 0,33$, $\tau_c = 10$ [h]

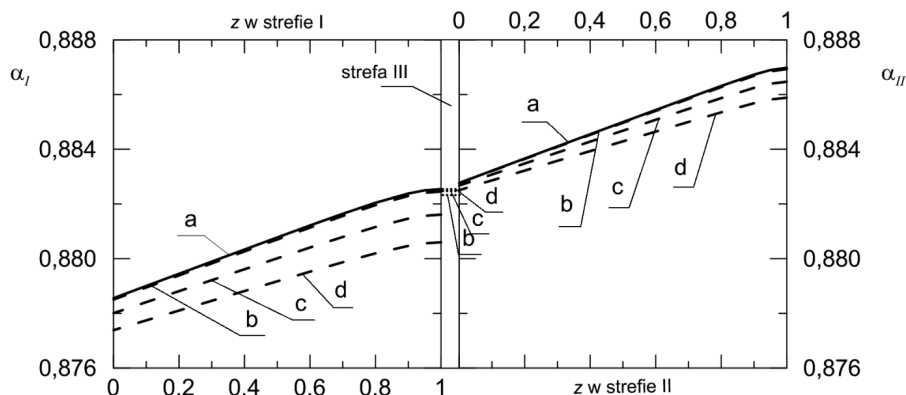
Na podstawie obydwóch doświadczeń numerycznych można wysnuć wniosek, iż stężenie tlenu rozpuszczonego w cieczy ma istotny wpływ na charakterystykę stacjonarną reaktora. Szybkość zużywania tlenu związana jest ze stężeniem substratu węglowego. W zakresie niskich stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym zapotrzebowanie na tlen jest niskie. Wtedy stężenie tlenu rozpuszczonego jest bliskie całkowitemu nasyceniu i gałęzie stanów stacjonarnych uzyskane z użyciem wspomnianych modeli kinetycznych są jakościowo podobne lub się pokrywają. Natomiast, gdy stężenie substratu węglowego rośnie, rośnie także zapotrzebowanie na tlen i jego stężenie w fazie ciekłej jest niskie (por. wyniki rys. 7.1). Zjawisko to ujawnia się tylko, gdy obliczenia symulacyjne prowadzone są z zastosowaniem kinetyki dwusubstratowej. Należy zatem stwierdzić, iż zastosowanie kinetyki jednosubstratowej, nawet za cenę uproszczenia obliczeń, nie zawsze jest prawidłowe. Charakterystyczną cechą reaktora airlift, w którym przebiega proces aerobowy, wynikającą z geometrii jego konstrukcji jest obecność strefy opadania, w której występuje obniżona zawartość tlenu rozpuszczonego. Jedynie zastosowanie modeli matematycznych z kinetyką dwusubstratową w obliczeniach symulacyj-

nych umożliwia ujawnienie tego zjawiska, a co za tym idzie: wyznaczenie charakterystyki stacjonarnej bardziej zbliżonej do rzeczywistej.

9.4. ANALIZA UDZIAŁU STREFY ODGAZOWANIA

Jednym z aspektów modelowania reaktora airlift jest opcjonalne uwzględnienie strefy odgazowania oraz ocena jej wpływu na uzyskiwane wyniki symulacji komputerowych. Modele, w których uwzględniono obecność strefy odgazowania, przedstawiono w rozdziale 4. W rozdziale 7 przedstawiono wyniki symulacji komputerowych, które zostały wykonane przy założeniu braku strefy odgazowania. Postępowanie takie jest najczęściej spotykanym podejściem podczas formułowania modeli matematycznych reaktora airlift. W celu weryfikacji tego założenia przeprowadzono obliczenia sprawdzające jego zasadność.

Porównano rozkłady stopnia przemiany substratu węglowego uzyskane dla trzech wartości objętości strefy odgazowania z rozkładami odpowiadającymi brakowi tej strefy. Wyniki przedstawiono na rys. 9.18. Można zaobserwować, iż obecność strefy III zmniejsza stopień przemiany substratu węglowego na wypływie ze stref I i II. Jednak w przypadku obecności strefy odgazowania wartością decydującą o zdolności produkcyjnej bioreaktora jest stopień przemiany substratu węglowego na wypływie z tej strefy. Na rysunku 9.18 liniami kropkowanymi zaznaczono wartości stopnia przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy III.



Rys. 9.18. Porównanie wyników obliczeń dla modelu: a) bez strefy odgazowania — z wynikami uzyskanymi z zastosowaniem modelu ze strefą odgazowania --- dla różnych udziałów objętościowych tej strefy: b) $\zeta_{III} = 0,01$, c) $\zeta_{III} = 0,1$, d) $\zeta_{III} = 0,2$. Linia kropkowaną oznaczono stopnie przemiany substratu węglowego na wypływie ze strefy III. Obliczenia dla modelu z przepływem dyspersyjnym w obszarze hydrodynamicznym C; $\tau_c = 15$ [h], $c_{Af} = 0,1$ [kg/m³], $\zeta_I = 0,73$ [m]

Jak można zauważyć, zwiększenie udziału objętości strefy III przy stałym udziale objętości strefy I praktycznie nie wpływa na zdolność produkcyjną reaktora. W strefie III następuje bowiem dodatkowa biodegradacja substratu węglowego praktycznie do wartości uzyskiwanych za pomocą modeli bez strefy odgazowania. Wobec tego założenie o małym wpływie obecności strefy odgazowania na wartości stopnia przemiany substratu węglowego jest prawidłowe. Możliwe jest zatem stosowanie modeli nieuwzględniających strefy III. Obecność tej strefy ma wobec tego znaczenie wyłącznie konstrukcyjne, związane z ewentualnym pełnym odgazowaniem, jeżeli reaktor ma pracować w obszarze hydrodynamicznym A.

9.5. ANALIZA ZJAWISK NIEDOTLENIENIA

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach monografii, użycie kinetyki dwu-substratowej umożliwia wykrycie zjawiska niedotlenienia środowiska danego procesu mikrobiologicznego. Zjawisko to ma niekorzystny wpływ na procesy aerobowe i w granicznym przypadku może spowodować ich zahamowanie. Graniczną wartością stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy, poniżej której środowisko uznawane jest za anoksyczne, jest wartość $c_T^c = 5 \cdot 10^{-4}$ [kg/m³] [88]. Na wielu wykresach gałęzi stanów stacjonarnych przedstawionych w rozdziałach 7 i 9 można zaobserwować, iż obliczone wartości stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy umiejscawiają się poniżej tej granicznej wartości. Analizę wpływu warunków napowietrzania na pracę bioreaktora airlift przedstawiono w publikacji [36].

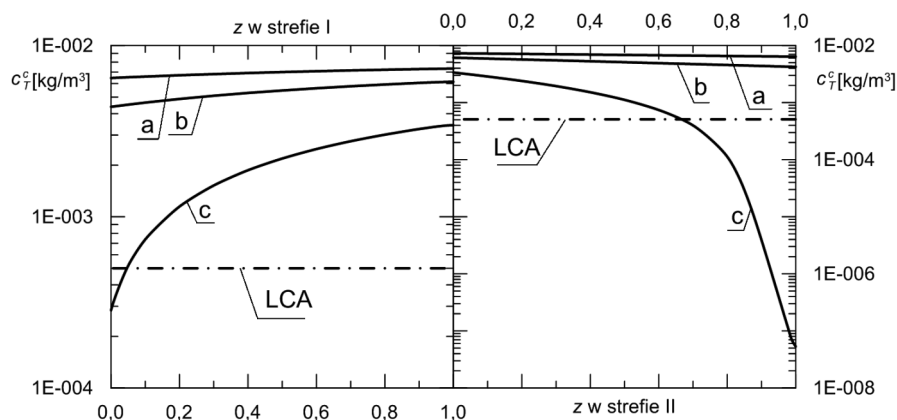
Analizując zjawisko niedotlenienia, należy prześledzić wpływ kilku parametrów. Jako pierwsze przeanalizowane zostaną parametry procesowe, takie jak: stężenie fenolu w strumieniu zasilającym, czas przebywania cieczy czy też natężenie przepływu powietrza podawanego do reaktora.

Zamieszczone w poprzednich rozdziałach wyniki dowodzą, iż zjawisku niedotlenienia sprzyjają wysokie wartości stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym. Wykazano, że dla każdej wartości stężenia substratu węglowego c_{Af} istnieje wartość czasu przebywania cieczy τ_c , dla której obserwuje się minimum stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy. Głębokość tego minimum zależy od stężenia substratu węglowego i natężenia przepływu podawanego powietrza.

Natężenie przepływu dostarczanego powietrza jest ważnym parametrem procesowym. Ma ono decydujący wpływ na hydrodynamikę reaktora. Wykazano, że zjawisko niedotlenienia związane jest głównie z obszarem hydrodynamicznym A, zwłaszcza przy zbyt małym natężeniu podawanego powietrza. W obszarze hydrodynamicznym C, dla przebadanego zakresu parametrów, zjawisko niedotlenienia zaobserwowano tylko dla niskich wartości prędkości pozornej powietrza, i to je-

dynie w przypadku, gdy do modelowania bioreaktora zastosowano przepływy tłokowe.

Poza parametrami procesowymi duży wpływ na możliwość wystąpienia niedotlenienia ma konstrukcja reaktora. W tej pracy jedynym analizowanym parametrem konstrukcyjnym jest współczynnik podziału objętości. Jego przykładowy wpływ przedstawiono na rys. 9.19.



Rys. 9.19. Porównanie rozkładów stężeń tlenu rozpuszczonego c_T^c otrzymanych dla modelu opisanego przepływem dyspersyjnym w strefie I i II dla reaktora airlift pracującego w obszarze hydrodynamicznym A dla różnych współczynników podziału objętości; $\zeta = 0,73$ (a), $0,51$ (b) i $0,33$ (c); $c_{Af} = 0,2$ [kg/m³], $\tau_c = 10$ [h], $\tau_g = 0,3$ [h]; LCA – linia stężenia granicznego dla anoksji wg [88]

Rysunek ten ilustruje rozkłady stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy w obydwóch strefach bioreaktora. Obliczenia wykonano dla obszaru hydrodynamicznego A. Analizując rysunek 9.19, można stwierdzić, iż niedotlenienie w cieczy związane jest przede wszystkim z niskimi wartościami współczynnika podziału objętości. Ponadto, dla dużych stężeń substratu węglowego c_{Af} zjawisko to może pojawić się nie tylko w strefie II reaktora, ale również rozciągać się na dolną część strefy I.

9.6. WNIOSKI

W monografii przedstawiono wyniki badań teoretycznych i eksperymentalnych, które zrealizowano w ramach programu badawczego dotyczącego właściwości stacjonarnych bioreaktora airlift, w którym przebiega mikrobiologiczny proces aerobowy. Badania te były prowadzone wielowątkowo, a uzyskane wyniki zestawiono syntetycznie poniżej w formie podsumowań i wniosków.

1. Sformułowano model matematyczny umożliwiający określenie parametrów hydrodynamicznych reaktora airlift. Zaproponowany model został pozytywnie zweryfikowany eksperymentalnie. Doświadczenia weryfikacyjne wykonano na dwóch stanowiskach laboratoryjnych z reaktorami airlift o różnych skalach. Zaletą zaproponowanego modelu hydrodynamiki jest możliwość ilościowego opisanie wszystkich trzech hydrodynamicznych obszarów pracy reaktora airlift oraz łatwość integracji z programami do prowadzenia symulacji aerobowych procesów mikrobiologicznych. Utworzony model może być stosowany dla obu rozwiązań konstrukcyjnych bioreaktorów airlift, mianowicie dla reaktorów z cyrkulacją zewnętrzną, jak i wewnętrzną.
2. Dla przyjętego procesu modelowego, tj. aerobowej biodegradacji fenolu za pomocą bakterii *Pseudomonas putida*, przeprowadzono pozytywną weryfikację eksperymentalną wybranego równania kinetycznego. Stosowne doświadczenia przeprowadzono w bioreaktorze zbiornikowym.
3. Sformułowano dwie rodziny modeli matematycznych opisujących reaktor airlift, tj. rodzinę modeli dla kinetyki jednosubstratowej oraz rodzinę modeli dla kinetyki dwusubstratowej. Dla I i II strefy reaktora przyjęto jedną z trzech struktur hydrodynamicznych mediów, tj. dyspersyjny przepływ faz, tłokowy przepływ faz bądź idealne mieszanie fazy ciekłej i przepływ tłokowy fazy gazowej. We wszystkich modelach uwzględniono opcjonalnie obecności strefy odgazowania. Modele takie utworzono dla obydwóch obszarów hydrodynamicznych reaktora, tj. dla obszaru A i C. Dla każdej z rodzin modeli wykazano istnienie tzw. rdzenia równań stanowiącego o podobieństwie modeli w obrębie danej rodziny. W sumie utworzono 24 modele matematyczne bioreaktora airlift z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną.
4. Dla każdego z przedstawionych modeli matematycznych zaproponowano algorytm wyznaczania stanów stacjonarnych oraz utworzono programy służące do wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych metodą kontynuacyjną. Wykazano, iż dla każdego z modeli możliwe jest skuteczne uzyskanie gałęzi stanów stacjonarnych dla szerokiego zakresu parametrów procesowych.
5. Wykazano, iż układ równań różniczkowych stanowiący model matematyczny bioreaktora z przyjętym dyspersyjnym przepływem faz cechuje się wysokimi wartościami liczby sztywności. Wykryto istnienie nieregularnych oscylacji liczby sztywności względem długości strefy I i II reaktora oraz przedstawiono hipotezę jej źródła. Zaproponowano alternatywną metodę rozwiązywania utworzonego zagadnienia brzegowego poprzez zastosowanie metod aproksymacji skończonej wymiarowej.
6. Dla wybranego reprezentatywnego modelu matematycznego (rozdz. 7) wykonano analizę nieliniową stanów stacjonarnych dla szerokiego zakresu najważniejszych parametrów procesowych. Zobrazowanie struktury stanów stacjonarnych

wykonano w postaci gałęzi stanów stacjonarnych wybranych zmiennych stanu w zależności od parametrów modelu oraz w postaci przekrojów katastroficznych na wybranej dwuwymiarowej przestrzeni parametrów. Obliczenia przeprowadzono dla obydwóch obszarów hydrodynamicznych, tj. obszaru A i C. Dla każdego z obszarów hydrodynamicznych obserwuje się obecność pojedynczych, podwójnych i potrójnych stanów stacjonarnych. Ponadto w obszarze hydrodynamicznym A wykryto także istnienie pięciokrotnych stanów stacjonarnych. Określono wpływ wybranych parametrów procesowych i konstrukcyjnych na strukturę stanów stacjonarnych oraz na jakościowe i ilościowe cechy gałęzi stanów stacjonarnych. Wykazano, iż w obszarze hydrodynamicznym A, w zakresie przebadanych parametrów, kształtuje się bardziej złożona struktura stanów stacjonarnych niż w obszarze hydrodynamicznym C.

7. Zaplanowano i wykonano serię eksperymentów mających na celu weryfikację wyników otrzymanych teoretycznie. Badania takie wykonano dla wybranych wartości parametrów procesowych, a ich wyniki porównano z wartościami stopnia przemiany substratu węglowego i bezwymiarowego stężenia tlenu rozpuszczonego, odpowiadającymi stabilnym fragmentom gałęzi stanów stacjonarnych. Analiza porównawcza wykazała, iż obliczone stany stacjonarne pokrywają się z empirycznymi z różnicą mniejszą niż 10% dla α_1 i mniejszą niż 5% dla γ_{II} . Biorąc pod uwagę charakter procesu mikrobiologicznego, wynik ten należy uznać za bardzo dobry.

Z przeprowadzonych studiów można wysnuć następujące wnioski praktyczne:

1. Modele matematyczne o przepływach dyspersyjnych sprawiają pewne trudności numeryczne. Jednak jeżeli proces przebiega w obszarze pełnej cyrkulacji fazy gazowej (obszar hydrodynamiczny C) oraz jeżeli parametry, dla których jest on prowadzony, zbliżają strukturę strumieni mediów do przepływu tłokowego, to z dość dobrą dokładnością można zastosować ten typ modelu do przeprowadzenia szybkich obliczeń symulacyjnych. W świetle uzyskanych wyników niewłaściwe jest natomiast stosowanie do symulacji reaktora airlift modelu z idealnym mieszaniem fazy ciekłej.
2. Przeprowadzone obliczenia symulacyjne oraz wyniki badań doświadczalnych wskazują na możliwość niedotlenienia fazy ciekłej. Wykazano, iż dla każdej wartości stężenia substratu węglowego c_{Af} istnieje wartość czasu przebywania cieczy τ_c , dla której obserwuje się minimum stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy. Wystąpieniu głębokich minimów stężenia tlenu sprzyja wysokie stężenie substratu węglowego w strumieniu zasilającym oraz małe natężenie przepływu powietrza podawanego do reaktora. Niebezpieczeństwo niedotlenienia występuje szczególnie, gdy strefa opadania nie jest nagazowana (obszar hydrodynamiczny A).

3. Wykonane badania numeryczne umożliwiają sformułowanie wniosku, iż dla wysokich stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym biodegradację należy prowadzić w aparacie pracującym w obszarze hydrodynamicznym C. Wtedy akceptowalne stopnie przemiany substratu węglowego uzyskuje się dla stosunkowo niskich czasów przebywania cieczy. Gdy istnieje konieczność pracy w obszarze hydrodynamicznym A (np. dla bioreaktora z zewnętrzną cyrkulacją cieczy), to wówczas należy zwiększyć udział objętości strefy wznoszenia (I), zapewnić maksymalnie dobre napowietrzenie oraz długi czas przebywania cieczy.

Z przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych, badań doświadczalnych oraz wykonanej analizy nieliniowej wynika, że do tzw. bezpiecznego prowadzenia procesu aerobowej biodegradacji substratu węglowego bioreaktory airlift powinny mieć następujące cechy:

- pracować w obszarze pełnej cyrkulacji fazy gazowej (obszar hydrodynamiczny C),
- zapewnić duży udział objętości strefy wznoszenia (strefa I),
- zapewnić taki czas przebywania cieczy w reaktorze, aby nie pracował on w obszarze wymywania, a także nie pracował w otoczeniu minimum stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy.

Przedstawione uwagi mają charakter ogólny. Niemniej, projektując dany bioreaktor przemysłowy bądź poddając go ocenie technologicznej, należy dokonać szczegółowych obliczeń, używając do tego celu zaproponowanych modeli matematycznych. Obliczenia takie umożliwiają optymalne dobranie stosunku objętości stref, czasu przebywania cieczy w reaktorze oraz natężenia przepływu powietrza dla danego stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym i dla danego modelu kinetycznego procesu mikrobiologicznego.

Z przedstawionych powyżej podsumowań i wniosków wyłania się niezwykle skomplikowana natura badanego bioreaktora. Zrealizowany program badawczy jest zatem istotnym uzupełnieniem pozycji literaturowych traktujących o właściwościach takich obiektów.

LITERATURA

- [1] Abashar M.E., Narsingh U., Rouillard A.E., Judd R., *Hydrodynamic flow regime, gas holdup, and liquid circulation in airlift reactors*, Ind. Eng. Chem. Res, 37 (1998), 1251-1259.
- [2] Adler I., Deckwer W.D., Schugerl K., *Performance of tower loop bioreactor – II. Model calculation for substrate limited growth*, Chem. Eng. Sci., 37 (1982), 417-424.
- [3] Aiba S., Humphrey A., Millis N., *Inżynieria Biochemiczna*, WNT, Warszawa 1977.
- [4] Andre G., Robinson C.W. Moo-Young M., *New criteria for application of the well-mixed model gas-liquid mass transfer studies*, Chem. Eng. Sci., 38 (1983), 1845-1854.
- [5] Bartkiewicz B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, PWN, Warszawa 2007.
- [6] Beers K.J., *Numerical methods for chemical engineering*, Cambridge Univeristy Press, Cambridge 2007.
- [7] Bellomo N., Lods B., Revelli R., Ridolfi L., *Generalized collocation methods. Solution to nonlinear problems*, Birkhauser, Boston 2008.
- [8] Burghardt A., Bartelmus G., *Inżynieria reaktorów chemicznych*, PWN, Warszawa 2001.
- [9] Camarasa E., Carvalho E., Meleiro A.C., Maciel Filho R., Domingues A., Wild C., Poncin C., Midoux N., Bouillard J., *A hydrodynamic model for air-lift reactors*, Chem. Eng. Proc., 40 (2001), 121-128.
- [10] Camarasa E., Carvalho E., Meleiro A. C., Maciel Filho R., Domingues A., Wild C., Poncin C., Midoux N., Bouillard J., *Development of a complete model for an air-lift reactor*, Chem. Eng. Sci., 56 (2001), 493-502.
- [11] Camarasa E., Meleiro A.C., Carvalho E., Domingues A., Maciel Filho R., Wild C., Poncin C., Midoux N., Bouillard J., *A complete model for oxidation airlift reactors*, Comput. Chem. Eng., 25 (2001), 577-584.
- [12] Chapra S. C., Canale R. P., *Numerical methods for engineers*, McGraw-Hill, New York 2010.
- [13] Chisti M.Y., *Airlift Bioreactors*, Elsevier, London 1989.
- [14] Chisti M.Y., Moo-Young M., *Airlift reactors: characteristics, applications and design considerations*, Chem. Eng. Comm., 60 (1987), 195-242.

- [15] Clark N.N., Flemmer R.L., *Predicting the holdup in two-phase bubble upflow and downflow using the Zuber and Findlay Drift-Flux Model*, AIChE J., 31 (1985), 500-503.
- [16] CIOP-PIB, *Baza informacji o właściwościach niebezpiecznych substancji chemicznych – FENOL* [online – dostęp: 12 lipca 2010]. Dostępny w Internecie: <http://www.ciop.pl/3822.html>.
- [17] Choi K.H., Lee W.K., *Recirculation and flow structures of gas in downcomer section of a concentric airlift reactor*, J. Chem. Tech. Biotechnol., 48 (1990), 81-95.
- [18] Cockx A., Line A., Roustan M., Do-Quang Z., Lazarova V., *Numerical solution and physical modeling of the hydrodynamics in an air-lift internal loop reaktor*, Chem. Eng. Sci., 52 (1997), 3787-3793.
- [19] Contreras A., Chisti M.Y., Molina E., *A reassessment of relationship between riser and downcomer gas holdups in airlift reactors*, Chem. Eng. Sci., 53 (1998), 4151-4154.
- [20] Dikshitulu S., Baltzis B., Lewandowski G., Pavlous A., *Competition between two microbial population in a sequencing fed-batch reactor: theory, experimental verification, and implications for waste treatment applications*, Biotechnol. Bioeng., 42 (1993), 643-656.
- [21] Dunn I., Heinzle E., Ingham J., Prenosil J., *Biological Reaction Engineering. Dynamic Modelling Fundamentals with Simulation Examples*, Wiley-VCh Verlag, Weinheim 2003.
- [22] Finlayson B. A., *The method of weighted residuals and variational principles*, Wiley, New York 1972.
- [23] Feng W., Wen J., Liu C., Yuan Q., Jia X., Sun Y., *Modeling of local dynamic behavior of phenol degradation in an internal loop airlift bioreactor by yeast Candida tropicalis*, Biotechnol. Bioeng., 97 (2007), 251-264.
- [24] Frohlich S., Lotz M., Korte T., Lubbert A., Schugerl K., Seekamp M., *Characterization of pilot plant airlift tower loop bioreactor. I: Evaluations of the phase properties with model media*, Biotechnol. Bioeng., 38 (1991), 43-55.
- [25] Garcia-Calvo E., Leton P., *A fluid dynamic model for bubble columns and airlift reactors*, Chem. Eng. Sci., 46 (1991), 2947-2951.
- [26] Garcia-Calvo E., *A fluid dynamic model for airlift reactors*, Chem. Eng. Sci., 44 (1989), 321-323.
- [27] Garcia-Salasa S., Orozco-Alvarez C., Porterc R.M., Frederic Thalassoa F., *Measurement of local gas holdup in bubble columns via a non-isokinetic withdrawal method*, Chem. Eng. Sci., 60 (2005), 6929-6938.
- [28] Gavrilesco M., Tudose R. Z., *Residence time distribution of the liquid phase in a concentric-tube airlift reactor*, Chem. Eng. Process., 39 (1999), 225-238.

- [29] Gavrilescu M, Tudose R.Z., *Modelling mixing parameters in concentric-tube airlift bioreactors. Part I: Mixing time*, Bioproc. Engi, 20 (1999), 423-428.
- [30] Gilmore R., *Catastrophe theory for scientists and engineers*, Dover Publication, New York 1993.
- [31] Grzywacz R., *Analiza stanów stacjonarnych reaktora biochemicznego typu air-lift dla różnych struktur hydrodynamicznych przepływu mediów*, Inż. Chem. Proc., 22 (2001), 493-498.
- [32] Grzywacz R., *Metody wyznaczania stanów stacjonarnych bioreaktora airlift dla wybranych struktur hydrodynamicznych fazy ciekłej*, Inż. Chem. Proc., 24 (2003), 567-587.
- [33] Grzywacz R., Lubaś P., *Effect of operational conditions on the aerastion of an airlift reactor. Analysis of the steady-states*, Chem. Process. Eng., 27 (2006), 1361-1376.
- [34] Grzywacz R., *Weryfikacja doświadczalna modelu hydrodynamiki reaktora airlift*, Czasopismo Techniczne – Mechanika, 105 (2008), 151-158.
- [35] Grzywacz R., *Wpływ parametrów konstrukcyjnych i procesowych na wartości współczynników zatrzymania gazu w strefie opadania dla reaktorów airlift*, Inż. Ap. Chem., 48 (2009), 76-78.
- [36] Grzywacz R., *Wpływ warunków napowietrzania na pracę bioreaktora airlift*, Przemysł Chemiczny, 7 (2011), 1000-1004.
- [37] Heijnen J.J., Hols J., Van der Lans R.G.J.M., Van Leeuwen H.L.J.M., Mulder A., Weltevrede R., *A simple hydrodynamic model for the liquid circulation velocity in a full scale two- and three-phase internal airlift reactor operating in the gas recirculation regime*, Chem. Eng. Sci., 52 (1997), 2527-2540.
- [38] Ho C.S., Erickson L.E., Fan L.T., *Modeling and simulation of oxygen transfer in airlift fermentors*, Biotechnol. Bioeng., 10 (1977), 1503-1522.
- [39] Iller E., *Badania znacznikowe w inżynierii procesowej*, WNT, Warszawa 1992.
- [40] Iller E., *Metody radioznanchnikowe w praktyce przemysłowej*, WNT, Warszawa 1994.
- [41] Jones A. G., *Liquid circulation in a draft-tube bubble column*, Chem. Eng. Sci., 40 (1985), 449-462.
- [42] Jia X., Wen J., Jiang Y., Liu X., Feng W., *Modeling of batch phenol biodegradation in internal loop airlift bioreactor with gas recirculation by Candida tropicalis*, Chem. Eng. Sci., 61 (2006), 3463-3475.
- [43] Kanai T., Uzumaki T., Kawase Y., *Simulation of airlift bioreactors: Steady-state performance of continuous culture processes*, Comput. Chem. Eng., 20 (1996), 1089-1099.
- [44] Kanai T., Ichikawa J., Yoshikawa H., Kawase Y., *Dynamic modeling and simulation of continuous airlift bioreactors*, Bioprocess. Eng., 23 (2000), 213-220.

- [45] Kawalec-Pietrenko B., *Mieszanie w wewnątrzobiegowym reaktorze „airlift”. II Strefowe współczynniki dyspersji*, Inż. Chem. Proc., 2 (1993), 189-198.
- [46] Kawalec-Pietrenko B., *Nowe obszary zastosowań reaktorów typu airlift*, Przemysł Chemiczny, 82 (2003), 1201-1202.
- [47] Kawalec-Pietrenko B., Pietrenko W., *Generation of small bubbles and small bubble-liquid mass transfer in airlift reactors containing highly viscous liquids*, Bioprocess Engineering, 21 (1999), 89-95.
- [48] Kawase Y., Kumagai T., *Heat Transfer in Bubble Column and Airlift Bioreactors: Newtonian and Non-Newtonian Fermentation Broths*, J. Chem. Tech. Biotechnol., 51 (1991), 323-334.
- [49] Kleinstreuer C., *Analysis of biological reactors*, in Bungay H.R., Belfort G. (ed.), *Advanced biochemical engineering*, Wiley-Interscience Publication, New York 1987.
- [50] Kotturi G., Robinson C., Inniss W., *Phenol degradation by psychrotrophic strain of Pseudomonas putida*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 34 (1991), 539-543.
- [51] Krupowicz A., *Metody numeryczne zagadnień początkowych równań różniczkowych zwyczajnych*, PWN, Warszawa 1986.
- [52] Kuznetsov Y.A., *Elements of applied bifurcation theory*, Springer-Verlag, New York 1998.
- [53] Lamont A.G.W., *Air agitation and pachuca tanks*, Can J. Chem. Eng., 36 (1958), 153-160.
- [54] Lavric V., Muntean O., *Modeling and scale up of airlift bioreactor*, Rev. Chem., 38 (1987), 807-814.
- [55] Livingston A., Chase H., *Modeling of phenol degradation in a fluidized bed bioreactor*, AIChE J., 35 (1989), 1980-1992.
- [56] Loh K.C., Wu T., *Cometabolic transformation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol in the presence of phenol by Pseudomonas Putida*, Can. J. Chem. Eng., 84 (2006), 356-367.
- [57] Lo C.S., Hwang S.J., *Dynamic behavior of an internal-loop airlift bioreactor for degradation of waste gas containing toluene*, Chem. Eng. Sci., 59 (2004), 4517-4530.
- [58] Luo H.P., Al-Dahhan M.H., *Local gas holdup in a draft tube airlift bioreactor*, Chem. Eng. Sci., 65 (2010), 4503-4510.
- [59] Luttmann R., Thoma M., Buchholz H., Schugerl K., *Model development, parameter identification, and simulation of SCP production processes in airlift tower reactor with external loop – I*, Comput. Chem. Eng., 7 (1983a), 43-50.
- [60] Luttmann R., Thoma M., Buchholz H., Schugerl K., *Model development, parameter identification, and simulation of SCP production processes*

- in airlift tower reactor with external loop – II*, Comput. Chem. Eng., 7 (1983b), 51-63.
- [61] Lu W.J., Hwang S.J., Chang C.M., *Liquid mixing in two- and three-phase airlift reactors*, Chem. Eng. Sci., 49 (1994), 1465-1468.
 - [62] Łabudzińska A., Gorczyńska K., *The UV difference spectra as a characteristic feature of phenols and aromatic amines*, J. Mol. Struct., 349 (1995), 469-472.
 - [63] Marchuk J.C., *Airlift bioreactor: review of recent advances*, Can. J. Chem. Eng., 81 (2003), 324-337.
 - [64] Marchuk J.C., Berzin I., *Distribution of energy dissipation in airlift reactors*, Chem. Eng. Sci., 50 (1995), 2225-2233.
 - [65] Marchuk J.C., Ladwa N., Camero A., *Concentric-tube airlift reactors: effects of geometrical design on performance*, AIChE J., 40 (1994), 1105-1116.
 - [66] Marchuk J.C., Ladwa N., Cameron A., Bulier M., *Liquid flow and mixing in concentric tube air-lift reactors*, J. Chem. Tech. Biotechnol., 66 (1996), 174-182.
 - [67] Marchuk J.C., Siegel M.H., *Air-lift reactors in chemical and biological technology*, J. Chem. Tech. Biotechnol., 41 (1988), 105-120.
 - [68] Marchuk J.C., Stein Y., *Distribution parameter model of an airlift fermenter. Effects of pressure*, Biotechnol. Bioeng., 23 (1981), 1309-1324.
 - [69] Marchuk J.C., Stein Y., Mateles R.I., *Distribution parameter model of an airlift fermentor*, Biotechnol. Bioeng., 22 (1980), 1189-1211.
 - [70] Monteiro A., Boaventura A., Rodrigues Al'irio E., *Phenol biodegradation by Pseudomonas putida DSM 548 in a batch reactor*, Biochem. Eng. J., 6 (2000), 45-49.
 - [71] Ouyoung P.K., Chisti M.Y., Moo-Young M., *Heat Transfer in airlift reactors*, Chem. Eng. Res. Des., 67 (1989), 451-456.
 - [72] Pawlowsky U., Howell J., *Mixed Culture Biooxidation of Phenol. I. Determination of Kinetic parameters*, Biotechnol. Bioeng., 15 (1973), 889-896.
 - [73] Pigache S., Trystram G., Dhoms P., *Oxygen transfer modeling and simulation for an industrial continuous airlift fermentor*, Biotechnol. Bioeng., 39 (1992), 923-931.
 - [74] Polska Akademia Nauk, Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej, [online – dostęp: 12 lipca 2010]. Dostępny w Internecie: <http://www.iitd.pan.wroc.pl/pl/PCM/PCM>.
 - [75] Prokop A., Erickson L.E., Fernandez J., Humphrey A.E., *Design and physical characteristics of a multistage, continuous tower fermentor*, Biotechnol. Bioeng., 11 (1969), 945-966.
 - [76] Reardon K., Mosteller D., Bull Rogers J., *Biodegradation Kinetics of Benzene, Toluene, and Phenol as Single and Mixed Substrates for Pseudomonas putida F1*, Biotechnol. Bioeng., 4 (2000), 385-400.

- [77] Richardson J., Peacock D., *Chemical Engineering Vol. 3. Chemical & Biochemical Reactors & Process Control*, Elsevier, Oxford 2007.
- [78] Ritchie B.J., Hill G.A., *Biodegradation of phenol-polluted air using an external loop airlift bioreactor*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 62 (1995), 339-344.
- [79] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. *W sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* (Dz. U. z 2004 roku, nr 168, poz. 1763).
- [80] Rubio F.C., Garcia J.L., Molina E., Chisti Y., *Axial inhomogeneities in steady-state dissolved oxygen in airlift bioreactors: predictive models*, Chem. Eng. J., 84 (2001), 43-55.
- [81] Sanchez A., Ceron Garcia C., Garcia Camacho F., Molina Grima E., Chisti Y., *Mixing in bubble column and airlift reactors*, Chem. Eng. Res. Des., 82 (2004), 1367-1374.
- [82] Seker S., Beyenal H., Salih B., Tanyolac A., *Multi-substrate growth kinetics of pseudomonas putida for phenol removal*, Appl. Microbial. Biotechnol., 47 (1997), 610-614.
- [83] Seydel R., Hlavaček V., *Role of continuation in engineering analysis*, Chem. Eng. Sci., 42 (1987), 1281-1295.
- [84] Seydel R., *From equilibrium to chaos. Practical bifurcation and stability analysis*, Elsevier, New York 1988.
- [85] Shamlou P.A., Pollard D.J., Ison A.P., *Volumetric mass transfer coefficient in concentric-tube airlift bioreactors*, Chem. Eng. Sci., 50 (1995), 1579-1590.
- [86] Siegel M.H., Merchuk J.C., Schugerl K., *Air-lift reactor analysis: interrelationships between riser, downcomer, and gas-liquid separator behavior, including gas recirculation effects*, AIChE J., 32 (1986), 1585-1596.
- [87] Sivasubramaniana V., Naveen Prasad B.S., *Effects of superficial gas velocity and fluid property on the hydrodynamic performance of an airlift column with alcohol solution*, Int. J. Eng. Sci. Tech., 1 (2009), 245-253.
- [88] Stamou A., *Modelling of oxidation ditches using an open channel flow 1-D advection-dispersion equation and ASM1 process description*, Water Sci. Technol., 36/5 (1997), 269-276.
- [89] Svendsen H. F., Jakobsen H. A., Torvik R., *Local flow structures in internal loop and bubble column reactors*, Chem. Eng. Sci., 47 (1992), 3297-3304.
- [90] Tabiś B., *Zasady inżynierii reaktorów chemicznych*, WNT, Warszawa 2000.
- [91] Tabiś B., *Teoria i inżynieria obiektów reagujących chemicznie*, WNT, Warszawa 1994.
- [92] Tabiś B., Handzlik J., Grzywacz R., *Badanie i modelowanie hydrodynamiki reaktora heterogenicznego gaz-ciecz typu barbotażowego z recyrkulacyjną rurą centralną*, Inż. Chem. Proc., 4 (1994), 515-533.

- [93] Tabiś B., Grzywacz R., *Technological properties of aerobic bubble column bioreactors with recirculation of biomass*, Chem. Proc. Eng., 31 (2010), 25-34.
- [94] Tabiś B., Grzywacz R., *Numerical and technological properties of bubble column bioreactors for aerobic processes*, Comput. Chem. Eng., 35 (2011), 212-219.
- [95] Tabiś B., Grzywacz R., *Assesment of finite-dimensional approximations in integration of spherical biofilms for microbiological processes*, Environ. Protec. Eng., 1 (2011), 59-71.
- [96] Talvy S., Cockx A., Line A., *Modeling of oxygen mass transfer in a gas-liquid airlift reaktor*, AIChE J., 53 (2007), 316-326.
- [97] Tang W., Fan L., *Steady state phenol degradation in a draft tube, gas-liquid-solid fluidized bed-biofilm reactor*, AIChE J., 33 (1987), 139-249.
- [98] Tchaikovskaya O., Sokolova I., Kondratieva L., Karetnikova E., *Role of photochemical and microbial degradation of phenol in water*, Int. J. Photo., 3 (2001), 177-180.
- [99] Towell G., Ackerman G., [in:] *Proceedings of the 5th European, 2nd International Symposium Chemical React. Engineering*, Amsterdam 1972, B3, 1-13.
- [100] Van Benthum W.A.J., Van Der Lans R.G.J.M., Van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J., *Bubble recirculation regimes in an internal-loop airlift reactor*, Chem. Eng. Sci., 54 (1999), 3995-4006.
- [101] Verlaan P., Tramper J., Van't Reit K., Luyben K.C.H.A.M., *A hydrodynamic model for an airlift-loop bioreactor with external loop*, Chem. Eng. J., 33 (1986), B43-B53.
- [102] Verlaan P., Vos J.C., Van't Reit K., *Hydrodynamics of the flow transition from a bubble column to an airlift-loop reactor*, J. Chem. Tech. Biotechnol., 45 (1989), 109-121.
- [103] Vial C., Poncin S., Wild G., Midoux N., *A simple method for regime identification and flow characterization in bubble columns and airlift reactors*, Chem. Eng. Proc., 40 (2001), 135-151.
- [104] Warnecke H.J., Pruss J., Langemann H., *On mathematical model for loop reactors – I. Residence time distribution, moments and eigenvalues*, Chem. Eng. Sci., 40 (1985), 2321-2326.
- [105] Warnecke H.J., Pruss J., Leber L., Langemann H., *On mathematical model for loop reactors – II. Estimation of parameters*, Chem. Eng. Sci., 40 (1985), 2327-2331.
- [106] Wang S., Loh K., *Modeling the role of metabolic intermediates in kinetics of phenol biodegradation*, Enzyme Microb. Technol., 25 (1999), 177-184.

- [107] Wang X., Jia X., Wen J., *Transient modeling of toluene waste gas biotreatment in a gas-liquid airlift loop reactor*, Chem. Eng. J., 159 (2010), 1-10.
- [108] Westerterp K.R., Van Swaaij W.P.M., Beenackers A.A.C.H., *Chemical reactor design and operation*, Wiley, New York 1984.
- [109] Wisecarver K., Fan L., *Biological phenol degradation in a gas-liquid-solid fluidized bed reactor*, Biotechnol. Bioeng., 33 (1989), 1029-1038.
- [110] Worden R., Donaldson L., *Dynamics of biological fixed film for phenol degradation in a fluidized – bed bioreactor*, Biotechnol. Bioeng., 30 (1987), 398-412.
- [111] Yang J.D., Wang N.S., *Local gas holdup measurement in aerated agitated bioreactors*, Biotechnol. Tech., 5 (1991), 349-354.
- [112] Young M.A., Carbonell R.G., Ollis D.F., *Airlift bioreactors: analysis of local two-phase hydrodynamics*, AIChE J., 37 (1991), 403-428.
- [113] Znad H., Bales V., Kawase Y., *Modeling and scale up of airlift bioreactor*, Comput. Chem. Eng., 28 (2004), 2765-2777.
- [114] Znad H., Bales V., Markos J., Kawase Y., *Modeling and simulation of airlift bioreactors*, Biochem. Eng. J., 21 (2004), 73-81.
- [115] Zuber N., Findlay J.A., *Average Volumetric Concentration in Two-Phase Flow Systems*, J. Heat Transfer, 87 (1965), 453-468.

STRESZCZENIE

WŁAŚCIWOŚCI STACJONARNE BIOREAKTORÓW BARBOTAŻOWYCH TYPU AIRLIFT

W monografii przedstawiono wyniki badań teoretycznych i eksperymentalnych, które uzyskano w ramach programu badawczego dotyczącego właściwości stacjonarnych bioreaktora airlift, w którym przebiega mikrobiologiczny proces aerobowy. Materiał zawarty w monografii obejmuje następujące wątki tematyczne: badanie i modelowanie hydrodynamiki aparatu airlift, modelowanie matematyczne mikrobiologicznego procesu aerobowego w bioreaktorze airlift, analiza nieliniowa stanów stacjonarnych bioreaktora oraz badania empiryczne biodegradacji aerobowej węglowego związku toksycznego w tym aparacie w celu porównania ich wyników z badaniami teoretycznymi.

Modelowym procesem mikrobiologicznym, dla którego zrealizowano powyższy program badawczy, była aerobowa biodegradacja fenolu za pomocą bakterii *Pseudomonas putida*.

Dokonano systematycznego podejścia do modelowania aparatów airlift, przyjmując za podstawę systematyki zarówno model kinetyczny procesu, strukturę strumieni fazy ciekłej i gazowej, jak i hydrodynamiczny obszar pracy bioreaktora. Na podstawie wprowadzonej systematyki modeli matematycznych bioreaktorów airlift dokonano analizy nieliniowej ich stanów stacjonarnych. Analiza nieliniowa ujawniła, iż dla każdego hydrodynamicznego obszaru pracy aparatu, tj. obszaru A i C, obserwuje się obecność pojedynczych i wielokrotnych stanów stacjonarnych. Wykazano, iż w obszarze hydrodynamicznym A, w zakresie przebadanych parametrów, kształtuje się bardziej złożona struktura stanów stacjonarnych niż w obszarze hydrodynamicznym C.

W monografii przeprowadzono analizę właściwości numerycznych modeli bioreaktorów opartych na przepływach dyspersyjnych i na tej podstawie zaproponowano algorytmy aproksymacji skończenie wymiarowych.

Analiza porównawcza wyników empirycznych z uzyskanymi teoretycznie wykazała, iż obliczone stany stacjonarne pokrywają się z empirycznymi z różnicą mniejszą niż 10% dla stopnia przemiany substratu węglowego i mniejszą niż 5% dla bezwymiarowego stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy.

Wyniki badań teoretycznych umożliwiły sformułowanie praktycznych zaleceń do projektowania aparatów airlift i do prowadzenia w nich aerobowych procesów mikrobiologicznych. Przedstawione modele matematyczne oraz sposoby ich rozwiązywania umożliwiają optymalne dobranie stosunku objętości stref aparatu, czasu przebywania cieczy oraz natężenia przepływu powietrza dla danego stężenia substratu węglowego i dla danego modelu kinetycznego procesu mikrobiologicznego.

Zrealizowany program badawczy jest istotnym uzupełnieniem pozycji literaturowych traktujących o właściwościach bioreaktorów airlift.

SUMMARY

STEADY-STATE PROPERTIES OF AIRLIFT BIOREACTORS

The work presents the results of theoretical and experimental investigations obtained in research program concerning steady-state properties of airlift bioreactor, in which a microbiological aerobic process occurs. The problems presented in the work comprise the following subjects: research and modeling of a hydrodynamics of airlift apparatus, mathematical modeling of a microbiological aerobic process in an airlift bioreactor, nonlinear analysis of steady states of the bioreactor and empirical investigations of aerobic biodegradation of carbonaceous toxic compound in this apparatus in order to make a comparison with theoretical investigations.

Aerobic biodegradation of phenol using *Pseudomonas putida* bacteria was chosen as benchmark microbiological process, for which above research program has been performed.

Systematic approach has been used for modeling of airlift bioreactors, accepting: kinetic model of the process, structure of liquid and gas phases and hydrodynamic regime in the bioreactor as basis of the systematics. Based on introduced systematics a nonlinear analysis of the steady-state in such bioreactors has been performed. The analysis has shown that for every hydrodynamic regime namely A and C one, the presence of single and multiple steady states is observed. It has been shown that in hydrodynamic regime A, in the range of examined parameters, more complex structure of steady states appears than in the case of hydrodynamic regime C.

In the work an analysis of numerical properties of the developed mathematical models of bioreactors using on dispersive flows has been realized and on this basis algorithms of finite-difference approximations were proposed.

A comparative analysis of empirical results with theoretically obtained has shown that calculated steady states covers empirical ones with difference smaller than 10% for conversion degree of the carbonaceous substrate and smaller than 5% for dimensionless concentration of the dissolved oxygen.

The results of theoretical research enabled formulation of practical recommendations for design of airlift bioreactors for operation of aerobic microbiological processes in them. Presented mathematical models and methods of their solution enable optimum choose of volumes ratio of the reactors zones, residence time of liquid and air flow rates for given concentration of the carbonaceous substrate and for given kinetic model of microbiological process.

Performed research program is significant complement of the literature reports concerning nonlinear properties of airlift bioreactors.

ZUSAMMENFASSUNG

STATIONÄRE EIGENSCHSFTEN VON BLASENSÄULENREAKTOREN VOM TYP AIRLIFT

In der Monografie wurden Ergebnisse von theoretischen und experimentellen Untersuchungen dargestellt, die im Rahmen eines Forschungsprogramms zu stationären Eigenschaften eines Airlift-Bioreaktors, in dem ein aerober mikrobiologischer Prozess verläuft, erreicht wurden. Der Inhalt der Monografie umfasst folgende Themen: Untersuchung und Modellierung der Hydrodynamik eines Airlift-Apparates, mathematische Modellierung eines aeroben mikrobiologischen Prozesses im Airlift-Bioreaktor, nichtlineare Analyse der stationären Zustände des Bioreaktors, und empirische Untersuchungen einer aeroben Biodegradation einer toxischen Kohlenstoffverbindung in diesem Apparat, um ihre Ergebnisse mit theoretischen Untersuchungen zu vergleichen.

Obiges Forschungsprogramm wurde auf der Grundlage eines mikrobiologischen Musterprozesses (der aeroben Biodegradation von Phenol mit Hilfe des Bakteriums *Pseudomonas putida*) durchgeführt.

Bei der Modellierung von Airlift-Apparaten wurde systematisch vorgegangen, indem als Grundlage für die Systematik sowohl das kinematische Modell des Prozesses, die Struktur der Ströme der flüssigen Phase und der Gasphase, als auch der hydrodynamische Arbeitsbereich des Bioreaktors angenommen wurde. In Anlehnung auf die eingeführte Systematik der mathematischen Modelle von Airlift-Bioreaktoren wurde eine nichtlineare Analyse ihrer stationären Zustände durchgeführt. Die nichtlineare Analyse ergab, dass in jedem hydrodynamischen Arbeitsbereich des Apparates, d.h. Bereich A und C, das Vorkommen von einzelnen und mehrfachen stationären Zuständen beobachtet wird. Es wurde aufgezeigt, dass im hydrodynamischen Bereich A, im Bereich der untersuchten Parameter, eine komplexere Struktur der stationären Zustände gebildet wird, als im hydrodynamischen Bereich C.

In der Monografie wurde eine Analyse der numerischen Eigenschaften von auf dispersen Strömungen basierenden Bioreaktormodellen durchgeführt, und auf dieser Grundlage wurden die Idee und die Algorithmen der endlich-dimensionalen Approximationen vorgeschlagen.

Die Vergleichsanalyse der empirischen Ergebnisse mit den theoretisch erreichten Ergebnissen ergab, dass die berechneten stationären Zustände mit den empirischen mit einer Abweichung, die kleiner ist als 10% beim Umwandlungsgrad des Kohlenstoffs substrates, und einer Abweichung, die kleiner ist als 5% bei der dimensionslosen Konzentration des in der Flüssigkeit aufgelösten Sauerstoffes, übereinstimmen.

Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen ermöglichten die Formulierung von praktischen Empfehlungen zur Auslegung von Airlift-Apparaten und zur Führung in ihnen aerober mikrobiologischer Prozesse. Die dargestellten mathematischen Modelle und die Methoden ihrer Lösung ermöglichen eine optimale Abstimmung des Volumenverhältnisses der Zonen des Apparates, der Verweilzeit der Flüssigkeit und des Luftdurchsatzes für die jeweilige Konzentration des Kohlenstoffs substrates und für das jeweilige kinematische Modell des mikrobiologischen Prozesses.

Das durchgeführte Forschungsprogramm stellt eine wesentliche Ergänzung zu Publikationen, die sich mit Eigenschaften von Airlift-Bioreaktoren befassen, dar.

