

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechniki Krakowskiej

Dominika Boroń

**MODELOWANIE I ANALIZA NIELINIOWA
STANÓW STACJONARNYCH HYBRYDOWYCH
BIOREAKTORÓW FLUIDYZACYJNYCH**

Praca doktorska

Promotor: Prof. dr hab.inż. Bolesław Tabiś

Promotor pomocniczy: Dr hab.inż. Katarzyna Bizon

Kraków 2018



*Weronice,
która przyszła na świat
w trakcie pisania tej pracy.*

Składam serdeczne podziękowania:

Prof. dr hab. inż. Bolesławowi Tabisiowi

za wszechstronną pomoc w przygotowaniu niniejszej pracy,
cierpliwość i poświęcony mi czas,
wiarę w moje możliwości
oraz nieustanną mobilizację do pracy.

Dr hab. inż. Katarzynie Bizon

za współpracę oraz pomoc w przygotowaniu niniejszej pracy.

Rodzicom i Mężowi

za pomoc w przetrwaniu trudnych chwil.

SPIS TREŚCI

Wykaz oznaczeń.....	1
1. Wstęp.....	5
1.1. Wprowadzenie.....	7
1.2. Zastosowania bioreaktorów fluidyzacyjnych i bioreaktorów air-lift	10
1.3. Dotychczasowe badania nad modelowaniem bioreaktorów fluidyzacyjnych.....	14
1.4. Przedmiot, cel i program badawczy pracy	23
2. Hydrodynamika hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych.....	26
2.1. Modele hydrodynamiki	26
2.1.1. Bioreaktor z cyrkulacją wewnętrzną	29
2.1.2. Bioreaktor z cyrkulacją zewnętrzną	39
2.2. Badania empiryczne nad ekspansją złóż fluidalnych ciecz-ciało stałe	42
3. Modelowanie matematyczne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych.....	48
3.1. Modele graniczne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych	52
3.1.1. Model z idealnym wymieszaniem cieczy	54
3.1.2. Model o przepływach tłokowych	64
3.2. Postać bezwymiarowa modeli matematycznych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych.....	66
3.2.1. Model w postaci bezwymiarowej dla bioreaktorów z idealnym wymieszaniem fazy ciekłej	68
3.2.2. Model w postaci bezwymiarowej dla bioreaktorów o przepływach tłokowych fazy ciekłej	78
3.3. Kinetyka procesu mikrobiologicznego.....	80

4. Metody analizy nieliniowej stanów stacjonarnych bioreaktorów hybrydowych	86
4.1. Metoda kontynuacji zagadnienia brzegowego i równań algebraicznych opisujących stany stacjonarne w bioreaktorach hybrydowych	87
4.2. Stabilność liniowa stanów stacjonarnych	94
5. Zastosowanie opracowanych modeli i algorytmów do analizy aerobowych procesów mikrobiologicznych	98
5.1. Program eksperymentów numerycznych	98
5.2. Warunki stosowania hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych do prowadzenia aerobowych procesów mikrobiologicznych	99
5.3. Wpływ struktury przepływu mediów na właściwości stacjonarne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych	103
5.4. Ocena procesowa modyfikacji konstrukcji hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych	108
5.5. Wpływ wybranych parametrów ruchowych na właściwości stacjonarne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych	122
5.6. Wpływ kinetyki procesu mikrobiologicznego na charakterystykę stacjonarną hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych	133
5.7. Analiza stabilność stanów stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych	140
6. Podsumowanie wyników i wnioski	145
Literatura	151
Summary	161

WYKAZ OZNACZEŃ

A	– powierzchnia całkowita	$[m^2]$
ak_c	– objętościowy współczynnik wnikania masy między gazem a cieczą	$[1/h]$
c	– stężenie	$[kg/m^3]$
c^*	– stężenie równowagowe	$[kg/m^3]$
C_x	– stała	
d	– średnica	$[m]$
d_0	– średnica ziarna nośnika	$[m]$
De	– efektywny współczynnik dyfuzji w biofilmie	$[m^2/h]$
d_h	– średnica hydrauliczna	$[m]$
F_v	– objętościowe natężenie przepływu	$[m^3/h]$
g	– przyspieszenie ziemskie	$[m/s^2]$
h	– współrzędna wysokości w aparacie	$[m]$
H	– całkowita wysokość bioreaktora	$[m]$
H_0	– wysokość cieczy nad wewnętrzną rurą cyrkulacyjną	$[m]$
H_f	– wysokość dynamiczna złoża fluidalnego	$[m]$
H_i	– wysokość strefy „i”-tej aparatu	$[m]$
H_r	– wysokość stery barbotażowej „2”	$[m]$
J	– macierz Jacobiego	
k	– maksymalna właściwa szybkość wzrostu mikroorganizmów	$[1/h]$
K	– stała nasycenia w równaniach kinetycznych	$[kg/m^3]$
K	– stała równowagi międzyfazowej gaz-ciecz	$[m_c^3/m_g^3]$
k_{det}	– stała szybkości zrywania biofilmu	$[1/h]$
K_{in}	– stała inhibicji w równaniach kinetycznych	$[kg/m^3]$
k_o	– stała szybkości obumierania mikroorganizmów	$[1/h]$
k_s	– współczynnik wnikania masy od cieczy do biofilmu	$[m/h]$
L_b	– grubość biofilmu	$[m]$

l_f	– liczba fluidyzacji	
m_b	– masa mikroorganizmów	[kg]
m_j	– liczba iteracji potrzebna do uzyskania stanu stacjonarnego w metodzie parametryzacji lokalnej	
m_{opt}	– optymalna liczba iteracji potrzebna do uzyskania stanu stacjonarnego w metodzie parametryzacji lokalnej	
n	– liczba zmiennych stanu w modelu bioreaktora	
n_z	– liczba ziaren nośnika	
r_0	– promień ziarna nośnika	[m]
r_A	– szybkość zużywania substratu węglowego A	[kg/m ³ ·h]
r_b	– promień bioziarna	[m]
r_B	– szybkość wzrostu biomasy	[kg/m ³ ·h]
r_T	– szybkość zużywania tlenu	[kg/m ³ ·h]
s	– grubość ścianki bioreaktora	[m]
S	– pole przekroju poprzecznego	[m ²]
S_b	– pole powierzchni bocznej prześwitu pod wewnętrzną rurą cyrkulacyjną	[m ²]
t	– czas	[h]
u	– prędkość	[m/s];[m/h]
u_0	– prędkość liczona na całkowite pole przekroju	[m/s];[m/h]
u_{0g}, u_{0c}	– pozorna prędkość gazu/cieczy zasilającego bioreaktor	[m/s];[m/h]
V	– objętość, objętości mieszaniny reakcyjnej	[m ³]
w_{Bi}	– współczynniki wydajności biomasy względem substratu i	[kg B/kg i]
w_{Ti}	– współczynniki wydajności tlenu względem substratu i	[kg T/kg i]
x	– bieżąca współrzędna radialna w biofilmie	[m]
x_a	– udział aktywnych mikroorganizmów	
y	– poszerzony wektor zmiennych stanu	
Y	– wektor zmiennych stanu	
z	– bezwymiarowa współrzędna w biofilmie	

Z_i – bezwymiarowa wysokość strefy „i”

Symbole greckie

α – stopień przereagowania substratu węglowego A

β – bezwymiarowe stężenie biomasy w fazie ciekłej

γ – bezwymiarowe stężenie tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej

δ – bezwymiarowe stężenie tlenu w biofilmie

Δp – spadek ciśnienia [Pa]

ε – stopień zatrzymania cieczy lub gazu

$\varepsilon_4^{g^o}$ – stopień zatrzymania gazu w części cylindrycznej strefy odgazowania cieczy „4”

ζ – udział ciała stałego w fazie ciekłej

η – bezwymiarowe stężenie substratu węglowego A w biofilmie

η – dynamiczny współczynnik lepkości [kg/m·s]

Φ_s – współczynnik kształtu

λ – wektor parametrów modelu bioreaktora

λ – współczynnik oporów przepływu

v_z – objętość pojedynczego ziarna nośnika [m³]

ξ – współczynnik recyrkulacji cieczy

ξ – współczynnik oporu miejscowego przepływu

$\bar{\rho}_b$ – średnia gęstość mikroorganizmów w biofilmie [kg/m³]

ρ – gęstość [kg/m³]

σ – napięcie powierzchniowe [N/m]

τ – czas przebywania w instalacji [h]

τ_0 – czas przebywania w instalacji liczony względem strumienia zasilającego bioreaktor [h]

ν – prędkość poślizgu pęcherzy gazowych [m/s]

φ – udział objętościowy strefy „i”-tej

Indeksy górne

b – biofilm

c	– faza ciekła
g	– faza gazowa
s	– ciało stałe

Indeksy dolne

0	– warunki początkowe
1,2,3,4	– odnosi się do strefy „1”, „2”, „3” lub „4”
A	– substrat węglowy
B	– biomasa mikroorganizmów
f	– strumień zasilający
f	– w warunkach fluidyzacji
m	– węzeł mieszania
mf	– warunki minimum fluidyzacji
s	– powierzchnia biofilmu
t	– warunki wywiewania
T	– tlen

Liczby kryterialne

$$Ar = \frac{gd_s^3(\rho^s - \rho^c)\rho^c}{(\eta^c)^2} \quad \text{– liczba Archimedesesa}$$

$$Bi = \frac{k_{si}L_b}{D_{ei}} \quad \text{– liczba Biota}$$

$$Re = \frac{u_{01}^c d_0 \rho^c}{\eta^c} \quad \text{– liczba Reynoldsa}$$

$$Re_s = \frac{u_{0c} d_s \rho^c}{\eta^c} \quad \text{– liczba Reynoldsa dla ziaren ciała stałego}$$

$$Sc = \frac{\eta^c}{\rho^c D_{ei}} \quad \text{– liczba Schmidta}$$

$$Sh = \frac{k_{si} d_0}{D_{ei}} \quad \text{– liczba Sherwooda}$$

1. WSTĘP

Powszechnie uważa się, że biotechnologia jest nauką stosunkowo „młoda”. Samo pojęcie biotechnologii pojawiło się w nomenklaturze naukowej dopiero w latach pięćdziesiątych XX wieku. Upowszechnienie biotechnologii jako nauki nastąpiło w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XX wieku. W 1981 roku Europejska Federacja Biotechnologiczna zaproponowała oficjalną definicję biotechnologii. Określiła, że biotechnologia to zintegrowane zastosowanie biochemii, mikrobiologii i inżynierii w celu technicznego wykorzystania potencjału mikroorganizmów, kultur komórkowych lub ich części (np. enzymów). Zatem tę dyscyplinę naukową można uznać za połączenie biochemii, mikrobiologii technicznej i inżynierii chemicznej.

Jednakże tradycja stosowania procesów biotechnologicznych sięga już czasów starożytnych. Bioprocesy wykorzystywano do konserwacji produktów żywnościowych i produkcji napojów alkoholowych. Już 7000 lat przed naszą erą w Babilonii warzono piwo. Starożytni Egipcjanie wykorzystywali drożdże do spulchniania ciasta chlebowego. Natomiast Rzymianom zawdzięczamy rozpowszechnienie się produkcji wina. Pomimo braku wiedzy na temat istoty procesu, ludzie wytwarzali ocet, sery, fermentowali mleko czy produkowali alkohol etylowy.

Pierwszym krokiem do zrozumienia bioprocesów było wykorzystanie przez van Leevenhocka w 1683 roku własnoręcznie skonstruowanego mikroskopu do obserwacji kropli wody. Błędnie uznał, że zaobserwowane przez niego drobnoustroje tworzą się samorzutnie z substancji nieorganicznej. Mikrobiologiczne działanie bakterii wyjaśnił dopiero Pasteur w 1863 roku.

Sformułowanie dowodu naukowego mikrobiologicznego charakteru fermentacji przez Pasteura rozdziela dwa pierwsze okresy w rozwoju biotechnologii. Wszystkie osiągnięcia do 1865 roku, takie jak: wykorzystanie w celach spożywczych fermentacji alkoholowej, mlekowej czy octowej, to okres przedpasteurowski. Kolejny okres nosi natomiast nazwę ery pasteurowskiej. W tym okresie dziejów zaproponowano nowe technologie mikrobiologiczne. Rozpoczęto wówczas produkować na skalę przemysłową metanol, etanol, butanol, aceton i kwasy organiczne.

Lata 1940- 1960 nazywane są erą antybiotyków. Odkrycie penicyliny przez Fleminga w 1928 roku uznane jest za największe osiągnięcie fermentacji XX wieku. Miało ono olbrzymi wpływ na rozwój biotechnologii. Do chwili uruchomienia przemysłowej produkcji penicyliny opracowano wiele innych antybiotyków m.in. aktynomycynę, gramicydynę i streptomycynę.

Kolejny okres to era postantybiotykowa (1960-1975). W dalszym ciągu zajmowano się udoskonalaniem procesów produkcji antybiotyków. Jednak wprowadzono również mikrobiologiczną produkcję biopolimerów i immobilizowanych enzymów, wielu aminokwasów i jednokomórkowego białka SCP. Rozwinięto również przemysłową produkcję biogazu.

Przełom XX i XXI wieku nazywany jest współczesną erą nowoczesnej biotechnologii. Podstawę stanowiły wówczas procesy związane z inżynierią genetyczną. Za jedno z najbardziej spektakularnych odkryć tego okresu uważana jest metoda produkcji insuliny ludzkiej przez zmodyfikowaną genetycznie bakterię *E. coli*.

Obecnie znajdujemy się w kolejnym okresie rozwoju biotechnologii, nazywanym erą X-omów inżynierii biologicznej. Za jej początek uważa się rok 2001, w którym opublikowano wyniki badań dotyczących poznania sekwencji genomu ludzkiego. Naukowcom udało się wówczas określić 90% genomu człowieka.

Jak wynika z powyższego, rozwój biotechnologii charakteryzowały dość zróżnicowane okresy. Pozostało jeszcze wiele elementów wymagających poznania, m.in. funkcjonowanie genomu. Z tego punktu widzenia biotechnologię można uznać za naukę XXI wieku.

Rozwój biotechnologii, z wyłączeniem inżynierii genetycznej, wymaga doboru odpowiednich aparatów do realizacji konkretnych typów bioprocessów. Opracowanie coraz bardziej wydajnych bioreaktorów jest przedmiotem zainteresowania ogromnej liczby ośrodków badawczych. Zarówno metody doświadczalne, jak i modelowanie matematyczne wykorzystywane są jako narzędzia do udoskonalania bioreaktorów służących do produkcji antybiotyków, preparatów farmakologicznych, produkcji białka jednokomórkowego, otrzymywania wielu związków chemicznych oraz stosowanych w przemyśle spożywczym i w technologii odpadów.

1.1. Wprowadzenie

Istotą przemysłowego wykorzystania mikroorganizmów jest wytwarzanie produktów, które są konkurencyjne na rynku. Koszty przemysłowe procesów biotechnologicznych generowane są w takich operacjach jak: przygotowanie surowców, bioproses i wyodrębnianie produktów z mieszaniny poreakcyjnej. Niejednokrotnie najbardziej kosztownym etapem wytwarzania bioproduktów jest rozdział, a następnie zatężanie mieszaniny poreakcyjnej. Jednakże sam koszt budowy bioreaktora stanowi największą część kosztów inwestycyjnych. Z tego powodu poszukiwane są aparaty o wysokiej zdolności produkcyjnej, dużej selektywności procesu, wykazujące duże stężenie produktów w mieszaninie poreakcyjnej, a jednocześnie minimalne koszty inwestycyjne i eksploatacyjne.

Z ekonomicznego punktu widzenia ważnym kierunkiem zastosowania procesów biochemicznych jest ochrona środowiska naturalnego. Duże znaczenie ma ograniczenie kosztów, które pochłania utylizacja odpadów. Jest to niejednokrotnie możliwe po zastosowaniu bioprosesów. Z tego powodu procesy mikrobiologiczne są powszechnie stosowane do biologicznego oczyszczania ścieków, rozkładu odpadów przemysłowych, neutralizacji rozlewisk ropy naftowej czy kompostowania odpadów rolniczych. Utylizacja odpadów może również przynosić korzyści finansowe, jak w przypadku uzyskiwania biogazu z fermentacji metanowej odpadów organicznych.

Na przestrzeni lat zostały zaproponowane, a następnie wprowadzone do praktyki przemysłowej różne typy bioreaktorów. Specyficzne rozwiązania konstrukcyjne wynikają z ogromnej różnorodności wykorzystywanych procesów mikrobiologicznych. Często ideą poszukiwania nowego typu bioreaktora była chęć intensyfikacji bioprosesu. Aparaty stosowane w praktyce przemysłowej można podzielić ze względu na wiele kryteriów, m.in. organizację procesu w czasie (okresowe, przepływowe, półokresowe), geometrię układu (zbiornikowe, kolumnowe, barbotażowe i ze złożem stacjonarnym, fluidyzacyjne i membranowe), konfigurację biokatalizatora wewnątrz reaktora (biokatalizator wolny, zawieszony w suspensji, uwięziony w porowatej strukturze materiału chemicznie obojętnego, biokatalizator unieruchomiony na stałym podłożu), warunki hodowli mikroorganizmów (tlenowe, beztlenowe) czy warunki i sposoby mieszania (bez lub z wymuszonym mieszaniem).

Bioreaktory można również podzielić ze względu na liczbę faz występujących w aparacie na jedno lub wielofazowe, tj. dwufazowe lub trójfazowe. Z reguły nie uwzględnia się, jako oddzielnej fazy, komórek mikroorganizmów swobodnie zawieszonych w cieczy. Wynika to z ich małych rozmiarów i związanej z tym dużej powierzchni międzyfazowej. Skutkiem tego, różnice między stężeniami substratów w fazie ciekłej i na powierzchni komórek mikroorganizmów są pomijalnie małe.

Do aparatów dwufazowych zalicza się kolumny barbotażowe ciecz - gaz, dwufazowe bioreaktory fluidyzacyjne czy bioreaktory air-lift. Przykładami aparatów, w których obecne są trzy fazy, są trójfazowe bioreaktory fluidyzacyjne, trójfazowe bioreaktory air-lift i aparaty ze złożem stacjonarnym, np. aerobowe biofiltry.

Prowadzenie procesów mikrobiologicznych w reaktorach wymaga rozważenia kilku aspektów. Ze względu na stosunkowo niewielkie szybkości procesów mikrobiologicznych, wykorzystanie mikroorganizmów wymaga zastosowania odpowiednio długiego czasu przebywania fazy ciekłej w aparacie. Jako organizmy żywe, drobnoustroje są wrażliwe na naprężenia hydrodynamiczne powstające podczas mieszania fazy ciekłej. Poszukuje się zatem jak najmniej inwazyjnych metod mieszania. W przypadku procesów tlenowych jednym z najważniejszych czynników umożliwiających realizację procesów mikrobiologicznych jest dostateczne natlenienie środowiska reakcyjnego. Większość wymagań stawianym aparatom do realizacji procesów mikrobiologicznych spełniają bioreaktory fluidyzacyjne oraz air-lift.

Do zalet bioreaktorów fluidyzacyjnych można zaliczyć:

- możliwość uzyskania wysokiego średniego stężenia biomasy na jednostkę objętości ze względu na dużą powierzchnię właściwą drobnoziarnistego wypełnienia dostępną do wzrostu biofilmu (Scott i Hancher, 1976; Andrews i Trapasso, 1985),
- zapobieganie wymyciu biomasy z bioreaktora, co umożliwia stosowanie większych objętościowych natężeń zasilania (Park i in., 1984; Andrews i Przedziecki, 1986),
- eliminacja zjawiska zarastania złoża będącego problemem w przypadku aparatów ze złożem stacjonarnym, np. biofiltrów (Andrews i Trapasso, 1985),
- mniejsze, niż w bioreaktorach z fazą stacjonarną straty ciśnienia (Godia i Sola, 1995),

- możliwość bardziej swobodnego przepływu gazu przez warstwę fluidalną niż przez złożę stacjonarne, np. w biofiltrach (Andrews i Trapasso, 1985),

- intensyfikacja wymiany masy pomiędzy biofilmem, a fazą ciekłą dzięki fluidyzacji bioziaren (Park i in., 1984),

- możliwość ciągłej wymiany nośnika biomasy (Scott i Hancher, 1985).

Głównymi zaletami aparatów air-lift służących do realizacji aerobowych procesów mikrobiologicznych są natomiast:

- dostatecznie długi czas przebywania cieczy przy jednoczesnym zachowaniu zwartej konstrukcji aparatu (Moresi, 1981; Grzywacz, 2012),

- intensyfikacja mieszania bez użycia mieszadeł mechanicznych (Bales i Antosova, 1999; Loh i Liu, 2001),

- bardzo dobre warunki natlenienia środowiska reakcyjnego (Malfait i in., 1981; Moresi, 1981; Jia i in., 2006),

- ograniczenie sił ścinających działających na delikatne struktury mikroorganizmów (Merchuk i Berzin, 1995; Kawai i in., 1996; Bales i Antosova, 1999; Loh i Liu, 2001),

- łatwość utrzymania sterylności środowiska reakcyjnego (Malfait i in., 1981; Loh i Liu, 2001),

- ograniczenie zużycia energii związanej z zapewnieniem cyrkulacji cieczy (Bales i Antosova, 1999; Merchuk, 2003).

Koncepcja hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych (Guo i in., 1997; Olivieri i in., 2010) powstała w celu połączenia zalet bioreaktorów fluidyzacyjnych i bioreaktorów air-lift. Hybrydowe bioreaktory fluidyzacyjne można traktować jako udoskonalenie konstrukcji bioreaktora fluidyzacyjnego. W aparacie hybrydowym strefa wznoszenia cieczy podzielona jest na dwie strefy. W dolnej strefie występuje dwufazowe złożę fluidalne, natomiast w strefie barbotażu znajdującej się powyżej strefy fluidyzacji dochodzi do natlenienia fazy ciekłej wskutek przepływu pęcherzy powietrza przez fazę ciekłą. Podobieństwo w budowie do bioreaktorów air-lift umożliwia zawracanie strumienia cieczy oraz wysokie natlenienie środowiska reakcyjnego. Oddzielenie strefy złoża fluidalnego od strefy barbotażu powoduje ograniczenie sił ścinających działających na delikatny biofilm. Naprężenia te powstają wokół pęcherzy powietrza, jak to ma miejsce w trójfazowym złożu fluidalnym.

1.2. Zastosowanie bioreaktorów fluidyzacyjnych i bioreaktorów air-lift

Zastosowanie różnego typu bioreaktorów w przemyśle jest obecnie bardzo szerokie. Stosuje się je zarówno do oczyszczania ścieków pochodzących m.in. z przemysłu chemicznego, spożywczego jak i ścieków komunalnych. Bioreaktory służą do produkcji antybiotyków, enzymów i kwasów organicznych. W zależności od prowadzonego procesu mogą być stosowane mikroorganizmy tylko jednego gatunku lub kultury mieszane.

Informacje dotyczące zastosowania bioreaktorów fluidyzacyjnych pojawiły się w literaturze naukowej już na początku lat osiemdziesiątych. W tabeli 1.1 w kolejności chronologicznej przedstawione zostały przykłady zastosowań tych aparatów. Zawarte w tabeli informacje dotyczą zarówno bioreaktorów dwufazowych, jak i trójfazowych. Bioreaktory fluidyzacyjne mogą być stosowane zarówno do prowadzenia procesów aerobowych jak i anaerobowych. Zastosowanie bioreaktorów trójfazowych to zwykle tlenowe procesy mikrobiologiczne. Dwufazowe bioreaktory fluidyzacyjne mogą być również wykorzystane do bioprocessów aerobowych, jednak wiąże się to z koniecznością instalacji zewnętrznego aeratora (Dunn i in., 1983) lub modyfikacją konstrukcji aparatu, jak w przypadku hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych (Guo i in., 1997; Olivieri i in., 2010). Trójfazowe bioreaktory fluidyzacyjne znajdują zastosowanie również w procesach anaerobowych. Wówczas trzecią fazę stanowią gazowe produkty reakcji.

Tabela 1.1. Zastosowanie bioreaktorów fluidyzacyjnych- przykłady

Rodzaj procesu	Mikroorganizm	Typ bioreaktora	Literatura
Nitryfikacja	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	Dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Hancher i Perona (1982)
Nitryfikacja	Kultura mieszana	Dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Dunn i in. (1983)
Otrzymywanie penicyliny	<i>Penicillium chrysogenum</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Kim i in. (1986)
Oczyszczanie ścieków fenolowych	<i>Pseudomonas putida</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Fan i in. (1987)

Biodegradacja dichlorometaniu	<i>Hyphomicrobium</i> , <i>Methylobacterium</i> , <i>Pseudomonas</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Galli (1987)
Degradacja melasy i serwatki	Kultura mieszana	Dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Denac i Dunn (1988)
Usuwanie glukozy	Kultura mieszana	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Ryhiner i in. (1988)
Oczyszczanie ścieków komunalnych	Kultura mieszana	Dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Scheible i Grey (1988)
Beztlenowe oczyszczanie ścieków	<i>Methanothrix sp.</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Gorris i in. (1989)
Otrzymywanie nikomycyny	<i>Streptomyces tendae</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Truck i in. (1990)
Degradacja glukozy	Kultura mieszana	Dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Sreekrishnan i in. (1991)
Otrzymywanie lipazy	<i>Candida rugosa</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Ferrer i Sola (1992)
Usuwanie siarczanów ze ścieków przemysłowych	Kultura mieszana	Dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Somlev i Tishkov (1992)
Utylizacja odpadów papierowych	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Scott i in. (1994)
Proces Anammox	Kultura mieszana	Dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Mulder i in. (1995)
Otrzymywanie kwasu mlekowego	<i>Lactobacillus delbrueckii</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Kaufman i in. (1996)
Oczyszczanie ścieków przemysłu farmaceutycznego	Kultura mieszana	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Saravanane i in. (2001)
Usuwanie rtęci	<i>Pseudomonas putida</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Deckwer i in. (2004)
Usuwanie siarczków	<i>Thiobacillus</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Portumarthi i in. (2008)

Usuwanie ropopochodnych	<i>Rhodococcus</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Kuyukina i in. (2009)
Usuwanie trichlorofenolu i fenolu	Kultura mieszana	Dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Poggi- Varaldo i in. (2012)
Usuwanie Nitrozometyloaminy	<i>Rhodococcus ruber</i>	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Webster i in. (2013)
Biodegradacja formaldehydu	<i>Methylobacterium</i> sp. XJLW	Trójfazowy bioreaktor fluidyzacyjny	Qiu i in. (2014)

Zgodnie z opinią Merchuka (2003), bioreaktory air-lift mają już ugruntowane zastosowanie w procesach oczyszczania ścieków. Jest to związane z ich niewielkim zapotrzebowaniem na energię zużywaną na dostarczenie fazy gazowej do całej objętości aparatu oraz cyrkulację cieczy. Brak stosowania mieszania mechanicznego również ogranicza zużycie energii. Bioreaktory air-lift są stosowane w przemyśle jako aparaty dwu lub trójfazowe. W przypadku aparatów trójfazowych wykorzystuje się dodatkowo immobilizację mikroorganizmów na stałym drobnoziarnistym nośniku. Przykładowe zastosowania bioreaktorów air-lift zostały zebrane w tabeli 1.2. W tabeli tej podano również czy proces realizowany jest w aparacie z zewnętrzną czy z wewnętrzną cyrkulacją fazy ciekłej.

Tabela 1.2. Zastosowanie bioreaktorów air-lift- przykłady

Rodzaj procesu	Mikroorganizm	Typ bioreaktora	Literatura
Biodegradacja mieszaniny węglowodorów	Bakterie z gatunku <i>Candida</i>	Bioreaktor z zewnętrzną cyrkulacją cieczy	Blakebrough i in. (1967)
Biodegradacja skrobi ryżowej	<i>Monascus purpureus</i>	Bioreaktor z zewnętrzną cyrkulacją cieczy	Malfait i in. (1981)
Biodegradacja metanolu	<i>Methylophilus methylotrophus</i>	Fotobioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją i przegrodami	Westlake (1986)
Nitryfikacja	<i>Nitrobacter agilis</i>	Kaskada bioreaktorów air-lift	Bakker i in. (1996)

Biosynteza nastatyny	<i>Streptomyces noursei</i>	Fotobioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją	Gavrilescu i Roman (1996)
Synteza celulazy i ksylanazy	<i>Aspergillus niger</i>	Bioreaktor z zewnętrzną cyrkulacją	Kim i in. (1997)
Nitryfikacja	Kultura mieszana	Bioreaktor z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną i biofilmem na ziarnach	Garrido i in. (1997)
Synteza alkaloidów	<i>Catharanthus roseus</i>	Bioreaktor z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną służącą do immobilizacji mikroorganizmów	Yuan i in. (1999)
Hodowla mikroalg	<i>Phaeodactylum tricornutum</i> UTEX 640	Fotobioreaktory air-lift z wewnętrzną i zewnętrzną cyrkulacją	Sanchez i in. (2000)
Hodowla mikroalg	<i>Porphyridium sp</i>	Fotobioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją	Merchuk i in. (2000)
Oczyszczanie ścieków przemysłu tekstylnego	<i>Aspergillus niger</i>	Bioreaktor z zewnętrzną cyrkulacją cieczy	Assadi i Jahangiri (2001)
Oczyszczanie ścieków fenolowych	<i>Pseudomonas putida</i>	Bioreaktor z cyrkulacją zewnętrzną i odwróconą warstwą fluidalną (agar odżywczy)	Loh i Liu (2001)
Usuwanie skrobi ze ścieków przemysłowych	<i>Aspergillus oryzae</i> i <i>Rhizopus oligosporus</i>	Bioreaktor z zewnętrzną cyrkulacją cieczy	Jin i in. (2002)
Oczyszczanie ścieków po wydobyciu ropy naftowej	Kultura mieszana	Bioreaktor z zewnętrzną cyrkulacją cieczy i nośnikiem z polistyrenu	Campos i in. (2002)
Hodowla komórek owadzych	Komórki IPLB-Sf-21	Bioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją cieczy	Visnowsky i in. (2003)
Produkcja kwasu glukonowego	<i>Aspergillus niger</i>	Bioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją cieczy	Zand i in. (2004)

Biodegradacja fenolu	<i>Candida tropicalis</i>	Bioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją	Jia i in. (2006)
Oczyszczanie ścieków fenolowych	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	Bioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją cieczy	Viggiani i in. (2006)
Produkcja olejów drobnoustrojowych z gliceryny	<i>Rhodotorula glutinis</i>	Bioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją cieczy	Yen i Liu (2014)

Jak wynika z treści zawartej w tabelach 1.1 i 1.2, informacje dotyczące zastosowania bioreaktorów fluidyzacyjnych pojawiły się w literaturze już w latach osiemdziesiątych XX wieku, a aparatów air-lift nawet w latach sześćdziesiątych. Pomimo tego, nadal powstają opracowania dotyczące badań eksperymentalnych, modelowania matematycznego takich obiektów, ich hydrodynamiki oraz charakterystyki stacjonarnej i dynamicznej. Rozwijane są również koncepcje związane z modyfikacjami takich bioreaktorów w celu zwiększenia ich efektywności i ograniczenia zużycia energii.

1.3. Dotychczasowe badania nad modelowaniem bioreaktorów fluidyzacyjnych

Ze studiów literaturowych wynika, że proponowano dotychczas różne modele matematyczne bioreaktorów fluidyzacyjnych. Można wyróżnić dwa kierunki rozwoju modelowania takich aparatów. W pierwszym z nich zakłada się, że proces mikrobiologiczny przebiega głównie w biofilmie osadzonym na nośniku. Szczególną uwagę poświęca się wówczas właściwościom stacjonarnym samego bioziarna, analizując m.in. rozkłady stężeń substratów wewnątrz błony biologicznej czy współczynnik efektywności bioziarna. Drugie podejście do modelowania związane jest z modelowaniem bioreaktora fluidyzacyjnego jako całości. Interpretacji poddaje się charakterystykę stacjonarną zarówno biofilmu, fazy ciekłej oraz, w przypadku aparatów trójfazowych, fazy gazowej.

Jednym z podstawowych zagadnień związanych z modelowaniem aparatów fluidyzacyjnych stosowanych w hodowli mikroorganizmów jest wybór kinetyki procesu mikrobiologicznego. Nawet w przypadku aerobowych procesów mikrobiologicznych, często formułowane są modele, w których uwzględniano

kinetykę jednosubstratową. Wielu autorów, m.in. Hirrara i in. (1998) czy Molwa i Ahmadi (2007) tłumaczyło pomijanie wpływu stężenia rozpuszczonego tlenu, jako substratu limitującego, jego znacznym nadmiarem w środowisku reakcyjnym. Tanyolac i Beyenal (1996) potwierdzili badaniami doświadczalnymi biodegradacji fenolu, że gdy stosunek stężeń masowych substratu węglowego i rozpuszczonego tlenu jest mniejszy od 0,9 to wówczas uzasadnione jest stosowanie kinetyki uwzględniającej tylko zmiany stężenia fenolu. Dostępne są również opracowania, w których z kolei tlen traktowano jako jedyny substrat wpływający na szybkość procesu mikrobiologicznego (Choi i in., 1999). Cytowani autorzy sformułowali model matematyczny uwzględniający tylko bilans tlenu. Słuszność tego modelu potwierdzili doświadczalnie. Pomimo tak dużego uproszczenia opisu procesu mikrobiologicznego, autorzy uzyskali dużą zgodność wyników obliczeniowych z doświadczalnymi. Można to tłumaczyć stosowaniem wysokiego stężenia substratu węglowego w bioreaktorze fluidyzacyjnym.

W ostatnich dwóch dziesięcioleciach kinetyka jednosubstratowa z substratem węglowym ograniczającym szybkość procesu mikrobiologicznego została zastosowana w wielu publikacjach naukowych (Rittmann, 1982; Andrews i Trapasso, 1985; Chang i Rittmann, 1987; Gadani i in., 1993; Bodalo i in., 1995; Hirata i in., 1998; Al- Qodah, 2000; Tsuneda i in., 2002; Onysko i in., 2002; Russo i in., 2008). Jednak już Park i współautorzy (1984) zwrócili uwagę na konieczność stosowania kinetyki dwusubstratowej. Jeżeli w danym procesie, przyjmijmy aerobowym, obserwuje się inhibicję substratem węglowym, to wówczas często używa się modelu kinetycznego Haldanea - Monoda (Worden i Donaldson, 1987; Tang i in., 1987; Livingston, 1991; Beyenal i in., 1997; Vinod i Reddy, 2005; Olivieri i in., 2011; Skoneczny i in., 2017). W przypadku procesu nitryfikacji, Denac i współautorzy (1983) użyli natomiast dwusubstratowej kinetyki Monoda - Monoda, charakteryzującej się brakiem inhibicji obydwoma substratami.

Wielu autorów w ogóle pomija przebieg procesu mikrobiologicznego w fazie ciekłej (Shieh, 1980; Andrews, 1982; Denac i in., 1983; Dunn i in., 1983; Park i in., 1984; Tang i Fan, 1987; Chang i Rittmann, 1987; Godia i Sola, 1995; Tanyolac i Beyenal, 1996; Nicorella i in., 1998; Choi i in., 1999; Bales i Antosova, 1999; Al-Qodah, 2000; Vinod i Reddy, 2005; Molwa i Ahadi, 2007; Eswari i Rajendran, 2012). Bilanse masowe cieczy uwzględniają wtedy wyłącznie konwekcyjny dopływ i odpływ

oraz wymianę masy substratów między fazą ciekłą, a biofilmem. Z drugiej strony dostępne są również prace sugerujące, że opis pracy bioreaktora fluidyzacyjnego powinien opierać się wyłącznie na bilansie masy utworzonym dla fazy ciekłej (Huang i in., 1997). Wówczas obecność biofilmu uwzględnia się w opisie fazy ciekłej analizując jej udział w całkowitej ilości biomasy w aparacie. Podejście to może być uzasadnione jeżeli osadzony na ziarnach biofilm jest bardzo cienki i gdy zewnętrzne opory ruchu masy są pomijalnie małe. Tsuneda i współautorzy (2002) do modelowania bioreaktora fluidyzacyjnego używają również modelu pseudohomogenicznego. Wykorzystują w nim sumaryczne stężenie biomasy w fazie ciekłej i w biofilmie. Przebieg procesu w biofilmie jest uwzględniany poprzez zastosowanie wyznaczonego doświadczalnie współczynnika, który modyfikuje maksymalną właściwą szybkość wzrostu mikroorganizmów, k . Takie podejście jest uzasadniane jednakowym stężeniem substratów w całej objętości biofilmu równym stężeniom w fazie ciekłej. Zastosowanie sumarycznego stężenia biomasy skutkuje brakiem możliwości określenia ilości biofilmu osadzonego na ziarnach nośnika, tj. grubości błony biologicznej.

Innym charakterystycznym elementem opisu pracy bioreaktorów fluidyzacyjnych jest rezygnacja z bilansu masy tlenu dla fazy gazowej. Wówczas przyjmuje się, że ubytek masy tlenu w gazie podczas jego barbotażu przez warstwę fazy ciekłej jest znikomo mały (Vinod i Reddy, 2005). Przyjęcie kinetyki dwusubstratowej dla procesów aerobowych wymaga określenia stężenia tlenu w fazie ciekłej. Konieczne jest zatem uwzględnienie międzyfazowej wymiany masy tlenu pomiędzy gazem, a cieczą. Bilanse masy fazy gazowej są natomiast pomijane zawsze, gdy zakłada się, że jedynym substratem limitującym szybkość procesu mikrobiologicznego jest substrat węglowy.

Międzyfazowe przenoszenie masy tlenu uwzględniane jest zarówno w modelach bioreaktorów trójfazowych (Wisecarver i Fan, 1989; Livingston, 1991; Godia i Sola, 1995; Nicorella i in., 1998; Choi i in., 1999; Skoneczny i in., 2017) jak również dwufazowych (Worden i Donaldson, 1987; Tabiś i Stryjewski, 2013). W opracowaniu Wordena i Donaldsona (1987) dokonano analizy teoretycznej i doświadczalnej dwufazowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrznym aeratorem, w którym uwzględniono kinetykę wymiany masy tlenu między powietrzem, a fazą ciekłą, traktując ten aparat jako obiekt o zmiennych skupionych.

Modelując proces mikrobiologiczny w biofilmie, poszczególni autorzy zakładają jego płaską (Andrews, 1982; Denac i in., 1983; Andrews i Trapasso, 1985; Gadani i in., 1993; Onysko i in., 2002;) lub sferyczną geometrię (Worden i Donaldson, 1987; Tang i Fan, 1987; Livingston, 1991; Bodalo i in, 1995; Choi i in, 1999; Bales i Antosova, 1999; Vinod i Reddy, 2006; Molwa i Ahmadi, 2007; Olivieri i in., 2011; Skoneczny i in., 2017). Założenie płaskiego biofilmu jest uzasadnione jeżeli na nośniku obecna jest bardzo cienka błona biologiczna. Zarówno Shieh (1980) jak i Park i in. (1984) modelowali bioziarno jako biofilm osadzony na inertnym nośniku. Różnica pomiędzy ich modelami wynika z przyjętych warunków brzegowych. Park i współautorzy (1984) w warunkach brzegowych założyli brak wymiany masy na granicy: inertny nośnik – biofilm. Natomiast Shieh (1980) uwzględnił całkowite wyczerpanie substratu na pewnej głębokości biofilmu, a zatem brak dalszej jego dyfuzji w stronę podstawy biofilmu. W publikacji nie została jednak określona graniczna grubość biofilmu, dla której stężenie substratu wynosiłoby zero.

Większość autorów uwzględnia jednoczesny dyfuzyjny ruch masy reagentów oraz przebieg procesu mikrobiologicznego w biofilmie. Różne są jednak podejścia dotyczące wartości współczynników dyfuzji substratów w błonie biologicznej. Istnieją publikacje, w których przyjmowany jest promieniowy rozkład współczynników dyfuzji (Tang i in., 1987; Molwa i Ahmadi, 2007; Skoneczny i in., 2017). Jednak zakładane są również stałe wartości współczynników dyfuzji. Wartości tych parametrów są odnoszone do współczynników dyfuzji w wodzie (Nicorell i in., 1998; Eswari i Rajendran, 2012). W swojej pracy Tabiś (2005) analizuje wpływ rozkładów gęstości biofilmu i współczynników dyfuzji w biofilmie na charakterystykę stacjonarną bioreaktora fluidyzacyjnego. Z porównania gałęzi stanów stacjonarnych zamieszczonych w cytowanej pracy wynika, że uśrednienie wspomnianych wielkości wpływa zarówno ilościowo, jak i jakościowo na cechy stacjonarne bioreaktora w zakresie wysokich stężeń substratu węglowego i przy dostatecznym napowietrzeniu środowiska reakcyjnego. Stryjewski (2015) podkreśla natomiast, że pomimo zauważalnego wpływu stosowania rozkładów współczynników dyfuzji i gęstości biofilmu, w praktyce inżynierskiej wygodniej jest stosować ich uśrednione wielkości. Jak wiadomo, w bioreaktorach fluidyzacyjnych biofilm oprócz narastania na nośniku również obumiera i jest usuwany przez działające na niego siły ścinające. W swoim modelu Rittmann (1982) jednym wzorem opisał dwa mechanizmy usuwania biomasy z

ziaren nośnika, tj. obumieranie i zrywanie biofilmu. Zastosował zatem sumaryczny współczynnik usuwania biomasy. Założył również, że szybkość wzrostu biomasy jest równa szybkości jej obumierania. W wielu późniejszych pracach opisywano zmiany grubości biofilmu spowodowane wzrostem, obumieraniem i zrywaniem biofilmu (Tang i in., 1987; Chang i Rittmann, 1987; Gadani i in., 1993; Tsuneda i in., 2002; Onysko i in., 2002; Olivieri i in., 2011; Skoneczny i in., 2017). Worden i Donaldson (1987) w swoim opracowaniu założyli, że na zmiany grubości biofilmu wpływa tylko wzrost biomasy. Takie uproszczenie może generować błędy, bowiem wówczas grubość biofilmu musiałaby wzrastać do nieskończoności. Jest oczywiste, że zjawiska takiego się nie obserwuje. Wisecarver i Fan (1989) założyli, że grubość biofilmu jest stała i traktowali ją jako parametr modelu. Wyznaczyli charakterystyki stacjonarne bioreaktora dla kilku różnych założonych grubości biofilmu.

W przedstawianych w literaturze modelach bioreaktorów fluidyzacyjnych, w celu rozwiązania równań bilansów masy w biofilmie są stosowane warunki brzegowe odpowiadające cechom danego procesu. Warunki brzegowe na granicy biofilm - faza ciekła są formułowane tak, że uwzględniają- lub nie-, zewnętrzne opory wnikania masy. W większości modeli dostępnych w literaturze zewnętrzne opory wnikania są pomijane (Shieh, 1980; Andrews, 1982; Denac i in., 1983; Park i in., 1984; Andrews i Trapasso, 1985; Wisecarver i Fan, 1989; Huang i in., 1997; Choi i in., 1999; Molwa i Ahmadi, 2007; Russo i in., 2008; Olivieri i in., 2011). Oznacza to, że stężenia substratów na powierzchni biofilmu są takie same jak w fazie ciekłej. Park i współautorzy (1984) uzasadniają zaniedbywanie oporów wnikania masy wysokimi wartościami liczby Biota ($Bi \in [100, 1000]$) w przypadku bioreaktorów fluidyzacyjnych. Beyenal i współautorzy (1997) w swojej publikacji rozważają wpływ zewnętrznych oporów wnikania masy na stacjonarne własności bioreaktora. Zgodnie z wnioskami wysuniętymi przez cytowanych autorów, wpływ oporów wnikania jest niewielki, zatem sugerują ich pomijanie. Z drugiej strony natomiast Tang i in. (1987) po weryfikacji zaproponowanego modelu podkreślają, że pominięcie zewnętrznych oporów wnikania powoduje rozbieżność wyników doświadczalnych z obliczeniowymi. W najnowszych doniesieniach literaturowych zazwyczaj są już przyjmowane warunki brzegowe uwzględniające zewnętrzne opory wnikania masy reagentów z fazy ciekłej do powierzchni biofilmu (Al- Qodah, 2000; Vinod i Reddy, 2005; Eswari i Rajendran,

2012; Skoneczny i in., 2017). Chang i Rittmann (1987) w swoim modelu bioreaktora fluidyzacyjnego podzielili bioziarno na trzy strefy. Każdą z nich opisali osobnymi równaniami bilansu masy, a na granicach stref określili odpowiednie warunki brzegowe. Wyróżnili strefę nośnika, biofilmu oraz zewnętrzną warstwę, określaną jako dyfuzyjną. Ta zewnętrzna warstwa, w której nie przebiega proces mikrobiologiczny, odpowiada zewnętrznym oporom wnikania masy.

W tabeli 1.3 przedstawiono porównanie modeli matematycznych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Zawarte zostały w niej informacje dotyczące założeń stosowanych przez poszczególnych autorów. Zachowano kolejność chronologiczną.

Tabela 1.3. Porównanie modeli bioreaktorów fluidyzacyjnych w kolejności chronologicznej (+ uwzględniono; - nie uwzględniono; Ø brak informacji)

Literatura	Liczba faz w bioreaktorze	Rodzaj kinetyki		Rodzaj kinetyki				Rodzaj modelu fazy ciekłej			Rodzaj modelu fazy gazowej		Rodzaj biofilmu		Uwzględnienie przebiegu bioprocessu w fazie ciekłej	Uwzględnienie zewnętrznych oporów wnikanía masy z fazy ciekłej do biofilmu	Stale wartości efektywnych współczynników dyfuzji i gęstości biofilmu
		Jednosubstratowa	Dwusubstratowa	Zerowego rzędu	Pierwszego rzędu	Kinetyka Monoda	Kinetyka Haldanea	Idealne wymieszanie	Przepływ tłokowy	Dyspersja wzdłużna	Idealne wymieszanie	Przepływ tłokowy	Sferyczny	Płaski			
Shieh (1980)	2	+	-	+	-	-	-	-	+	-	Ø	Ø	+	-	-	-	+
Rittmann (1982)	2	+	-	-	-	+	-	-	-	+	Ø	Ø	-	+	+	+	+
Andrews (1982)	2	+	-	-	-	+	-	-	-	+	Ø	Ø	-	+	-	-	+
Denac i in. (1983)	2	-	+	+	-	-	-	+	-	-	Ø	Ø	-	+	-	-	+
Dunn i in. (1983)	2	-	+	+	-	-	-	+	-	-	Ø	Ø	-	+	-	-	+
Park i in. (1984)	3	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+
Andrews i Trapasso (1985)	2	+	-	+	+	-	-	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	-	+	Ø	-	+
Worden i Donaldson (1987)	2	-	+	-	-	+	+	+	-	-	Ø	Ø	+	-	-	-	+
Tang i Fan (1987)	2	-	+	-	-	+	+	+	-	-	Ø	Ø	+	-	-	+	+

Tang i in. (1987)	2	-	+	-	-	+	+	+	-	-	∅	∅	+	-	-	-	-
Chang i Rittmann (1987)	∅	+	-	-	-	+	-	∅	∅	∅	∅	∅	+	-	∅	+	+
Wisecarver i Fan (1989)	3	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-
Livingston (1991)	3	-	+	-	-	+	+	+	-	-	+	-	+	-	-	+	+
Gadani i in. (1993)	∅	+	-	-	-	+	-	∅	∅	∅	∅	∅	-	+	∅	+	+
Bodalo i in. (1995)	2	+	-	-	-	+	-	+	-	-	∅	∅	+	-	∅	+	+
Godia i Sola (1995)	3	+	-	∅	∅	∅	∅	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+
Tanyolac i Beyenal (1996)	3	+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+
Huang i in. (1997)	3	+	-	∅	∅	∅	∅	+	-	-	∅	∅	∅	∅	+	-	∅
Beyenal i in. (1997)	2	-	+	-	-	-	+	∅	∅	∅	∅	∅	+	-	∅	+	+
Hirata i in. (1998)	3	+	-	-	-	+	-	+	-	-	∅	∅	+	-	+	∅	∅
Nicorella i in. (1998)	3	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	+
Choi i in. (1999)	3	+	-	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	+
Bales i Antosova (1999)	3	+	-	-	-	-	+	-	-	+	∅	∅	+	-	-	+	+
Al.-Qodah (2000)	2	+	-	-	-	+	-	-	-	+	∅	∅	+	-	-	+	+
Bohemann i Bohnet (2001)	3	-	+	-	-	+	+	+	-	-	+	-	∅	∅	+	-	∅

Tsuneda i in. (2002)	3	+	-	-	-	+	+	+	-	-	Ø	Ø	Ø	Ø	+	-	Ø
Onysko i in. (2002)	2	+	-	-	-	-	-	+	-	-	Ø	Ø	-	+	+	+	+
Vinod i Reddy (2005)	3	-	+	-	-	+	+	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	+	-	-	+	-
Vinod i Reddy (2006)	3	-	+	-	+	-	-	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	+	-	-	+	+
Molwa i Ahadi (2007)	2	+	-	-	+	-	-	-	-	+	Ø	Ø	+	-	-	-	+
Russo i in. (2008)	3	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	-	Ø	Ø	+	-	Ø
Olivieri i in. (2011)	3	-	+	-	-	+	+	+	-	-	Ø	Ø	+	-	+	-	+
Eswari i Rajendran (2012)	3	-	+	-	-	+	+	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	+	-	-	+	+
Skoneczny i in. (2017)	3	-	+	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	-

1.4. Przedmiot, cel i program badawczy pracy

Historia pokazuje, że rozwój danej dyscypliny naukowej może wiązać się z powstaniem nowej koncepcji teoretycznej lub z trudnościami napotkanymi w praktycznej realizacji zadań technicznych i technologicznych. Dotyczy to również nowych bioreaktorów używanych do prowadzenia procesów mikrobiologicznych. Ważnym etapem jest zaproponowanie ogólnego zarysu konstrukcji aparatu, a następnie poznanie jego właściwości użytkowych. Bywa, że udoskonalenia aparaturowe są wprowadzane jako etap ostateczny, już po dokładnej analizie warunków pracy danego bioreaktora. Badania związane z doбором wielkości projektorowych, m.in. czasów przebywania cieczy czy objętościowych natężeń przepływu mediów, do zadanych warunków procesu, sposobu pracy oraz wpływu zmiany parametrów ruchowych dla nowo zaproponowanego bioreaktora mogą być prowadzone empirycznie lub z wykorzystaniem jego modelu matematycznego. Modelowanie matematyczne i symulacje numeryczne są wielokrotnie tańsze i szybsze niż metody empiryczne, oparte z reguły na zasadzie powiększania skali. Z tego powodu odgrywają tak ważną rolę również przy ocenie charakterystyki procesowej nowych bioreaktorów.

Hybrydowe bioreaktory fluidyzacyjne, których dotyczy niniejsza rozprawa, są aparatami stosunkowo niedawno zaproponowanymi do realizacji aerobowych procesów mikrobiologicznych. Autorzy ich koncepcji (Guo i in., 1997; Olivieri i in., 2010) podkreślają zalety takich rozwiązań konstrukcyjnych. Dotychczas opublikowano opracowania dotyczące wyłącznie hydrodynamiki takich bioreaktorów. Zatem stworzenie modeli matematycznych oraz jakościowa i ilościowa analiza stanów stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych są w pełni uzasadnione.

Niniejsza rozprawa ma na celu opracowanie modeli matematycznych trzech wybranych konstrukcji hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych, jak i dokładną analizę wpływu podstawowych parametrów na charakterystykę stacjonarną takich aparatów. Zgodnie z głównymi poznawczymi celami pracy opracowano następujące cele szczegółowe:

a) sformułowanie własnego, analitycznego modelu hydrodynamiki hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych z zewnętrzną cyrkulacją cieczy oraz z wewnętrzną cyrkulacją cieczy bez lub z powiększoną strefą odgazowania;

b) opracowanie modeli matematycznych wyszczególnionych trzech typów hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych dla aerobowych procesów mikrobiologicznych;

c) opracowanie algorytmów i implementacja programów do wyznaczania charakterystyki stacjonarnej i analizy stabilności liniowej analizowanych aparatów;

d) przeprowadzenie obliczeń symulacyjnych mających na celu ilościową ocenę wpływu wybranych parametrów procesowych, struktury przepływu mediów oraz kinetyki procesu mikrobiologicznego na charakterystykę stacjonarną badanych obiektów.

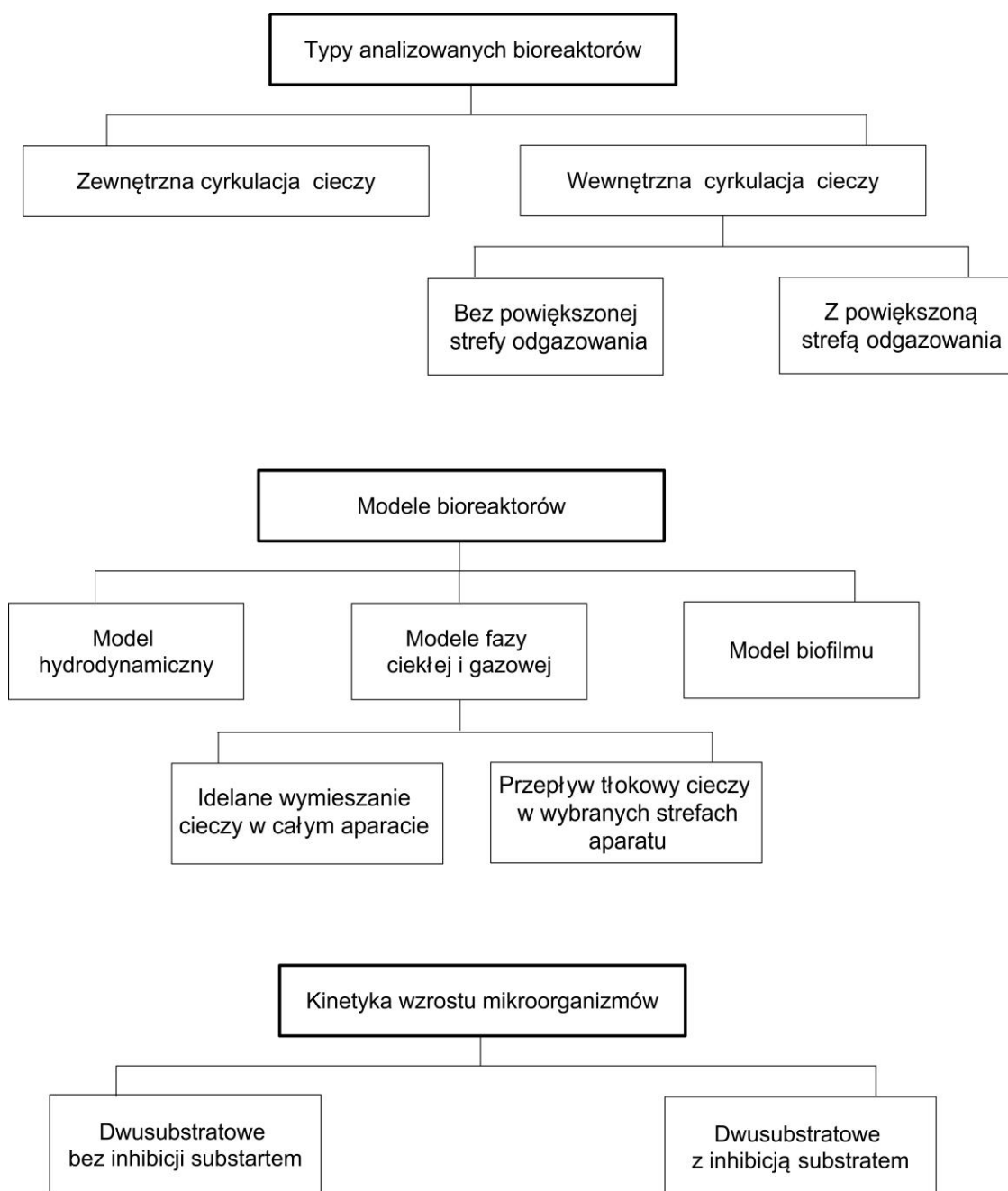
Na rys. 1.1. przedstawiono schematycznie program badawczy rozprawy.

Pierwszy podział na przedstawionym schemacie dotyczy modyfikacji konstrukcyjnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Podobnie jak w przypadku bioreaktorów air-lift, rozróżnić można aparaty z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną i konstrukcje z wewnętrzną cyrkulacją cieczy. Postawiono tezę, że zastosowanie dodatkowego powiększenia strefy odgazowania cieczy spowoduje polepszenie warunków procesowych. Wymusza to jednak potrzebę sformułowania zmodyfikowanego modelu matematycznego bioreaktora.

Poszczególne elementy na rys. 1.1 zawierające się w punkcie związanym z modelowaniem bioreaktorów stanowią komplementarne części pełnego opisu matematycznego danego bioreaktora fluidyzacyjnego. Opis taki składa się bowiem z modelu hydrodynamiki, równań zachowania masy dla fazy ciekłej i gazowej oraz modelu procesów mikrobiologicznych zachodzących w biofilmie. W programie badawczym uwzględniona została również analiza wpływu struktury przepływu mediów na typ otrzymanych równań modelu, sposób wyznaczania stanów stacjonarnych i właściwości procesowe bioreaktorów.

Analizie poddany został również wpływ kinetyki procesu mikrobiologicznego na kształt i położenie gałęzi stanów stacjonarnych analizowanych aparatów. Do opisu szybkości procesów mikrobiologicznych zastosowano kinetyki dwusubstratowe. Symulacje numeryczne dotyczyły zarówno rzeczywistych procesów mikrobiologicznych o wyznaczonych doświadczalnie modelach kinetycznych, jak i procesów w których modyfikowano wartości wybranych parametrów kinetycznych, np. stałej inhibicji lub współczynnika wydajności biomasy. Takie postępowanie

umożliwia ocenę ilościową wpływu tych parametrów na podstawowe cechy użytkowe bioreaktora, w tym w szczególności na stopień przemiany substratu węglowego.



Rys. 1.1. Schemat programu badawczego pracy

2. HYDRODYNAMIKA HYBRYDOWYCH BIOREAKTORÓW FLUIDYZACYJNYCH

2.1. Model hydrodynamiki

Podstawowe idee tzw. hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych pojawiły się w literaturze na przełomie wieku XX i XXI. Założenia konstrukcyjne takich aparatów opublikowali Guo, Rathor i Ti (1997), a następnie Olivieri, Marzocchella i Salatino (2010). Aparaty takie miały posiadać zalety bioreaktorów fluidyzacyjnych, a jednocześnie miały być wolne od ograniczeń i problemów występujących podczas użytkowania bioreaktorów air-lift oraz trójfazowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Hybrydowe bioreaktory fluidyzacyjne są połączeniem obu wymienionych typów aparatów. Dolna część takiego aparatu pracuje jako dwufazowy bioreaktor fluidyzacyjny ciało stałe-ciecz, natomiast druga, górna - jako barbotażowy aparat dwufazowy gaz-ciecz typu air-lift. Obydwie części aparatu podzielone są tzw. górnym sitem. Natomiast na dolnym dnie sitowym spoczywa drobnoziarniste złożo ciała stałego.

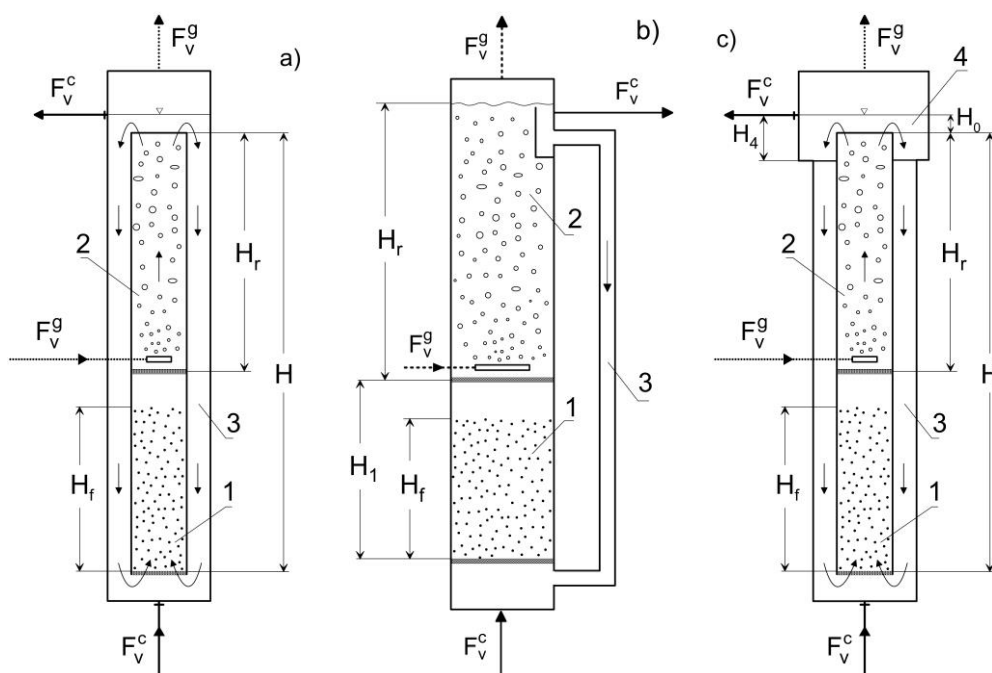
Ze względu na złożoną konstrukcję bioreaktorów hybrydowych oraz występujące w nich przepływy wielofazowe, przed przystąpieniem do utworzenia modeli matematycznych takich obiektów jako reaktorów mikrobiologicznych, konieczne jest przeanalizowanie i określenie ich cech hydrodynamicznych.

Opis hydrodynamiki fluidyzacyjnego bioreaktora hybrydowego wymaga zdefiniowania podstawowych stref występujących w takim aparacie. Wyróżnić można trzy podstawowe strefy, a mianowicie: złożo fluidalnego (1), barbotażową (2) oraz opadania cieczy (3) (rys. 2.1). Strefy te są charakterystyczne zarówno dla hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z wewnętrzną cyrkulacją cieczy (rys. 2.1a, 2.1c), jak i dla bioreaktora z cyrkulacją zewnętrzną (rys. 2.1b). Dodatkowo można wyróżnić jeszcze dwie mniejsze strefy: strefę przydenną, znajdującą się pod dolnym sitem ograniczającym, oraz strefę odgazowania cieczy (4), znajdującą się ponad strefą barbotażową. W literaturze istnieje opinia (Tabiś i Kupiec, 2003; Grzywacz, 2012;

Grzywacz 2013), że w modelowaniu bioreaktorów air-lift tak dwufazowych, jak i trójfazowych, wystarczy wziąć pod uwagę istnienie tylko trzech podstawowych stref, tj. „1”, „2” i „3”. Ze względu na podobieństwo budowy aparatów air-lift i analizowanych w rozprawie bioreaktorów hybrydowych, przyjęto tu takie samo założenie. Dla bioreaktorów przedstawionych na rys. 2.1a i 2.1b rozważać zatem będziemy rodzaj i charakter wielofazowego przepływu mediów tylko w trzech wspomnianych strefach aparatu ze względu na niewielki udział pozostałych dwóch stref. Jeżeli natomiast analizie poddaje się pracę bioreaktora z wewnętrzną cyrkulacją cieczy i powiększoną strefą odgazowania (rys. 2.1c), to wówczas należy dodatkowo uwzględnić strefę odgazowania cieczy „4”.

Dla hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną teoretycznie możliwe jest wystąpienie trzech charakterystycznych obszarów pracy:

- brak pęcherzy gazowych w strefie opadania cieczy,
- występowanie w strefie opadania cieczy nieruchomych pęcherzy gazowych,
- pełna cyrkulacja pęcherzy gazowych w aparacie.



Rys. 2.1. Podstawowe konstrukcje hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych i charakterystyczne strefy hydrodynamiczne: 1- strefa złoża fluidalnego; 2- strefa barbotażu; 3- strefa opadania cieczy; 4- strefa odgazowania cieczy

W przypadku hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną zakłada się całkowite odgazowanie cieczy ponad strefą barbotażową. Założenie to jest zgodne z obserwacjami doświadczalnymi takich aparatów (Boroń, 2016). Z tego powodu dla takiego aparatu rozważa się możliwość wystąpienia tylko jednego hydrodynamicznego obszaru pracy, tj. całkowitego usunięcia pęcherzy gazowych w strefie odgazowania.

Niezbędna jest również analiza hydrodynamiki złoża drobnoziarnistego ciała stałego. Charakterystyka tego złoża jest uzależniona od wielkości, kształtu i gęstości ziaren ciała stałego oraz od właściwości fizykochemicznych i prędkości przepływu cieczy w strefie złoża fluidalnego „1”. Ciecz w strefie „1” pełni rolę czynnika fluidyzującego. Dla małych jej prędkości, w strefie tej występuje stacjonarne złoże luźno usypane. Ze wzrostem pozornej prędkości cieczy następuje spulchnienie złoża, a następnie osiągnięcie punktu minimum fluidyzacji. Dalszy wzrost prędkości cieczy powoduje wzrost porowatości złoża fluidalnego, czyli wzrost jego wysokości dynamicznej. Ze względu na ograniczoną wysokość strefy złoża fluidalnego „1”, po przekroczeniu granicznej dynamicznej wysokości złoża, pod górnym sitem ograniczającym powstaje nieruchoma warstwa ciała stałego.

Właściwa praca hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego występuje tylko wtedy, gdy pęcherze gazowe nie przedostają się do strefy „1” oraz gdy złoże ciała stałego znajduje się w stanie pełnej fluidyzacji.

Stworzenie modelu hydrodynamiki hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego umożliwia zarówno analizę i określenie występującego w aparacie danego stanu hydrodynamicznego, jak również dobór geometrii aparatu, tj. wielkości przekrojów poprzecznych i wysokości poszczególnych stref aparatu oraz średnicy ziaren ciała stałego i jego ilość w aparacie. Pracę hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego, czyli jego stan hydrodynamiczny, można scharakteryzować podając następujące wielkości:

- a) pozorne prędkości cieczy we wszystkich strefach aparatu, u_{0i}^c ;
- b) prędkości gazu w poszczególnych strefach aparatu, u_i^g ;
- c) stopnie zatrzymania gazu w poszczególnych strefach aparatu, ε_i^g ;
- d) wysokość dynamiczna złoża fluidalnego, H_f .

Aby określić wymienione powyżej wielkości, należy zaproponować odpowiedni model hydrodynamiki. Jedną z metod tworzenia takiego modelu jest bilansowanie

spadków ciśnień podczas przepływu mediów przez bioreaktor. Siłą napędową cyrkulacji cieczy między częścią air-lift, a strefą złoża fluidalnego jest różnica gęstości układu dwufazowego w strefie barbotażu „2” i cieczy odgazowanej w strefie opadania cieczy „3”. Siła ta jest równoważona wszystkimi oporami występującymi podczas przepływu cieczy przez aparat. Stworzony na podstawie takiego rozumowania układ równań umożliwia opis hydrodynamiki aparatu.

2.1.1. Bioreaktor z cyrkulacją wewnętrzną

Przy tworzeniu modelu hydrodynamiki hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z cyrkulacją wewnętrzną należy zdefiniować zbiór ograniczeń wynikających ze sposobu jego pracy. Aparat powinien pracować w warunkach uniemożliwiających przedostanie się pęcherzy gazowych do strefy złoża fluidalnego. W zasadzie sprowadza się to do zapewnienia całkowitego odgazowania cieczy w górnej części aparatu. Należy zatem wprowadzić ograniczenie dotyczące prędkości cieczy w strefie opadania cieczy „3”. Aby pęcherze gazowe nie przedostawały się do tej strefy, prędkość ta powinna być mniejsza, niż prędkość poślizgu pęcherzy gazowych, którą wyliczyć można ze wzoru Heijnen’a i in. (Heijnen’a i in., 1997)

$$v = 1,53 \left(\frac{g\sigma(\rho^c - \rho^g)}{(\rho^c)^2} \right)^{0,25} \quad (2.1)$$

Prędkość cieczy w strefie „3” powinna zatem spełniać warunek

$$u_3^c = u_{03}^c < v \quad (2.2)$$

Pozostałe ograniczenia wynikają z warunków istnienia złoża fluidalnego. Pozorna prędkość cieczy w strefie „1” musi być większa od prędkości minimum fluidyzacji, a jednocześnie mniejsza od prędkości opadania ziaren ciała stałego (czyli prędkości wywiewania złoża), co wyraża warunek

$$u_{mf} < u_{01}^c < u_t \quad (2.3)$$

W nierówności (2.3) prędkość minimum fluidyzacji jest wyliczana zgodnie ze wzorem Todesa (1957)

$$u_{mf} = \frac{Ar \cdot \eta^c}{(1400 + 5,22\sqrt{Ar})d_s \cdot \rho^c} \quad (2.4)$$

Prędkość wywiewania ziaren ciała stałego obliczano według wzoru

$$u_t = \frac{Ar \cdot \eta^c}{(18 + 0,6\sqrt{Ar})d_s \cdot \rho^c} \quad (2.5)$$

Nierówność (2.3), limitująca pozorną prędkość cieczy w strefie złoża fluidalnego „1” jest słuszna tylko dla aparatów o dostatecznie dużej wysokości tej strefy. Podczas zwiększania prędkości cieczy obserwowany jest nieliniowy i znaczny wzrost dynamicznej wysokości złoża fluidalnego. Może to doprowadzić do gromadzenia się ziaren ciała stałego pod górnym sitem ograniczającym strefę „1”. Konieczne jest zatem wprowadzenie dodatkowego warunku określającego maksymalną wartość pozornej prędkości cieczy w strefie złoża fluidalnego „1” odpowiadającą dynamicznej wysokości złoża spełniającej nierówność

$$u_{01}^c : H_f < H - H_r \quad (2.6)$$

Podczas symulacji numerycznych procesów zachodzących w hybrydowych bioreaktorach fluidyzacyjnych z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną, kiedy zmieniają się warunki jego pracy, jak również wielkość i średnia gęstość ziaren na skutek narastania biofilmu, należy na każdym kroku obliczeniowych sprawdzać powyżej opisane ograniczenia hydrodynamiczne.

Analizie poddano wyłącznie warunki pracy aparatu odpowiadające całkowitemu odgazowaniu cieczy. Taki hydrodynamiczny obszar pracy został wybrany ze względu na bezpieczeństwo procesowe polegające na braku pęcherzy gazowych w strefie złoża fluidalnego.

Siła napędowa cyrkulacji cieczy wynosi

$$\Delta p = H_r \varepsilon_2^g \rho^c g \quad (2.7)$$

Siła ta, przy ustalonym ruchu cieczy jest równoważona następującymi spadkami ciśnień:

a) oporami przepływu w rurze wewnętrznej strefy złoża fluidalnego „1” i barbotażu „2” i strefy opadania cieczy „3”

$$\Delta p_1 = 0,5\lambda_1 \frac{H - H_r}{d_1} (u_1^c)^2 \rho^c \quad (2.8)$$

$$\Delta p_2 = 0,5\lambda_2 \frac{H_r}{d_2} (u_2^c)^2 \rho^c \quad (2.9)$$

$$\Delta p_3 = 0,5\lambda_3 \frac{H}{d_h} (u_3^c)^2 \rho^c \quad (2.10)$$

b) spadkiem ciśnienia na złożu fluidalnym

$$\Delta p_f = H_{mf} (\rho^s - \rho^c) (1 - \varepsilon_{mf}) g \quad (2.11)$$

c) spadkiem ciśnienia u podstawy rury cyrkulacyjnej

$$\Delta p_b = 0,5\zeta_b u_{c3}^2 \rho^c \quad (2.12)$$

d) spadkiem ciśnienia na dwóch dnach sitowych ograniczających strefę złoża fluidalnego „1”

$$\Delta p_s = \zeta_s u_{c1}^2 \rho^c \quad (2.13)$$

Zapisując bilans spadków ciśnienia, otrzymuje się równanie

$$\Delta p = \sum_{i=1}^3 \Delta p_i + \Delta p_f + \Delta p_b + \Delta p_s \quad (2.14)$$

Olivieri i współautorzy w swojej pracy (Olivieri i in., 2010) zastosowali odmienne podejście do opisu hydrodynamiki takiego aparatu. Jest jednak możliwe do wykazania, że metodę cytowanych autorów można sprowadzić do stosowanego w niniejszej rozprawie równania bilansu spadków ciśnień (2.14).

Współczynniki oporów hydraulicznych λ_1 , λ_2 i λ_3 zostały obliczone z równania Blasiusa. Takie podejście do obliczania współczynników oporów podczas modelowania bioreaktorów barbotażowych stosują również Miyahara i Kowate (Miyahara i in., 1993) oraz Lu (Lu i in., 1995). Współczynnik oporu miejscowego w otoczeniu dolnej części wewnętrznej rury cyrkulacyjnej można określić za pomocą wzoru z publikacji Chisti i in. (Chisti i in., 1995)

$$\zeta_b = 11 \cdot \left(\frac{S_1}{S_b} \right) \quad (2.15)$$

Wartość współczynnika oporu w równaniu (2.15) jest zatem zależna jedynie od stosunku pola przekroju poprzecznego strefy złoża fluidalnego „1” oraz bocznej powierzchni prześwitu pod rurą cyrkulacyjną.

Wspomniane uprzednio charakterystyczne wielkości określające stan hydrodynamiczny aparatu można wyznaczyć z równania (2.14) uzupełnionego równaniami bilansu masy gazu i cieczy, a mianowicie

$$S_2 \varepsilon_2^g (u_2^c + v) = S_2 u_{0g} \quad (2.16)$$

$$S_2 (1 - \varepsilon_2^g) \cdot u_2^c = S_3 u_{03}^c + F_v^c = S_3 u_{03}^c + S_2 u_{0c} \quad (2.17)$$

Prędkości cieczy w strefie „1” i w „2” można w warunkach ustalonych powiązać równaniem ciągłości

$$S_1 u_{01}^c = S_2 u_2^c (1 - \varepsilon_2^g) \quad (2.18)$$

Korzystając z równań (2.17) i (2.18) można wyznaczyć pozorne prędkości cieczy w strefie „1” i „3” występujące w równaniach spadków ciśnień jako

$$u_{01}^c = \frac{S_2}{S_1} u_2^c (1 - \varepsilon_2^g) \quad (2.19)$$

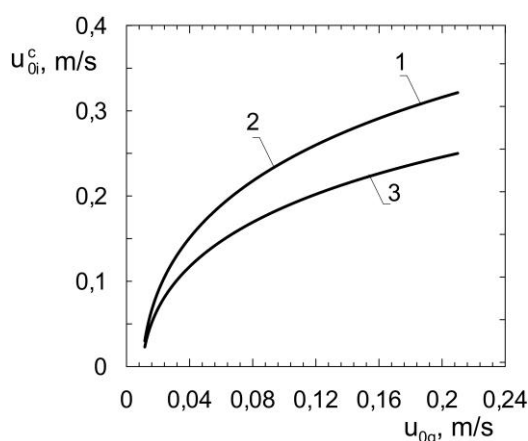
$$u_{03}^c = \frac{S_2}{S_3} [(1 - \varepsilon_2^g) \cdot u_2^c - u_{0c}] \quad (2.20)$$

Podstawiając do równania (2.14) wyrażenia (2.19) i (2.20), uzyskuje się ostatecznie układ dwóch równań z dwiema niewiadomymi. Są to: stopień zatrzymania gazu w strefie „2” oraz prędkość cieczy w strefie „2”. Pierwsze równanie wywodzi się z bilansu masy gazu (2.16), drugie zaś z bilansu ciśnień (2.14). Mamy zatem

$$\varepsilon_2^g(u_2^c + \nu) - u_{0g} = f_1(\varepsilon_2^g, u_2^c) = 0 \quad (2.21a)$$

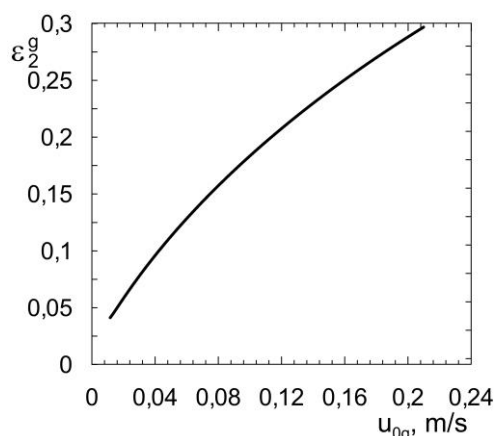
$$\Delta p - \sum_{i=1}^3 \Delta p_i - \Delta p_f - \Delta p_b - \Delta p_s = f_2(\varepsilon_2^g, u_2^c) = 0 \quad (2.21b)$$

Do rozwiązania układu równań (2.21) można zastosować metodę Newtona.



Rys. 2.2. Zmiany pozornych prędkości cieczy w poszczególnych strefach aparatu w zależności od pozornej prędkości gazu u_{0g} : 1- pozorna prędkość fazy ciekłej w strefie złoża fluidalnego „1”, 2- pozorna prędkość fazy ciekłej w strefie barbotażu „2”, 3- pozorna prędkość fazy ciekłej w strefie opadania cieczy „3” ($d_1 = d_2 = 0,3$ m ; $d_3 = 0,5$ m ; $H = 3$ m ; $H_{mf} = 0,03$ m)

Na rys. 2.2 przedstawiono pozorne prędkości cieczy w poszczególnych strefach aparatu w zależności od prędkości pozornej gazu dostarczanego do aparatu. Ilość gazu doprowadzana do strefy barbotażu „2” wpływa na wartość siły napędowej procesu, czyli ma wpływ na prędkości cieczy we wszystkich strefach aparatu. Z drugiej strony, wartość stopnia zatrzymania gazu, tj. powietrza, ma wpływ na zachodzący w aparacie aerobowy proces mikrobiologiczny. Zależność stopnia zatrzymania gazu ε_2^g od intensywności napowietrzania bioreaktora przedstawiono na rys. 2.3.



Rys. 2.3. Stopień zatrzymania gazu ε_2^g w zależności od intensywności napowietrzania wyrażonej poprzez prędkość pozorną gazu u_{0g} ($d_1 = d_2 = 0,3$ m ; $d_3 = 0,5$ m ; $H = 3$ m ; $H_{mf} = 0,03$ m)

Poniżej, na rys. 2.4 przedstawiono zależności pozornej prędkości cieczy w strefie złoża fluidalnego „1” od pozornej prędkości gazu u_{0g} . Wykresy te ilustrują występowanie poszczególnych hydrodynamicznych ograniczeń pracy hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną. Wartości parametrów, dla których otrzymano te wyniki, zamieszczono w tabeli 2.1. Wartości pozostałych parametrów były takie same we wszystkich trzech przypadkach i wynosiły: $\rho^s = 2300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $H_{mf} = 0,03$ m; $\varepsilon_{mf} = 0,5$; $\rho^c = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\eta^c = 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $\sigma^c = 7,27\cdot 10^{-2} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-2}$.

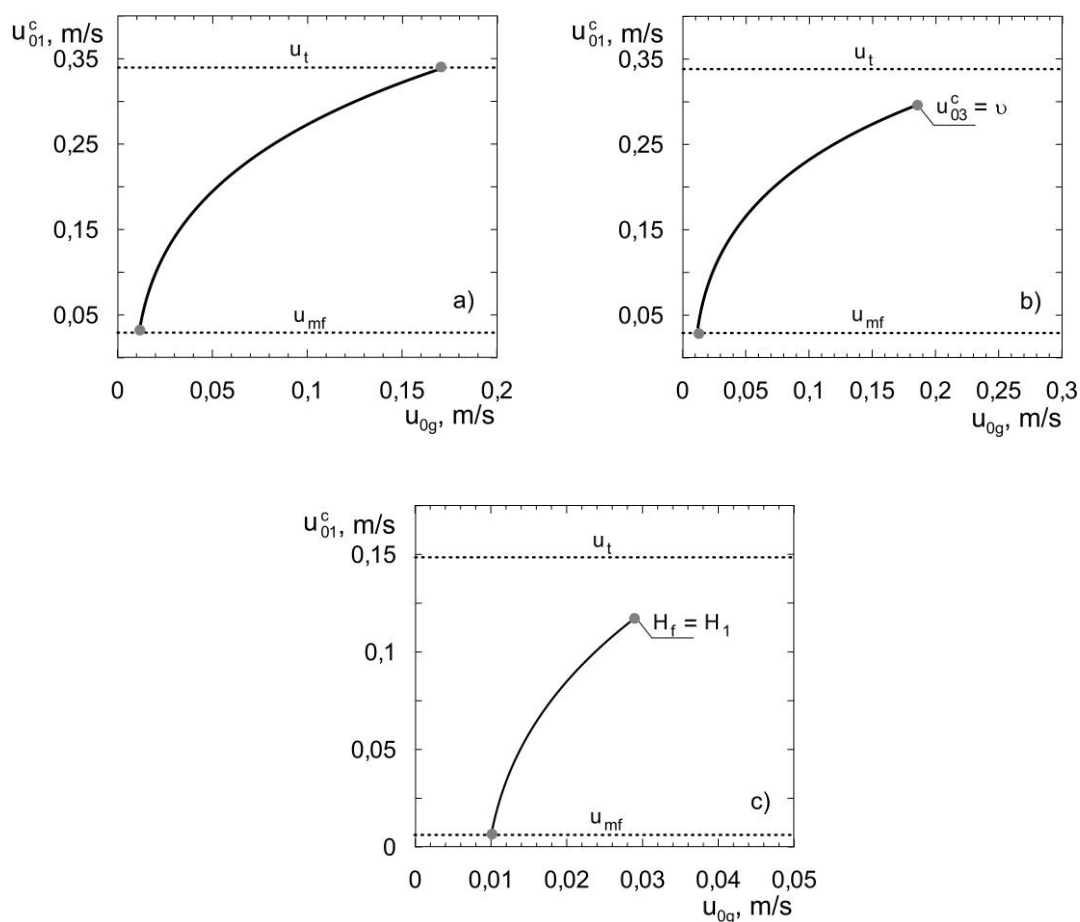
Tabela 2.1. Wartości parametrów wykorzystane w obliczeniu charakterystyk hydrodynamicznych przedstawionych na rys. 2.4.

Parametr	a)	b)	c)	Wymiar
d_1	0,3	0,3	0,3	m
d_2	0,3	0,3	0,3	m
d_3	0,5	0,45	0,45	m
H	3,0	3,0	3,0	m
H_r	0,5	0,5	0,5	m
d_s	$3,5\cdot 10^{-3}$	$3,5\cdot 10^{-3}$	$8,0\cdot 10^{-4}$	m

Przedstawione na rysunku 2.4 pozorne prędkości cieczy w strefie złoża fluidalnego „1” mogą przyjmować wartości z zakresu $[u_{mf}, u_t]$, zgodnie z warunkiem (2.3). Te graniczne wartości zostały przedstawione na wykresach liniami

przerywanymi. Na rys. 2.4a wartość pozornej prędkości cieczy w strefie „1” może rzeczywiście zmieniać się od wartości u_{mf} do wartości u_t . Jeżeli natomiast zmniejszy się zewnętrzną średnicę kolumny d_3 , to wówczas, dla pewnej prędkości gazu u_{0g} , prędkość cieczy w strefie „3” będzie większa, niż prędkość poślizgu pęcherzy gazowych (rys. 2.4b). Wówczas nie będzie już możliwości zwiększania ilości dostarczanego gazu, ponieważ przekroczone zostanie ograniczenie hydrodynamiczne (2.2).

W dalszych rozdziałach rozprawy, dotyczących modelowania i symulacji analizowanych bioreaktorów przyjęto, że aparaty takie pracują w warunkach braku pęcherzy w strefie „3”. Z rys. 2.4b można zatem określić maksymalną wartość pozornej prędkości gazu dostarczanego do aparatu. Z kolei wykres na rys. 2.4c odpowiada sytuacji, w której górną wartość prędkości gazu u_{0g} ogranicza warunek (2.6) związany z ekspansją złoża fluidalnego.



Rys. 2.4. Graniczne prędkości pozornej gazu u_{0g} dla różnych geometrii aparatu hybrydowego z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną (wartości parametrów podano w tabeli 2.1)

Wzrost prędkości gazu u_{0g} powoduje wzrost prędkości cyrkulacji cieczy w aparacie, a zatem wzrost ekspansji złoża fluidalnego w strefie „1”. Górna graniczna wartość u_{0g} przedstawiona na rys. 2.4c odpowiada warunkom całkowitego zapełnienia strefy złoża fluidalnego „1” przez złożo fluidalne. Dalsze zwiększanie prędkości gazu w aparacie spowodowałoby zatem gromadzenie się ziaren ciała stałego pod górnym sitem ograniczającym. W takich warunkach aparat hybrydowy nie działałby poprawnie.

Jednym z rozwiązań konstrukcyjnych umożliwiających zwiększenie zakresu pozornej prędkości podawanego gazu w reaktorach hybrydowych z wewnętrzną cyrkulacją cieczy jest poszerzenie strefy odgazowania cieczy „4” (rys. 2.1c). Powoduje to konieczność modyfikacji pierwotnego modelu hydrodynamiki takiego aparatu. Zastosowanie zmodyfikowanej konstrukcji eliminuje przedostawanie się pęcherzy gazu do strefy opadania cieczy „3”. Wynika z tego, że analizie należy poddać tylko ograniczenia hydrodynamiczne związane z istnieniem złoża fluidalnego (2.3) i (2.6.).

Wartość stopnia zatrzymania gazu w strefie odgazowania zależy od stopnia zatrzymania gazu w części strefy „4” znajdującej się nad strefą barbotażu, równego ε_2^g oraz stopnia zatrzymania gazu $\varepsilon_4^{g,o}$ w części pierścieniowej strefy „4”. Wartość stopnia zatrzymania gazu ε_4^g można wyznaczyć z jego definicji

$$\varepsilon_4^g = \frac{V_4^g}{V_4^g + V_4^c} \quad (2.22)$$

Objętości fazy gazowej i ciekłej znajdujących się w strefie „4” obliczymy według zależności

$$V_4^g = H_0 \varepsilon_2^g S_2 + (H_4 - H_0) \cdot \varepsilon_4^{g,o} S_4 + H_0 \varepsilon_4^{g,o} S_{40} \quad (2.23)$$

$$V_4^c = H_0 \cdot (1 - \varepsilon_2^g) S_2 + (H_4 - H_0) \cdot (1 - \varepsilon_4^{g,o}) S_4 + H_0 \cdot (1 - \varepsilon_4^{g,o}) S_{40} \quad (2.24)$$

Obecność pęcherzy gazowych w części pierścieniowej strefy „4” wpływa na sposób wyznaczania siły napędowej cyrkulacji cieczy. Wspomnianą siłę napędową Δp można zatem wyznaczyć według sposobu używanego w modelowaniu aparatów air-lift z użyciem parametru $\varepsilon^* = \varepsilon_2^g - \varepsilon_4^{g,o}$, (Tabiś i Kupiec, 2003)

$$\Delta p = H_4 \varepsilon^* \rho^c g + (H_2 - H_4) \varepsilon_2^g \rho^c g \quad (2.25)$$

Siła napędowa cyrkulacji cieczy obliczona zgodnie z równaniem (2.25) jest równoważona następującymi spadkami ciśnień:

- a) oporami przepływu w strefie złoża fluidalnego „1” (2.8), w strefie barbotażu „2” (2.9), w strefie opadania cieczy „3” (2.10)
- b) oporami w strefie odgazowania cieczy „4”, które wyliczymy z zależności

$$\Delta p_4 = 0,5 \lambda_4 \frac{H}{d_4 - (d_2 - 2s)} (u_4^c)^2 \rho^c \quad (2.26)$$

- c) spadkiem ciśnienia na złożu fluidalnym (2.11);
- d) spadkiem ciśnienia u podstawy rury cyrkulacyjnej (2.12);
- e) spadkiem ciśnienia na dwóch dnach sitowych ograniczających strefę złoża fluidalnego „1” (2.13);
- f) spadkiem ciśnienia przy nagłym zwężeniu kanału (Koch i Noworyta 1992)

$$\Delta p_r = 0,5 \zeta_r (u_3^c)^2 \rho^c \quad (2.27)$$

Porównując siłę napędową cyrkulacji cieczy z hydrodynamicznymi spadkami ciśnienia dla hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną i powiększoną strefą odgazowania cieczy, otrzymuje się równanie

$$\Delta p = \sum_{i=1}^4 \Delta p_i + \Delta p_f + \Delta p_b + \Delta p_s + \Delta p_r \quad (2.28)$$

Równania bilansu masowego gazu i cieczy (2.16), (2.17) oraz równanie ciągłości (2.18) są dla obu analizowanych aparatów z cyrkulacją wewnętrzną takie same. Aby wyznaczyć wszystkie wielkości charakteryzujące hydrodynamikę dla bioreaktora ze strefą odgazowania należy dodatkowo stworzyć równanie ciągłości dla przepływu cieczy pomiędzy strefą „2” i „4”. Z równania tego można wyznaczyć pozorną prędkość cieczy w strefie odgazowania jako

$$u_{04}^c = \frac{S_2}{S_4} (1 - \varepsilon_2^g) \cdot u_2^c \quad (2.29)$$

W zależności od tego, czy pęcherze gazowe znajdują się w części pierścieniowej strefy odgazowania, czy też nie, można w różny sposób przekształcić równanie definiujące siłę napędową procesu (2.25). Jak przedstawiono na rys. 2.5, pęcherze gazowe nie przedostają się do części cylindrycznej strefy odgazowania „4”. Nawet przy bardzo dużych natężeniach przepływu fazy gazowej, usuwane są z fazy ciekłej w obszarze leżącym nad strefą barbotażową. Z tego powodu, w modelowaniu tych aparatów można założyć brak pęcherzy gazowych w części pierścieniowej strefy odgazowania. Wówczas na wartość stopnia zatrzymania gazu w strefie „4” wpływają wyłącznie pęcherze gazowe znajdujące się nad strefą barbotażu „2”, a siłę napędową cyrkulacji cieczy definiuje równanie (2.7).

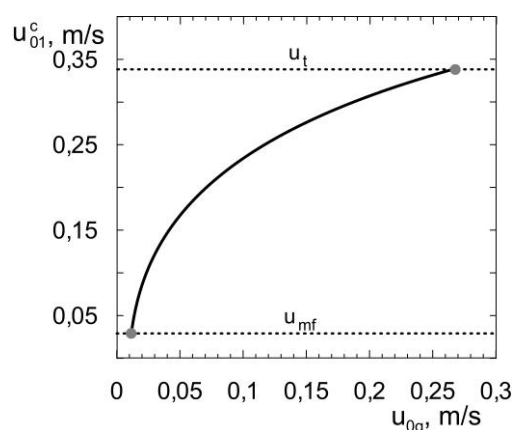


Rys. 2.5. Mechanizm odgazowania fazy ciekłej w strefie „4”
(Stanowisko badawcze w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Krakowskiej)

Stosowanie bioreaktora hybrydowego z wewnętrzną cyrkulacją cieczy i powiększoną strefą odgazowania prowadzi do wyeliminowania ograniczenia hydrodynamicznego związanego z porywaniem pęcherzy gazowych do strefy „3”. W efekcie umożliwia to bardziej intensywne napowietrzenie aparatu. Cecha ta ma istotne znaczenie w procesach aerobowych. Efekty symulacji numerycznych dla podstawowych wymiarów aparatu i ziaren ciała stałego takich samych, jak te, dla których wyniki przedstawiono na rys. 2.4b, zilustrowano na rys. 2.6. Porównanie wyników symulacji uzyskanych dla bioreaktora hybrydowego bez poszerzonej strefy odgazowania (rys. 2.4b) oraz bioreaktora posiadającego tą modyfikację (rys. 2.6.)

wykazuje wzrost możliwych do zastosowania prędkości fazy gazowej. Graniczna wartość pozornej prędkości gazu u_{0g} wynika z osiągnięcia prędkości wywiewania w strefie „1”, a nie prędkości poślizgu pęcherzy gazowych w strefie „4”. Należy pamiętać, że zastosowanie poszerzonej strefy odgazowania przy zachowaniu stałej całkowitej wysokości aparatu, H , wpływa na zmianę wysokości strefy opadania cieczy. Wysokość tej strefy należy wówczas obliczyć jako

$$H_3 = H - H_4 \quad (2.30)$$



Rys. 2.6. Graniczne wartości prędkości pozornej gazu u_{0g} dla aparatu hybrydowego z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną oraz poszerzoną strefą odgazowania cieczy ($H_4 = 0,1$ m ; $d_4 = 0,5$ m)

2.1.2. Bioreaktor z cyrkulacją zewnętrzną

Wykazano doświadczalnie (Boroń, 2016), że w bioreaktorze z cyrkulacją zewnętrzną pęcherze gazowe nie przedostają się do strefy opadania „3”. Nie jest zatem wymagane spełnienie ograniczenia (2.2). Podczas symulacji numerycznych pracy takiego bioreaktora należy rozważyć tylko ograniczenia związane z istnieniem złoża fluidalnego, tj. (2.3) i (2.6).

Siła napędowa cyrkulacji cieczy, zdefiniowana tak samo, jak dla bioreaktora z cyrkulacją wewnętrzną, mająca postać równania (2.7) bilansowana jest następującymi spadkami ciśnień:

a) oporami przepływu w strefie złoża fluidalnego „1”, w strefie barbotażu „2” oraz w strefie opadania cieczy „3”

$$\Delta p_1 = 0,5\lambda_1 \frac{H - H_r}{d_1} (u_1^c)^2 \rho^c \quad (2.31)$$

$$\Delta p_2 = 0,5\lambda_2 \frac{H_r}{d_2} (u_2^c)^2 \rho^c \quad (2.32)$$

$$\Delta p_3 = 0,5\lambda_3 \frac{H}{d_3} (u_3^c)^2 \rho^c \quad (2.33)$$

b) spadkiem ciśnienia na złożu fluidalnym

$$\Delta p_f = H_{mf} (\rho^s - \rho^c) (1 - \varepsilon_{mf}) g \quad (2.34)$$

c) spadkiem ciśnienia na dwóch sitowych ograniczających

$$\Delta p_s = \zeta_s (u_1^c)^2 \rho^c \quad (2.35)$$

d) spadkiem ciśnienia na wlocie do zewnętrznej rury cyrkulacyjnej

$$\Delta p_{m1} = 0,5\xi_1 (u_3^c)^2 \rho^c \quad (2.36)$$

e) spadkiem ciśnienia na wylocie z zewnętrznej rury cyrkulacyjnej

$$\Delta p_{m2} = 0,5\xi_2 (u_3^c)^2 \rho^c \quad (2.37)$$

f) spadkiem ciśnienia na dwóch kolanach zewnętrznej rury cyrkulacyjnej

$$\Delta p_{m3} = \xi_3 (u_3^c)^2 \rho^c \quad (2.38)$$

Pisząc bilans spadków ciśnienia, otrzymamy równanie

$$\Delta p = \sum_{i=1}^3 \Delta p_i + \Delta p_f + \Delta p_s + \sum_{i=1}^3 \Delta p_{mi} \quad (2.39)$$

Podobnie jak dla aparatu z cyrkulacją wewnętrzną, równanie (2.39) należy uzupełnić o bilanse gazu i cieczy oraz równania ciągłości pomiędzy strefą „1” i „2”. W efekcie uzyskuje się układ równań opisującego hydrodynamikę bioreaktora. Równania (2.16) - (2.20) są spełnione również dla aparatu z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. Zmianie ulega wyłącznie sposób liczenia powierzchni przekroju poprzecznego strefy „3”, co wynika z odmiennej geometrii aparatu. Układ dwóch równań (2.40) jest

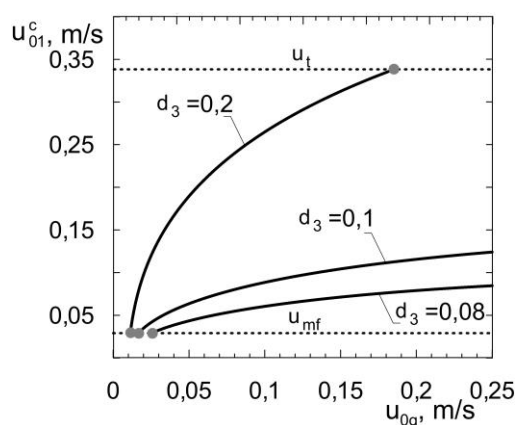
podstawą do stworzenia charakterystyki hydrodynamicznej hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną cyrkulacją cieczy

$$\varepsilon_2^g(u_2^c + v) - u_{0g} = f_1(\varepsilon_2^g, u_2^c) = 0 \quad (2.40a)$$

$$\Delta p - \sum_{i=1}^3 \Delta p_i - \Delta p_f - \Delta p_s - \sum_{i=1}^3 \Delta p_{mi} = f_2(\varepsilon_2^g, u_2^c) = 0 \quad (2.40b)$$

Rys. 2.7 przedstawia wpływ ilości gazu dostarczanego do aparatu na pozorną prędkość cieczy w strefie złoża fluidalnego. W celu określenia wpływu konstrukcji bioreaktora na jego charakterystykę hydrodynamiczną, porównywane aparaty z wewnętrzną i zewnętrzną rurą cyrkulacyjną muszą mieć podobne rozmiary. Rys. 2.7 utworzono dla aparatu z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną. Średnice i wysokości strefy „1” i „2” w tym aparacie są takie same jak w bioreaktorze z cyrkulacją wewnętrzną (tabela 2.1). Wysokość strefy opadania cieczy „3” jest również taka sama. Pozostałe parametry i właściwości fizykochemiczne mediów są jednakowe dla obydwu typów aparatów i wynoszą: $H_{mf} = 0,03$ m; $\varepsilon_{mf} = 0,5$; $\rho^s = 2300$ kg·m⁻³; $\rho^c = 1000$ kg·m⁻³; $\eta^c = 10^{-3}$ kg·m⁻¹·s⁻¹; $\sigma^c = 7,27 \cdot 10^{-2}$ kg·s⁻².

Rys. 2.7 przedstawiono zależność pozornej prędkości cieczy w strefie złoża fluidalnego „1” od prędkości gazu dostarczanego do aparatu dla trzech średnic rury cyrkulacyjnej.



Rys. 2.7. Graniczne wartości pozornej prędkości gazu u_{0g} dla aparatów hybrydowych z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną różniących się średnicą rury zewnętrznej d_3 ($d_1 = d_2 = 0,3$ m ; $H = 3$ m ; $H_r = 0,5$ m; $d_s = 3,5 \cdot 10^{-3}$ m)

Aparaty z zewnętrzną cyrkulacją cieczy umożliwiają stosowanie większych wartości u_{0g} , niż reaktory z cyrkulacją wewnętrzną. Przy dostatecznie dużych średnicach d_3 możliwe jest osiągnięcie prędkości wywiewania ziaren ciała stałego. Na rys. 2.7. zjawisko to zachodzi dla $d_3 = 0,2$ m. Jednakże zmniejszenie średnicy zewnętrznej rury cyrkulacyjnej powoduje znaczny spadek pozornej prędkości cieczy w strefie „1”. Jest to związane ze wzrostem spadku ciśnienia w strefie opadania cieczy „3” (równanie (2.33)). Jak wynika z rys. 2.7, możliwe jest stosowanie dużych prędkości gazu u_{0g} .

2.2. Badania empiryczne nad ekspansją złóż fluidalnych ciec-ciało stałe

Jedno z ograniczeń hydrodynamicznych dotyczących pracy hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych jest powiązane z ekspansją złoża fluidalnego ciało stałe - ciecz (2.6.). Niezbędny jest zatem wybór wiarygodnego wzoru umożliwiającego wyznaczenie wysokości dynamicznej złoża w szerokim przedziale liczb fluidyzacji. Istotna jest przede wszystkim poprawność stosowanej korelacji dla warunków zbliżonych do punktu wywiewania złoża.

Zagadnienie ekspansji złóż fluidalnych ciało stałe - ciecz było przedmiotem prac wielu badaczy (Tripathy i in., 2013; Chen i in., 2010; Miura i in., 2001). Badania takie prowadzone są od wielu lat (Fan i in., 1963; Kmiec, 1980). W literaturze można znaleźć korelacje empiryczne wiążące dynamiczną wysokość złoża fluidalnego z prędkością przepływu czynnika fluidyzującego. W celu weryfikacji istniejących zależności korelacyjnych, przeprowadzono badania doświadczalne ekspansji złóż dwufazowych ciało stałe - ciecz. Czynnikiem fluidyzującym była woda. Jest to medium swoimi właściwościami najbardziej zbliżone do środowiska prowadzenia procesów mikrobiologicznych. Badania wykonano dla materiałów różniących się gęstością i współczynnikami kształtu, ale posiadających średnice z tego samego zakresu $d_s \in [4,25 \cdot 10^{-4} \text{ m}; 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}]$. Stosowanymi drobnoziarnistymi materiałami były: piasek, cegła oraz węgiel kamienny. W całym przedziale zmienności liczb fluidyzacji obserwowano występowanie jednorodnego złoża fluidalnego.

Etapem wstępnym badań doświadczalnych było wyznaczenie charakterystyk geometrycznych stosowanych materiałów. Określono je za pomocą analizatora

wielkości i kształtu cząstek *Morphologi G3*. Mikroskop ten posiada dedykowane oprogramowanie komputerowe i dokonuje pomiarów średnic oraz współczynników kształtu osobno dla każdego ziarna z próbki reprezentatywnej, w przestrzeni 2D. Wynikiem pomiaru były rozkłady średnic i współczynników kształtu ziaren badanej próbki. Pomiar taki umożliwił wyznaczenie średnich wartości parametrów geometrycznych materiałów drobnoziarnistych. W tabeli 2.3 przedstawiono charakterystykę materiałów drobnoziarnistych użytych w eksperymentach.

Tabela 2.3. Charakterystyka materiałów drobnoziarnistych użytych w eksperymentach

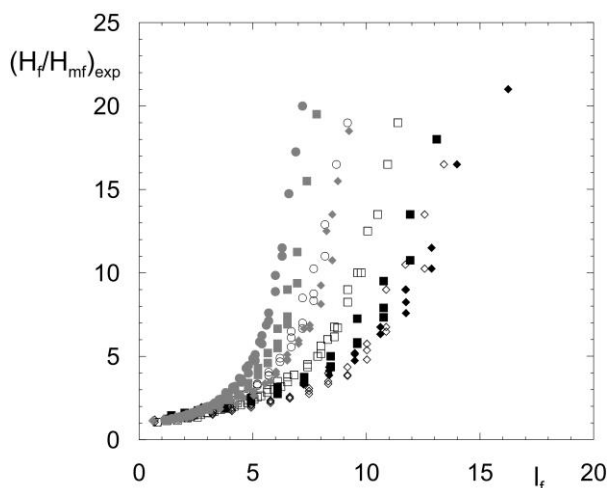
Zakres średnic frakcji (analiza sitowa), [mm]		Analizowany parametr		
		Średnia średnica [mm]	Współczynnik kształtu	Gęstość ciała stałego [kg/m ³]
Węgiel	1,0 – 0,8	0,9	0,672	1412
	0,8 - 0,63	0,72	0,669	
	0,63 - 0,425	0,53	0,633	
Cegła	1,0 – 0,8	0,9	0,754	2384
	0,8 - 0,63	0,72	0,751	
	0,63 - 0,425	0,53	0,745	
Piasek	1,0 – 0,8	0,9	0,925	2620
	0,8 - 0,63	0,72	0,936	
	0,63 - 0,425	0,53	0,937	

Wyniki badań doświadczalnych fluidyzacji w układzie dwufazowym ciecz - ciało stałe zebrano na rys. 2.8. Jak można zauważyć, uzależnienie dynamicznej wysokości złoża wyłącznie od wartości liczby fluidyzacji jest niewystarczające. Z tego powodu postawiono dobrać spośród istniejących korelacji literaturowych zależność, która będzie jak najlepiej oddawać wartości doświadczalne ekspansji złoża dla możliwie dużego zakresu liczb fluidyzacji.

Do obliczeń dynamicznej wysokości złoża fluidalnego, w charakterze analizy porównawczej, użyto zarówno prostych korelacji empirycznych uwzględniających wyłącznie wpływ liczby fluidyzacji na ekspansję złoża, jak również korelacji bardziej

rozbudowanych, które zawierają właściwości fizykochemiczne środowiska, tj. zarówno cieczy, jak i ciała stałego. Te ostatnie można ogólnie zapisać jako

$$\varepsilon_{mf} = \varphi(\text{Re}, \text{Ar}, l_f, \Phi_s) \quad (2.41)$$



Rys. 2.8. Wyniki badań doświadczalnych fluidyzacji ciekowej materiałów drobnoziarnistych:

- ◇ – piasek $d_s = 0,53$ mm, ◆ – węgiel $d_s = 0,53$ mm; ◆ – cegła $d_s = 0,53$ mm;
- – piasek $d_s = 0,72$ mm, ■ – węgiel $d_s = 0,72$ mm; ■ – cegła $d_s = 0,72$ mm;
- – piasek $d_s = 0,90$ mm, ● – cegła $d_s = 0,90$ mm

Prostą korelację na obliczenie porowatości złoża fluidalnego ciecz - ciało stałe zaproponował Razumow (1975)

$$\varepsilon_f = 1 - \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{a + bl_f} \quad (2.42)$$

Współczynniki a i b są parametrami pochodzenia empirycznego. Znając porowatość i wysokość złoża w warunkach minimum fluidyzacji oraz porowatość złoża dla danej liczby fluidyzacji l_f , można obliczyć jego wysokość dynamiczną według znanego wzoru

$$H_f = H_{mf} \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{1 - \varepsilon_f} \quad (2.43)$$

Kmieć (1980) w propozycji swojej korelacji, potwierdzonej własnymi licznymi badaniami doświadczalnymi, uwzględnił wpływ liczby Reynoldsa oraz Archimedes

$$\varepsilon_f = 1,733 \cdot \text{Re}_s^{0,2926} \cdot \text{Ar}^{-0,209} \quad (2.44)$$

Stosunkowo niedawno opublikowana korelacja Triphy`ego (2013) ma natomiast postać

$$\frac{H_f}{H_{mf}} = 1 + 6 \cdot 10^{-7} \cdot l_f^{1,4046} \cdot \left(\frac{\rho^c}{\rho^s} \right)^{1,4843} \left(\frac{d_r}{d_s} \right)^{1,962} \quad (2.45)$$

Ekspansję złoża można również wyznaczyć z równań półempirycznych. Przykładowo, w celu zastosowania równania Leva (1959) należy założyć, że złożo fluidalne jest traktowane jak warstwa wypełnienia stacjonarnego o zmieniającej się porowatości. Ponadto, podczas stosowania tego równania należy skorzystać z właściwości złoża fluidalnego polegającej na stałym spadku ciśnienia podczas fluidyzacji przy zmieniającej się prędkości przepływu medium fluidyzującego. Równanie Leva przyjmie zatem postać

$$\lambda \cdot \frac{1}{d_s} \cdot \frac{u_f^2}{2} \cdot \rho^c \left(\frac{(1 - \varepsilon_f)^{2-n}}{\varepsilon_f^3} \cdot \Phi_s^{3-n} \right) - (\rho^s - \rho^c) \cdot g = 0 \quad (2.46)$$

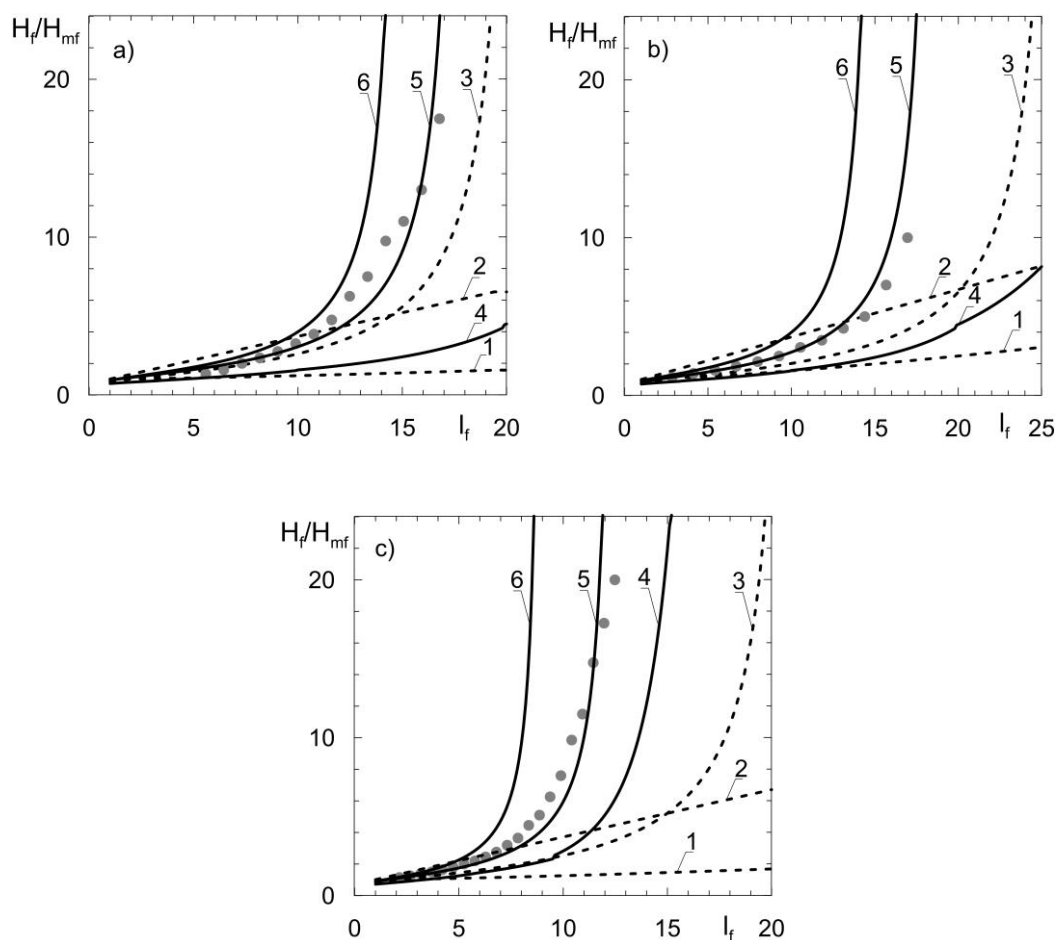
W równaniu (2.46) można zastosować empiryczną zależność $\lambda = f(\text{Re}, \varepsilon_f)$ zaproponowaną przez Erguna (1952). Otrzymuje się w ten sposób wzór (2.47), który umożliwia wyznaczenie porowatości złoża fluidalnego

$$\frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_f)}{\varepsilon_f^3 \cdot \Phi_s^2} \cdot \text{Re}_s^2 + \frac{1,75}{\varepsilon_f^3 \cdot \Phi_s} \cdot \text{Re}_s^2 - \text{Ar} = 0 \quad (2.47)$$

W literaturze istnieje tzw. model opływowy, przedstawiony przez Dziubińskiego (2009). Wynika on z bilansu sił dla pojedynczego ziarna ciała stałego, czyli porównania siły ciężkości z sumą sił wyporu i oporu ośrodka. Na tej podstawie została zaproponowana zależność (Dziubiński, 2009)

$$\varepsilon_f^{4,7} = \frac{(C_x)_u \cdot A_s \cdot \rho^c \cdot u_f^2}{2 \cdot V_s \cdot g \cdot (\rho^s - \rho^c)} \quad (2.48)$$

Graficzne wyniki zastosowania przedstawionych powyżej korelacji umożliwiających obliczenie ekspansji dwufazowych złóż fluidalnych ciecz - ciało stałe zilustrowano na rys. 2.9. Wykresy te przedstawiają wyniki tylko dla jednej wartości średniej średnicy ziaren. Dla pozostałych średnic ziaren wyniki są jakościowo i ilościowo podobne, dlatego nie zamieszczano ich w rozprawie. Na rys. 2.9 naniesiono również wyniki własnych badań doświadczalnych. Zestawienie takie umożliwia nie tylko porównanie dostępnych w literaturze zależności, ale również wybór korelacji najlepiej oddającej wyniki doświadczalne.



Rys. 2.9. Porównanie wybranych korelacji literaturowych z wynikami własnych badań doświadczalnych fluidyzacji ciało stałe - ciecz: a) piasek, $d_s = 0,90$ mm, $\rho^s = 2620$ kg/m³; b) węgiel, $d_s = 0,90$ mm, $\rho^s = 1412$ kg/m³; c) cegła, $d_s = 0,90$ mm, $\rho^s = 2384$ kg/m³
 1- Thripathy (2013); 2- Razumov (1975) ($a = 0,715$; $b = 0,30$); 3- Kmieć (1980);
 4- Leva (1959); 5- Dziubiński (2009); 6- Ergun (1952);
 ● – wyniki doświadczalne

Wyniki przedstawione na rys. 2.9 ilustrują znaczną rozbieżność w przewidywaniu ekspansji złóż fluidalnych, obliczonych na podstawie dostępnych w

literaturze korelacji zarówno empirycznych, jak i pół-empirycznych. Jedynie dla dostatecznie małych liczb fluidyzacji, odpowiadających niewielkiej ekspansji złoża, wszystkie korelacje dają podobne wyniki. Znaczne różnice uzyskuje się natomiast dla wysokich liczb fluidyzacji. Niektóre z korelacji empirycznych nie oddają nawet nieliniowego wzrostu dynamicznej wysokości złoża. Spośród analizowanych korelacji empirycznych tylko równanie Kmiecica (1980) oddaje tę nieliniowość, chociaż rozbieżność pomiędzy tą korelacją, a danymi doświadczalnymi jest zbyt duża. Z kolei wszystkie korelacje pół-empiryczne oddają nieliniowy trend wzrostu dynamicznej wysokości złoża. Wyniki, które obarczone są najmniejszym błędem dla dużych wartości l_f uzyskuje się z równania Dziubińskiego (2009).

Analiza uzyskanych wyników wskazuje korelację Dziubińskiego (2009) jako najlepiej oddającą nieliniowy wzrost ekspansji złoża materiału drobnoziarnistego przy zwiększającej się prędkości czynnika fluidyzującego. Korelacja ta pozwala w dostatecznie dobry sposób przybliżyć wyniki doświadczalne, nawet dla dużych wartości liczb fluidyzacji. Z tego powodu zastosowano ją w obliczeniach związanych z symulacjami numerycznymi omówionymi w dalszej części rozprawy.

3. MODELOWANIE MATEMATYCZNE HYBRYDOWYCH BIORAKTORÓW FLUIDYZACYJNYCH

W rozdziale pierwszym sformułowano podstawowe cele pracy. Są nimi: modelowanie i analiza właściwości stacjonarnych trzech fluidyzacyjnych bioreaktorów hybrydowych, a mianowicie: aparatu z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną, bioreaktora z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną oraz aparatu z cyrkulacją wewnętrzną i poszerzoną strefą odgazowania cieczy. Schematy tych aparatów przedstawiono w poprzednim rozdziale na rys. 2.1. Omówiono tam ich budowę, sposoby pracy oraz podstawowe właściwości hydrodynamiczne.

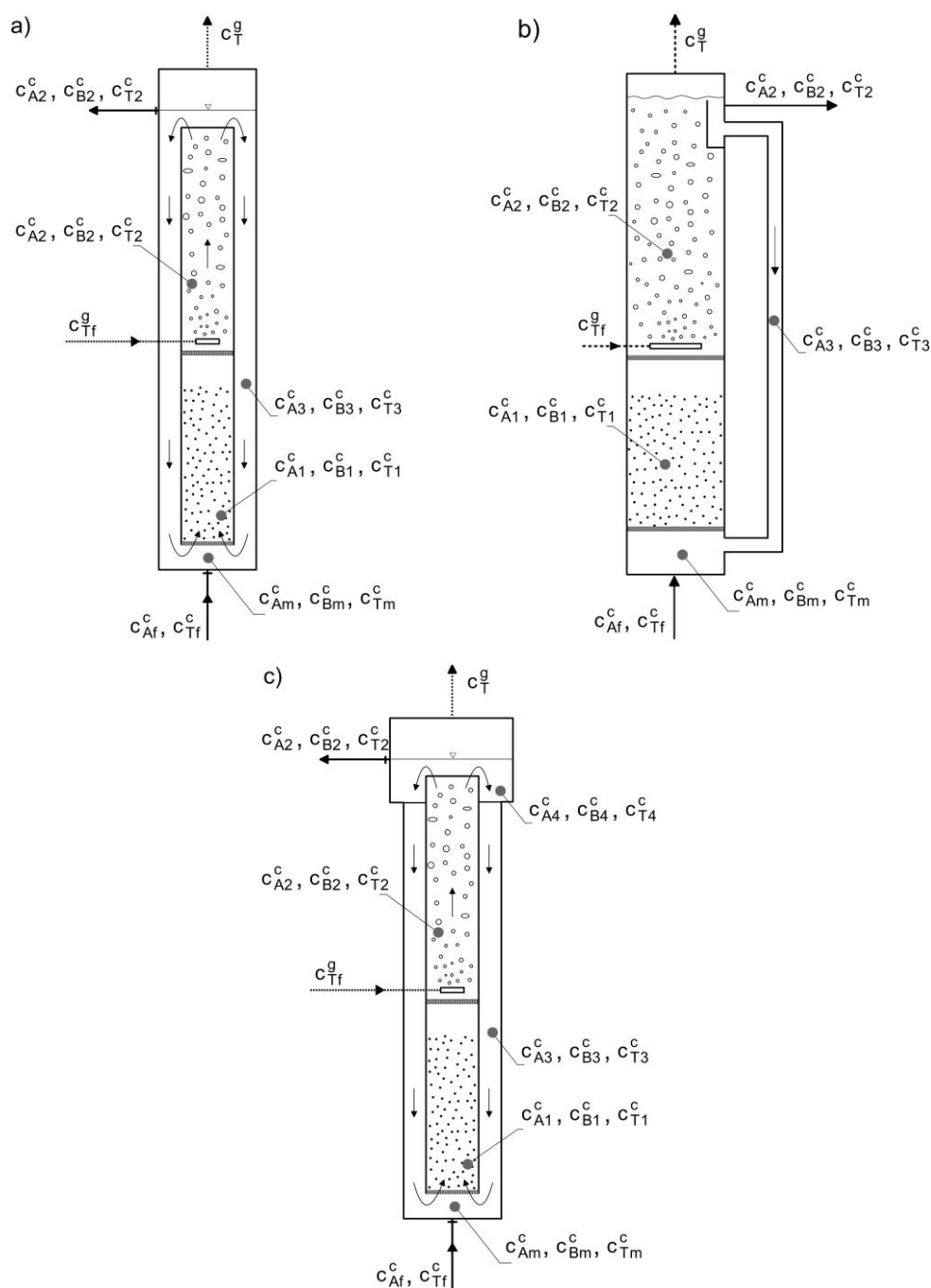
Bioreaktory są obiektami nieliniowymi. Dlatego do wyznaczenia ich charakterystyki stacjonarnej użyto elementów analizy nieliniowej.

Pierwszym etapem w realizacji wspomnianych celów pracy jest utworzenie modeli matematycznych wymienionych trzech bioreaktorów hybrydowych. Przyjęto, że w aparatach tych przebiega mikrobiologiczny proces aerobowy według kinetyki dwusubstratowej. Reagentami są: substrat węglowy z grupy węglowodorów lub węglowodanów oraz tlen. Równania modelu zostaną sformułowane w sposób ogólny tak, aby można było użyć równań kinetycznych dla dowolnego procesu mikrobiologicznego przebiegającego w obecności dwóch substratów ograniczających wzrost biomasy.

Przy tworzeniu równań opisujących pracę bioreaktorów uwzględniono ich charakterystyki hydrodynamiczne opisane w poprzednim rozdziale, w tym liczbę faz obecnych w poszczególnych strefach analizowanych aparatów.

Na rys. 3.1 przedstawiono schematy ideowe analizowanych reaktorów mikrobiologicznych z naniesionymi oznaczeniami stężeń substratu węglowego A , rozpuszczonego tlenu T i biomasy B w poszczególnych strefach tych obiektów. Oznaczenia te zostaną użyte w tworzonych modelach matematycznych.

Jak dotychczas, nie znaleziono w literaturze informacji o modelowaniu takich bioreaktorów. Nie ma też doniesień o właściwościach stacjonarnych, ani dynamicznych takich aparatów. Zatem przedstawiony tu materiał zawiera elementy nowości.



Rys. 3.1. Oznaczenia stężeń substratu węglowego A, biomasy B i tlenu T w poszczególnych strefach hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych: a) z wewnętrzną cyrkulacją cieczy, b) z zewnętrzną cyrkulacją, c) z wewnętrzną cyrkulacją i poszerzoną strefą odgazowania

Na schematach przedstawionych na rys. 3.1 numerem „1” oznaczono strefę złoża fluidalnego, strefa barbotażu ma numer „2”, strefę opadania cieczy oznaczono numerem „3”, zaś strefie odgazowania nadano numer „4”. Powietrze, będące źródłem tlenu, jest dostarczane u podstawy strefy barbotażu, tj. nad górnym dnem sitowym. Przyjęto, że w strumieniu cieczy zasilającej aparat występuje tylko substrat węglowy i tlen, nie ma natomiast biomasy.

Faza ciekła pozbawiana jest pęcherzy gazu w strefie odgazowania, a następnie przepływa strefą opadania cieczy „3” pod dolne sito ograniczające strefę „1”. W tym miejscu łączą się ze sobą dwa strumienie fazy ciekłej, tj. opuszczający strefę opadania oraz świeży strumień zasilający aparat. Do strefy „1” dostarczana jest zatem faza ciekła o stężeniu innym, niż na końcu strefy „3”. Stężenia reagentów i biomasy w strumieniu zasilającym strefę „1” oblicza się z bilansów masy w węźle mieszania cieczy

$$F_{V1}^c = F_{V3}^c + F_{Vf}^c \quad (3.1a)$$

$$c_{Am}^c \cdot F_{V1}^c = c_{A3}^c \cdot F_{V3}^c + c_{Af}^c \cdot F_{Vf}^c \quad (3.1b)$$

$$c_{Bm}^c \cdot F_{V1}^c = c_{B3}^c \cdot F_{V3}^c + c_{Bf}^c \cdot F_{Vf}^c \quad (3.1c)$$

$$c_{Tm}^c \cdot F_{V1}^c = c_{T3}^c \cdot F_{V3}^c + c_{Tf}^c \cdot F_{Vf}^c \quad (3.1d)$$

Po prostych przekształceniach otrzymuje się wyrażenia opisujące stężenia reagentów w strumieniu opuszczającym węzeł mieszania

$$c_{Am}^c = \xi \cdot c_{A3}^c + (1 - \xi)c_{Af}^c \quad (3.2a)$$

$$c_{Bm}^c = \xi \cdot c_{B3}^c \quad (3.2b)$$

$$c_{Tm}^c = \xi \cdot c_{T3}^c + (1 - \xi)c_{Tf}^c \quad (3.2c)$$

W równaniach (3.2) występuje współczynnik recyrkulacji cieczy ξ będący jednym z ważniejszych parametrów pracy hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego. Współczynnik recyrkulacji jest definiowany jako stosunek objętościowego natężenia przepływu cieczy w strefie opadania „3” (strumień zawracany) do objętościowego

natężenia cieczy przepływającej przez strefę złoża fluidalnego „1”, a tym samym przez strefę barbotażową „2”

$$\xi = \frac{F_{V3}^c}{F_{V1}^c} \quad (3.3)$$

W bioreaktorach hybrydowych cyrkulacja cieczy nie jest wymuszana zewnątrz, tj. za pomocą pompy, ale wynika bezpośrednio z hydrodynamiki aparatu. Jak wykazano w poprzednim rozdziale, istnieją dwie granice szybkości cyrkulacji: dolna i górna, odpowiadające istnieniu złoża fluidalnego w strefie „1”. Są to zatem granice pochodzenia hydrodynamicznego. Jednak szybkość cyrkulacji cieczy ma znaczny wpływ na stopień jej natlenienia. Większej intensywności napowietrzania strefy barbotażu odpowiada bowiem większa szybkość cyrkulacji cieczy. Aby w procesach aerobowych nie dopuścić do niedotlenienia mikroorganizmów, należy do strefy barbotażu „2” dostarczać powietrze w wystarczającej ilości. Z wymienionych powodów można zatem mówić o dwóch minimalnych wartościach współczynnika recyrkulacji ξ . Jedną z tych minimalnych wartości wynika z zapewnienia istnienia złoża fluidalnego, druga zaś z zapotrzebowania na tlen. Jeżeli warunki pracy hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego odpowiadają wartości stopnia recyrkulacji mniejszej od większej z tych dwóch wartości minimalnych, to aparat nie będzie funkcjonował prawidłowo. Zagadnienie to omówiono we wcześniejszym opracowaniu (Tabiś i Boroń, 2015). Można próbować uniknąć zjawiska niedotlenienia mikroorganizmów dostatecznie zwiększając intensywności napowietrzania strefy barbotażu. Jednak wówczas istnieje niebezpieczeństwo przekroczenia prędkości unoszenia ziaren. Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, spowoduje to ich zatrzymanie pod górnym dnem sitowym, a więc i zanik złoża fluidalnego. Większa szybkość cyrkulacji cieczy może również powodować przenoszenie pęcherzy powietrza do strefy opadania „3”, co byłoby niezgodne z założonymi warunkami pracy aparatu. Z wymienionych tu powodów, przy wyznaczaniu gałęzi stanów stacjonarnych takich bioreaktorów, kiedy zmieniają się parametry wpływające na hydrodynamikę aparatu, należy sprawdzać wartość współczynnika recyrkulacji dla każdej wartości danego parametru kontynuacyjnego.

Tworząc modele matematyczne analizowanych w pracy bioreaktorów hybrydowych przyjęto zgodnie z dotychczasową wiedzą, że proces mikrobiologiczny przebiega w biofilmie powstałym na inertnych ziarnach drobnoziarnistego nośnika, czyli w strefie złoża fluidalnego oraz w fazie ciekłej, obecnej we wszystkich strefach aparatu.

Przy tworzeniu wspomnianych modeli matematycznych dla bioreaktorów przedstawionych na rys. 3.1 kierowano się zasadą uniwersalności, to znaczy możliwości ich użycia do opisu pracy aparatów zarówno z wewnętrzną jak i zewnętrzną rurą cyrkulacyjną. Wykazano, że zarówno bilanse masowe substratów oraz biomasy, jak i wyrażenia określające międzyfazowe przenoszenia masy dla obydwu aparatów w strefach „1”, „2” i „3” są takie same. Jedynie w przypadku bioreaktora z poszerzoną strefą odgazowania (rys. 3.1c) należy utworzyć dodatkowe równania opisujące proces w strefie „4”. Różnica w modelach matematycznych bioreaktorów z zewnętrzną lub wewnętrzną rurą cyrkulacyjną wynika wyłącznie z geometrii aparatu, tj. z odmiennego sposobu obliczania pola przekroju poprzecznego strefy opadania cieczy „3”. W różny sposób obliczana jest również charakterystyka hydrodynamiczna aparatów.

Modelem matematycznym danego hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego jest zbiór równań wynikających z bilansów masowych fazy ciekłej w poszczególnych strefach aparatu, z równań bilansu gazu w trefie barbotażu oraz z równań opisujących proces mikrobiologiczny w biofilmie powstałym na drobnoziarnistym nośniku. Niezależnie od sposobu modelowania faz płynnych, ilościowy opis procesu w biofilmie jest taki sam w każdym z omawianych tu trzech bioreaktorów.

3.1. Modele graniczne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych

Przystępując do tworzenia równań modelu każdego obiektu przepływowego, stoimy przed koniecznością określenia struktury strumieni mediów w tym obiekcie. Od tej charakterystyki hydrodynamicznej zależy bowiem typ uzyskanych równań. I tak, jeżeli w obiekcie funkcjonuje doskonałe wymieszanie, to tworzy to mechanizm do ujednolicenia pól stężeń i temperatury. Przykładem jest tzw. idealny przepływowy

reaktor zbiornikowy. Wówczas dynamikę takiego obiektu opisuje układ równań różniczkowych zwyczajnych. Jeżeli w obiekcie istnieją przestrzenne rozkłady pól zmiennych stanu, to wówczas jego dynamikę opisują układy równań różniczkowych cząstkowych. Tym sposobem, struktura strumienia mediów wpływa na typ uzyskanych równań modelu i na stopień trudności ich rozwiązania.

Jak wiadomo, przepływ tłokowy i całkowite wymieszanie, to dwie skrajne struktury strumieni mediów. Dlatego zaproponowano hipotezę, że przyjęcie tych skrajnych struktur strumieni powinno ujawnić największe możliwe różnice w charakterystyce stacjonarnej analizowanych w pracy hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Utworzono zatem dwie grupy modeli matematycznych tych aparatów. W jednej z nich założono całkowite wymieszanie cieczy we wszystkich strefach aparatu. W drugiej grupie modeli przyjęto całkowite wymieszanie cieczy w strefie złoża fluidalnego „1”, oraz przepływ tłokowy cieczy w strefach barbotażu „2” i opadania cieczy „3”. Gdyby okazało się, że te dwie skrajne struktury mediów dają wyniki zbliżone, to na tej podstawie można by wnioskować, iż struktura strumieni cieczy jest elementem wykazującym się małą czułością parametryczną i błąd w jej określeniu jest do pominięcia.

Założenie o całkowitym wymieszaniu cieczy w strefie złoża fluidalnego uzasadnia się w literaturze intensywnym ruchem ziaren ciała stałego. Tworzy to mechanizm wyrównujący stężenia w tej strefie.

Przyjmując wspomniane skrajne warunki hydrodynamiczne w pozostałych dwóch strefach, można podać następujące rozumowanie. Rozważmy strefę barbotażu „2”. Są dwa argumenty przemawiające za istnieniem mechanizmów wyrównujących stężenia. Pierwszym jest obecność pęcherzy gazowych, co zawsze powoduje wymieszanie cieczy (Kafarov i in., 1983; Dunn i in., 2000; Schugerl i Bellgard, 2000). Drugim elementem jest cyrkulacja cieczy (Grzywacz, 2012; Grzywacz, 2013). Cyrkulacja powoduje, że przy jednokrotnym przepływie przez aparat, spadki stężeń substratów w każdej z jego stref są praktycznie do pominięcia. Takie założenie co do struktury przepływu mediów ma charakter graniczny, ale jest możliwe do zastosowania, według dostępnych doniesień literaturowych (Tabiś i Gawdzik, 1989; Schugerl i Bellgard, 2000, Grzywacz, 2012). Zgodnie z założeniem o sposobie pracy modelowanych bioreaktorów, w strefie opadania cieczy „3” zakłada się brak pęcherzy gazowych. Nie ma tu mechanizmu mieszania powodowanego obecnością pęcherzy

powietrza.. Pozostaje jednak drugie uzasadnienie wynikające z intensywnej cyrkulacji cieczy.

W świetle powyższego, powstaje pytanie: jak można uzasadniać drugi krańcowy model struktury strumienia cieczy w strefach „2” i „3”, tj. przepływ tłokowy. Według dotychczas dostępnych danych literaturowych, przy dostatecznie dużych wysokościach aparatów barbotażowych i przy niezbyt dużych wartościach średniego czasu przebywania fazy ciekłej, charakter przepływu obu faz może zbliżyć się do przepływu tłokowego (Chisti i Moo-Young, 1987; Chisti, 1989; Tabiś i Grzywacz, 2011). Założenie o przepływie tłokowym w strefie opadania cieczy może być bliskie rzeczywistości przy dostatecznie smukłych aparatach hybrydowych i wówczas, kiedy strefa ta ma dostatecznie mały przekrój poprzeczny, w porównaniu z przekrojami w pozostałych dwóch strefach (Ritchie i Hill, 1995; Grzywacz, 2012).

3.1.1. Model z idealnym wymieszaniem cieczy

Z oceny *a priori* biologicznej aktywności mikroorganizmów w poszczególnych strefach aparatu, pochodzącej z ich sumarycznego stężenia wynika, że istotną częścią bioreaktorów hybrydowych jest strefa złoża fluidalnego „1”. Mamy tam bowiem do czynienia z biomasą zawieszoną w fazie ciekłej, jak również z biofilmem powstałym na dużej powierzchni drobnoziarnistego nośnika.

Grubość biofilmu zmienia się w zależności od warunków panujących w aparacie, w szczególności od stężeń reagentów w fazie ciekłej. Z tego powodu, przy wyznaczaniu gałęzi stanów stacjonarnych bioreaktora należy w programie przewidzieć spełnienie ograniczeń hydrodynamicznych wynikających z istnienia złoża fluidalnego w każdym punkcie takiej gałęzi.

Strefę złoża fluidalnego opisują równania zachowania masy dla substratów oraz biomasy oddzielnie dla fazy ciekłej i biofilmu. Rozważmy w pierwszej kolejności fazę ciekłą. Przy tworzeniu bilansów masy substratu węglowego A i rozpuszczonego tlenu T uwzględnia się szybkość dopływu i odpływu konwekcyjnego danego reagenta, szybkość jego zużywania w procesie mikrobiologicznym zachodzącym w cieczy oraz szybkość międzyfazowego przenoszenia między cieczą, a powierzchnią biofilmu. Stąd szybkość akumulacji masy obydwu reagentów w cieczy obecnej w tej strefie zapiszemy równaniami

$$V_1^c \frac{dc_{Al}^c}{dt} = F_{V1}^c (c_{Am}^c - c_{Al}^c) - V_1^c \cdot r_A^c(c_{Al}^c, c_{Bl}^c, c_{T1}^c) - k_{sA} A_s (c_{Al}^c - c_{As}^c) \quad (3.4a)$$

$$V_1^c \frac{dc_{T1}^c}{dt} = F_{V1}^c (c_{Tm}^c - c_{T1}^c) - V_1^c \cdot r_T^c(c_{Al}^c, c_{Bl}^c, c_{T1}^c) - k_{sT} A_s (c_{T1}^c - c_{Ts}^c) \quad (3.4b)$$

Bilans biomasy B uwzględnia jej dopływ i odpływ ze strumieniem konwekcyjnym, przyrost biomasy wskutek procesu mikrobiologicznego w cieczy oraz przenoszenie biomasy z biofilmu powodowane zjawiskiem częściowego jego zrywania. Istnieją różne mechanizmy zrywania biofilmu od stałego podłoża, a samo zjawisko, jak dotychczas, trudno poddaje się ścisłemu opisowi ilościowemu i nadal nie jest w pełni poznane (Stewart, 1993; Nicolella i inni, 1997; Kommedal i Bakke, 2003, Chambless i Stewart, 2007; Tabiś i Skoneczny, 2012).

Mając na względzie wymienione elementy, szybkość akumulacji biomasy w fazie ciekłej w strefie złoża fluidalnego „1” można zapisać jako

$$V_1^c \frac{dc_{Bl}^c}{dt} = F_{V1}^c (c_{Bm}^c - c_{Bl}^c) + V_1^c \cdot r_B^c(c_{Al}^c, c_{Bl}^c, c_{T1}^c) + k_{det} \cdot V^b \bar{\rho}_b x_a \quad (3.4c)$$

Postać wyrazu opisującego zrywanie biofilmu z ziaren nośnika w równaniu (3.4c) wynika z założenia o proporcjonalności szybkości odrywania biowarstewki do jej całkowitej objętości (Tang i in., 1987; Olivieri i in., 2011). Współczynnikiem proporcjonalności jest stała zrywania k_{det} . Taki opis kinetyki zrywania jest stosowany w wielu opracowaniach z zakresu modelowania bioreaktorów fluidyzacyjnych (Tang i in., 1987; Olivieri i in., 2011; Stryjewski, 2015).

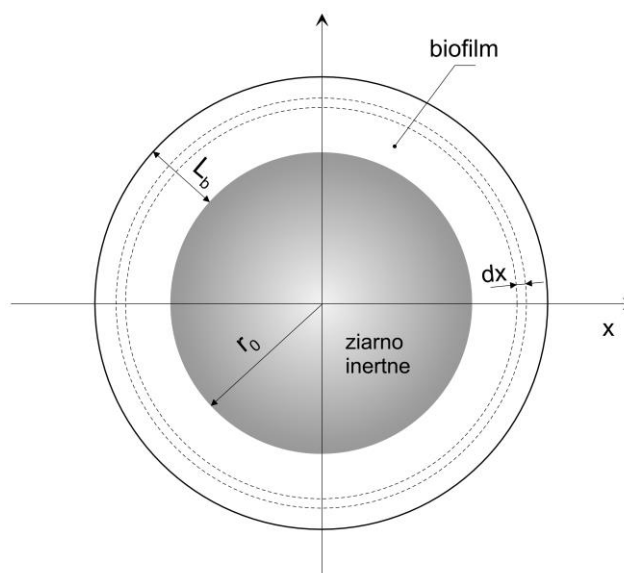
Występujące w równaniach (3.4) stężenia reagentów, tj. substratu węglowego i tlenu oraz biomasy, w strumieniu zasilającym strefę „1”, tj. c_{Am}^c , c_{Bm}^c i c_{Tm}^c , dane są wyrażeniami (3.2), zaś współczynniki wnikania masy k_{sA} i k_{sT} obliczano z równania kryterialnego zaproponowanego przez Lakshmiiego i Settiego (Lakshmi i Setty, 2008) dla procesów prowadzonych w złożach fluidalnych ciecz-ciało stałe

$$Sh = Re^{0,5895} \cdot Sc^{0,2048} \quad (3.5)$$

gdzie $Sh = \frac{k_{si} d_0}{D_{ei}}$, $Re = \frac{u_{01}^c d_0 \rho^c}{\eta^c}$, $Sc = \frac{\eta^c}{\rho^c D_{ei}}$.

Druga grupa równań wchodzących w skład modelu strefy „1” opisuje proces mikrobiologiczny w biofilmie. W pracy przyjęto kulisty kształt drobnoziarnistego nośnika inertnego oraz równomierny wzrost przestrzenny błony biologicznej. To drugie założenie można uznać za uzasadnione ze względu na wzajemny, dynamiczny kontakt bioziaren w złożu fluidalnym, co powoduje częściowe mechaniczne ścieranie biofilmu i w miarę jednorodną jego grubość.

Na rys. 3.2 przedstawiono wielkości charakteryzujące pojedyncze bioziarno, tj. inertny nośnik z powstałym biofilmem. Liniami przerywanymi zaznaczono różniczkową sferę bilansowania o grubości dx .



Rys. 3.2. Wielkości charakteryzujące bioziarno, tj. inertny nośnik z biofilmem

Rozkłady stężeń substratu węglowego oraz tlenu analizuje się względem współrzędnej położenia przyjmującej wartości $x \in [r_0, r_0 + L_b]$. Szybkość akumulacji masy reagentów jest wypadkową z szybkości dyfuzyjnego dopływu i odpływu masy z bilansowej objętości różniczkowej oraz ubytku substratów wskutek procesu mikrobiologicznego. Dla kinetyki dwusubstratowej modelem matematycznym procesu w biofilmie jest zatem układ dwóch różniczkowych równań cząstkowych (3.6) utworzonych odpowiednio dla substratu węglowego A i tlenu T

$$4\pi x^2 \frac{\partial c_A^b}{\partial t} dx = 4\pi x^2 D_{eA} \frac{\partial c_A^b}{\partial x} - 4\pi (x-dx)^2 \cdot \left(D_{eA} \cdot \frac{\partial c_A^b}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_{eA} \frac{\partial c_A^b}{\partial x} dx \right) - 4\pi x^2 \cdot r_A^b(c_A^b, c_T^b, x) dx \quad (3.6a)$$

$$4\pi x^2 \frac{\partial c_T^b}{\partial t} dx = 4\pi x^2 D_{eT} \frac{\partial c_T^b}{\partial x} - 4\pi (x-dx)^2 \cdot \left(D_{eT} \cdot \frac{\partial c_T^b}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} D_{eT} \frac{\partial c_T^b}{\partial x} dx \right) - 4\pi x^2 \cdot r_T^b(c_A^b, c_T^b, x) dx \quad (3.6b)$$

Pierwotną postać równań (3.6), wywodzących się z rozumowania o zachowaniu masy reagentów, można sprowadzić do układu (3.7) po zastosowaniu twierdzenia Weierstrassa o ograniczoności funkcji ciągłych na zbiorach zwartych (Maurin, 1977). Po stosownych przekształceniach otrzymuje się ostatecznie

$$\frac{\partial c_A^b}{\partial t} = D_{eA}(x) \frac{\partial^2 c_A^b}{\partial x^2} + \frac{dD_{eA}(x)}{dx} \frac{\partial c_A^b}{\partial x} + \frac{2}{x} D_{eA}(x) \frac{\partial c_A^b}{\partial x} - r_A^b(c_A^b, c_T^b, x) \quad (3.7a)$$

$$\frac{\partial c_T^b}{\partial t} = D_{eT}(x) \frac{\partial^2 c_T^b}{\partial x^2} + \frac{dD_{eT}(x)}{dx} \frac{\partial c_T^b}{\partial x} + \frac{2}{x} D_{eT}(x) \frac{\partial c_T^b}{\partial x} - r_T^b(c_A^b, c_T^b, x) \quad (3.7b)$$

Warunki brzegowe związane z równaniami (3.7) wynikają z opisu ruchu masy u podstawy biofilmu oraz w otoczeniu zewnętrznej jego powierzchni. Pierwszy z warunków wynika z założenia inertnego charakteru ziaren nośnika. Przy takim założeniu, na granicy nośnik-biofilm nie występuje ruch masy, czyli pochodna stężeń reagentów względem czasu jest równa zero

$$\frac{\partial c_A^b(0,t)}{\partial x} = 0 \quad (3.8a)$$

$$\frac{\partial c_T^b(0,t)}{\partial x} = 0 \quad (3.8b)$$

Warunki brzegowe na granicy biofilm - ciecz wyrażają równość pomiędzy szybkością wnikania masy reagentów z fazy ciekłej do zewnętrznej powierzchni błony

biologicznej, a szybkością ich dyfuzyjnego przenoszenia do wnętrza biofilmu. Równość tę zapisać można jako

$$D_{eA} \frac{\partial c_A^b(r_0 + L_b, t)}{\partial x} = k_{sA} (c_A^c - c_{As}) \quad (3.9a)$$

$$D_{eT} \frac{\partial c_T^b(r_0 + L_b, t)}{\partial x} = k_{sT} (c_T^c - c_{Ts}) \quad (3.9b)$$

Z równaniami (3.7) związane są ponadto dwa warunki początkowe określające rozkład stężeń substratu węglowego A i tlenu T wewnątrz biofilmu w chwili początkowej, czyli dla $t = 0$

$$c_A^b(x, 0) = c_{0A}^b(x) \quad (3.10a)$$

$$c_T^b(x, 0) = c_{0T}^b(x) \quad (3.10b)$$

W modelu matematycznym biofilmu dodatkową zmienną jest jego grubość L_b . Grubość błony biologicznej zależy zarówno od czasu, jak i od warunków procesowych w tej strefie bioreaktora. Zmiany grubości biofilmu wynikają z jednej strony z jego narastania wskutek procesu mikrobiologicznego, a z drugiej - z powodu odrywania fragmentów biofilmu i przenoszenia go do fazy ciekłej. Występowanie pęcherzy gazowych w otoczeniu błon biologicznych powoduje intensyfikację zrywania fragmentów biofilmu i unoszenia ich z aparatu z fazą ciekłą. Przyczynia się to do utraty części biomasy (Stewart, 1993; Gjaltien i in., 1995; Heltzer, 2000). Z tego powodu uzasadnione jest rozdzielenie strefy występowania pęcherzy gazowych od złoża fluidalnego. Wspomniane zjawisko przyczyniło się do zaproponowania bioreaktorów hybrydowych, o czym wspomniano w rozdziale pierwszym.

Globalne równanie bilansu masy odniesione do biofilmu, uwzględniające jego przyrost oraz zrywanie można zapisać jako

$$\frac{dm_b}{dt} = V_b \bar{r}_B^b - V_b \cdot \bar{\rho}_b \cdot k_{det} \quad (3.11)$$

Średnią szybkość wzrostu mikroorganizmów w biofilmie oraz średnią gęstość biofilmu można wyznaczyć z zależności

$$\bar{r}_B^b = \frac{3}{r_b^3 - r_0^3} \int_{r_0}^{r_b} x^2 \cdot r_B^b(c_A^b, c_T^b, x) dx \quad (3.12)$$

$$\bar{\rho}_b = \frac{3}{r_b^3 - r_0^3} \cdot \int_{r_0}^{r_b} x^2 \cdot \rho_b(x) dx \quad (3.13)$$

Ilość biomasy powstałej na ziarnie nośnika wyraża się przez iloczyn jej objętości oraz średniej gęstości. Użycie tego związku umożliwia zapis równania (3.11) w postaci

$$\frac{dV_b}{dt} = \frac{1}{\bar{\rho}_b} V_b \bar{r}_B^b - V_b \left(k_{\text{det}} + \frac{1}{\bar{\rho}_b} \cdot \frac{d\bar{\rho}_b}{dt} \right) \quad (3.14)$$

Podstawienie do równania (3.14) zależności opisującej objętość biofilmu jako funkcji promienia inertnego nośnika oraz całkowitego promienia bioziarna daje równanie ujmujące zmiany promienia bioziarna w warunkach nieustalonych

$$\frac{dr_b}{dt} = \frac{1}{\bar{\rho}_b \cdot r_b^2} \int_{r_0}^{r_b} x^2 \cdot r_B^b(c_A^b, c_T^b, x) dx - \frac{(r_b^3 - r_0^3)}{3r_b^2} \left(k_{\text{det}} + \frac{1}{\bar{\rho}_b} \cdot \frac{d\bar{\rho}_b}{dt} \right) \quad (3.15)$$

W celu uzyskania równania opisującego zmiany grubości biofilmu L_b należy wyrazić promień bioziarna jako

$$r_b = r_0 + L_b \quad (3.16)$$

W ten sposób uzyskuje się równanie opisujące bieżącą grubość biofilmu

$$\begin{aligned} & \left[\frac{(r_0 + L_b)^3 - r_0^3}{3\bar{\rho}_b (r_0 + L_b)^2} \frac{d\bar{\rho}_b}{dL_b} + 1 \right] \frac{dL_b}{dt} = \\ & = \frac{L_b}{\bar{\rho}_b \cdot (r_0 + L_b)^2} \int_{r_0}^{r_b} x^2 \cdot r_B^b(c_A^b, c_T^b, x) dx - \frac{(r_0 + L_b)^3 - r_0^3}{3(r_0 + L_b)^2} k_{\text{det}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Aby określić udział aktywnych komórek mikroorganizmów w biofilmie, należy stworzyć bilans ich masy. W równaniu tym należy uwzględnić wzrost komórek, ich zrywanie i unoszenie ze strumieniem fazy ciekłej oraz dodatkowo obumieranie mikroorganizmów. Bilans masowy biomasy aktywnej przyjmuje postać

$$\frac{d(m_B^b \cdot x_a)}{dt} = V^b \bar{r}_B^b - k_{det} V^b \bar{\rho}_b x_a - k_o V^b \bar{\rho}_b x_a \quad (3.18)$$

W warunkach ustalonych lewe strony równań (3.11) i (3.18) są równe zeru, zatem prawe strony można ze sobą porównać. W ten sposób uzyskuje się równanie

$$k_{det} V^b \bar{\rho}_b = k_{det} V^b \bar{\rho}_b x_a + k_o V^b \bar{\rho}_b x_a \quad (3.19)$$

Z równania (3.19) otrzymuje się wyrażenie określające udział aktywnych komórek mikroorganizmów x_a , gdy znamy współczynnik zrywania biofilmu k_{det} oraz stałą obumierania mikroorganizmów k_o

$$x_a = \frac{k_{det}}{k_{det} + k_o} \quad (3.20)$$

W następnej kolejności utworzymy równania dla strefy barbotażu „2”. Jest to również środowisko heterogeniczne, zawiera bowiem ciecz i pęcherze gazowe. Ze względu na współistnienie tych dwóch faz, należy do modelu wprowadzić wyraz określający szybkość międzyfazowego przenoszenia tlenu oraz bilans tlenu w fazie gazowej.

Równania bilansu masy substratu węglowego A, biomasy B oraz tlenu T w fazie ciekłej można zapisać zatem jako

$$V_2^c \frac{dc_{A2}^c}{dt} = F_{V2}^c (c_{A1}^c - c_{A2}^c) - V_2^c \cdot r_A^c(c_{A2}^c, c_{B2}^c, c_{T2}^c) \quad (3.21a)$$

$$V_2^c \frac{dc_{B2}^c}{dt} = F_{V2}^c (c_{B1}^c - c_{B2}^c) + V_2^c \cdot r_B^c(c_{A2}^c, c_{B2}^c, c_{T2}^c) \quad (3.21b)$$

$$V_2^c \frac{dc_{T2}^c}{dt} = F_{V2}^c (c_{T1}^c - c_{T2}^c) + V_2^c a k_{cT2} \int_0^1 \left(\frac{c_{T2}^g(Z_2)}{K} - c_{T2}^c \right) dZ_2 - V_2^c \cdot r_T^c(c_{A2}^c, c_{B2}^c, c_{T2}^c) \quad (3.21c)$$

Drugą z faz obecnych w strefie „2” jest faza gazowa. Z reguły przyjmuje się (Kafarov i in., 1983; Dunn i in., 2000; Schugerl i Bellgard, 2000), że podczas barbotażu gazu przez ciecz, ruch fazy gazowej może zostać przybliżony przepływem

tłokowym. Założenie takie umożliwia stworzenie równania bilansu tlenu w fazie gazowej w strefie „2”

$$S_2 \varepsilon_2^g \frac{\partial c_{T2}^g}{\partial t} dh_2 = S_2 \varepsilon_2^g u_2^g c_{T2}^g - S_2 \varepsilon_2^g u_2^g \left(c_{T2}^g + \frac{\partial c_{T2}^g}{\partial h_2} dh_2 \right) - S_2 a k_{cT2} \left(\frac{c_{T2}^g}{K} - c_{T2}^c \right) dh_2 \quad (3.22)$$

Po wymnożeniu wyrazów w nawiasach i po redukcji wyrazów podobnych, dostaniemy

$$\frac{\partial c_{T2}^g}{\partial t} = -u_2^g \frac{\partial c_{T2}^g}{\partial h_2} - \frac{a k_{cT2}}{\varepsilon_2^g} \left(\frac{c_{T2}^g}{K} - c_{T2}^c \right) \quad (3.23)$$

Z równaniem (3.23) związane są warunki początkowe i brzegowe. Podają one odpowiednio: rozkład stężenia tlenu w fazie gazowej dla chwili $t = 0$ oraz stężenie tlenu w powietrzu dostarczonym do strefy „2”

$$c_{T2}^g(h_2, 0) = c_{T0}^g(h_2) \quad , \quad h_2 \in [0, H_2] \quad (3.24a)$$

$$c_{T2}^g(0, t) = c_{Tf}^g(t) \quad , \quad t > 0 \quad (3.24b)$$

Jeżeli przyjmie się niezmiennie wartości parametrów modelu wzdłuż wysokości warstwy cieczy, to równanie różniczkowe bilansu tlenu w fazie gazowej dla stanu stacjonarnego można scałkować analitycznie. Całkowanie daje rozkład stężenia tlenu w fazie gazowej wzdłuż wysokości strefy barbotażu „2”

$$c_{T2}^g(Z_2) = K \cdot c_{T2}^c + (c_{Tf}^g - K \cdot c_{T2}^c) \exp\left(-\frac{\tau^g a k_{cT2}}{K} Z_2\right) \quad (3.25)$$

W równaniu (3.25) wprowadzono bezwymiarową wysokość strefy „2” oraz średni czas przebywania fazy gazowej w strefie barbotażu „2” zdefiniowane jako

$$Z_2 = \frac{h_2}{H_2} \in [0, 1] \quad (3.26a)$$

$$\tau^g = \frac{H_2}{\varepsilon_2^g u_2^g} \quad (3.26b)$$

Pozostają do utworzenia równania modelu dla strefy opadania cieczy „3”. Ta część aparatu ma za zadanie zawracanie odgazowanego strumienia fazy ciekłej i kierowanie jej pod pierwsze dno sitowe strefy złoża fluidalnego. W strefie „3” występuje zatem tylko faza ciekła, co znajduje swoje odzwierciedlenie w postaci równań modelu. Proces mikrobiologiczny zachodzi tu tylko dzięki obecności mikroorganizmów zawieszonych w cieczy. Poszczególne wyrazy bilansów masy dla strefy „3” opisują odpowiednio: akumulację reagentów, ich dopływ i odpływ konwekcyjny oraz zmiany stężeń spowodowane zachodzącym procesem mikrobiologicznym. W świetle obecnego założenia o idealnym wyrównaniu stężeń reagentów, strefę opadania cieczy można opisać równaniami analogicznymi w swojej formie jak dla jednofazowego bioreaktora zbiornikowego z całkowitym wymieszaniem. Mamy zatem

$$V_3^c \frac{dc_{A3}^c}{dt} = F_{V3}^c (c_{A2}^c - c_{A3}^c) - V_3^c \cdot r_A^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) \quad (3.27a)$$

$$V_3^c \frac{dc_{B3}^c}{dt} = F_{V3}^c (c_{B2}^c - c_{B3}^c) + V_3^c \cdot r_B^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) \quad (3.27b)$$

$$V_3^c \frac{dc_{T3}^c}{dt} = F_{V3}^c (c_{T2}^c - c_{T3}^c) - V_3^c \cdot r_T^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) \quad (3.27c)$$

Model hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z wewnętrzną cyrkulacją cieczy i poszerzoną strefą odgazowania, przedstawionego na rys. 3.1.c, wymaga sformułowania dodatkowych równań. W strefie odgazowania „4” założono całkowite ujednorodnienie stężeń w fazie ciekłej. Bilanse masowe tej fazy dla substratu węglowego A, biomasy B i tlenu T ujmują równania

$$V_4^c \frac{dc_{A4}^c}{dt} = F_{V4}^c (c_{A2}^c - c_{A4}^c) - V_4^c \cdot r_A^c(c_{A4}^c, c_{B4}^c, c_{T4}^c) \quad (3.28a)$$

$$V_4^c \frac{dc_{B4}^c}{dt} = F_{V4}^c (c_{B2}^c - c_{B4}^c) + V_4^c \cdot r_B^c(c_{A4}^c, c_{B4}^c, c_{T4}^c) \quad (3.28b)$$

$$V_4^c \frac{dc_{T4}^c}{dt} = F_{V4}^c (c_{T2}^c - c_{T4}^c) - V_4^c \cdot r_T^c(c_{A4}^c, c_{B4}^c, c_{T4}^c) + V_4 \cdot ak_{cT4} \left(\frac{c_{T4}^g}{K} - c_{T4}^c \right) \quad (3.28c)$$

Ze względu na niewielki czas przebywania gazu w poszerzonej strefie „4”, różnica stężenia tlenu między wlotem, a wylotem gazu z tej strefy jest na tyle mała, iż można przyjąć prawie jednorodne jego stężenie. Zatem równanie bilansu masy tlenu w fazie gazowej można zapisać jako

$$V_4^g \frac{dc_{T4}^g}{dt} = S_2 \varepsilon_2^g u_{g2} c_{T2}^g (1) - S_2 \varepsilon_2^g u_{g2} c_{T4}^g - V_4 \cdot ak_{cT4} \left(\frac{c_{T4}^g}{K} - c_{T4}^c \right) \quad (3.29)$$

Dla bioreaktora z rys. 3.1.c zmianie ulegają również równania ujmujące bilanse obydwu substratów i biomasy w strefie opadania cieczy „3”. Strefa ta zasilana jest bowiem strumieniem o innych stężeniach, niż w przypadku wcześniej analizowanych konstrukcji bioreaktorów. Obecnie, równania bilansów masy dla strefy „3” przyjmują postać

$$V_3^c \frac{dc_{A3}^c}{dt} = F_{V3}^c (c_{A4}^c - c_{A3}^c) - V_3^c \cdot r_A^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) \quad (3.30a)$$

$$V_3^c \frac{dc_{B3}^c}{dt} = F_{V3}^c (c_{B4}^c - c_{B3}^c) + V_3^c \cdot r_B^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) \quad (3.30b)$$

$$V_3^c \frac{dc_{T3}^c}{dt} = F_{V3}^c (c_{T4}^c - c_{T2}^c) - V_3^c \cdot r_T^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) \quad (3.30c)$$

Pozostałe równania modelu bioreaktora z poszerzoną strefą odgazowania są analogiczne do utworzonych wcześniej równań dla aparatów przedstawionych na rys. 3.1.a i 3.1.b. Są to: bilanse substratów i biomasy dla fazy ciekłej w strefie „1” (równania (3.4)), równania stanowiące model biofilmu (równania (3.7) i (3.17) wraz z warunkami (3.8), (3.9) i (3.10)) oraz bilanse masy dla fazy ciekłej i gazowej w strefie barbotażu „2” (równania (3.21) i (3.23)).

3.1.2. Model o przepływach tłokowych

Zgodnie z wcześniej nakreślonym programem badawczym, w celu sprawdzenia wpływu struktury strumieni mediów na charakterystykę stacjonarną analizowanych w tej pracy hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych, stworzono również ich modele matematyczne z tłokowymi przepływami cieczy w strefie barbotażu „2” i w strefie opadania cieczy „3”. Założenie o całkowitym wymieszaniu środowiska pozostawiono tylko dla strefy złoża fluidalnego.

W świetle tych założeń, strefę złoża fluidalnego „1” opisują równania (3.4) oraz równania (3.7) i (3.17) z warunkami brzegowymi (3.8), (3.9) i (3.10).

Bilanse obydwu reagentów i biomasy zawieszanej w fazie ciekłej w strefie barbotażu „2” stanowi obecnie układ równań różniczkowych cząstkowych

$$S_2(1-\varepsilon_2^g) \frac{\partial c_{A2}^c}{\partial t} dh_2 = S_2(1-\varepsilon_2^g) u_{c2} c_{A2}^c - S_2(1-\varepsilon_2^g) u_{c2} \left(c_{A2}^c + \frac{\partial c_{A2}^c}{\partial h_2} dh_2 \right) - S_2(1-\varepsilon_2^g) \cdot r_A^c(c_{A2}^c, c_{B2}^c, c_{T2}^c) dh_2 \quad (3.31a)$$

$$S_2(1-\varepsilon_2^g) \frac{\partial c_{B2}^c}{\partial t} dh_2 = S_2(1-\varepsilon_2^g) u_{c2} c_{B2}^c - S_2(1-\varepsilon_2^g) u_{c2} \left(c_{B2}^c + \frac{\partial c_{B2}^c}{\partial h_2} dh_2 \right) + S_2(1-\varepsilon_2^g) \cdot r_B^c(c_{A2}^c, c_{B2}^c, c_{T2}^c) dh_2 \quad (3.31b)$$

$$S_2(1-\varepsilon_2^g) \frac{\partial c_{T2}^c}{\partial t} dh_2 = S_2(1-\varepsilon_2^g) u_{c2} c_{T2}^c - S_2(1-\varepsilon_2^g) u_{c2} \left(c_{T2}^c + \frac{\partial c_{T2}^c}{\partial h_2} dh_2 \right) - S_2(1-\varepsilon_2^g) \cdot r_T^c(c_{A2}^c, c_{B2}^c, c_{T2}^c) dh_2 + S_2 a k_{cT2} \left(\frac{c_{T2}^g}{K} - c_{T2}^c \right) dh_2 \quad (3.31c)$$

Strefę opadania cieczy „3” można opisać jak jednofazowy reaktor rurowy z przepływem tłokowym. Bilanse masowe obydwu substratów i biomasy w strefie opadania cieczy „3” są równaniami różniczkowymi cząstkowymi o postaci

$$S_3 \frac{\partial c_{A3}^c}{\partial t} dh_3 = S_3 u_{c3} c_{A3}^c - S_3 u_{c3} \left(c_{A3}^c + \frac{\partial c_{A3}^c}{\partial h_3} dh_3 \right) - S_3 r_A^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) dh_3 \quad (3.32a)$$

$$S_3 \frac{\partial c_{B3}^c}{\partial t} dh_3 = S_3 u_{c3} c_{B3}^c - S_3 u_{c3} \left(c_{B3}^c + \frac{\partial c_{B3}^c}{\partial h_3} dh_3 \right) + S_3 r_B^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) dh_3 \quad (3.32b)$$

$$S_3 \frac{\partial c_{T3}^c}{\partial t} dh_3 = S_3 u_{c3} c_{T3}^c - S_3 u_{c3} \left(c_{T3}^c + \frac{\partial c_{T3}^c}{\partial h_3} dh_3 \right) - S_3 r_T^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) dh_3 \quad (3.32c)$$

W równaniach (3.32) na akumulację masy obydwu substratów i biomasy w różniczkowej objętości $dV_3 = S_3 \cdot dh_3$ składa się dopływ i odpływ ze strumieniem konwekcyjnym oraz zmiany ilości reagentów wynikające z przebiegu procesu mikrobiologicznego.

Po przekształceniach wynikających z redukcji wyrazów podobnych, układy równań (3.31) oraz (3.32) sprowadzają się do postaci

$$\frac{\partial c_{A2}^c}{\partial t} = -u_{c2} \frac{\partial c_{A2}^c}{\partial h_2} - r_A^c(c_{A2}^c, c_{B2}^c, c_{T2}^c) \quad (3.33a)$$

$$\frac{\partial c_{B2}^c}{\partial t} = -u_{c2} c_{B2}^c \frac{\partial c_{B2}^c}{\partial h_2} + r_B^c(c_{A2}^c, c_{B2}^c, c_{T2}^c) \quad (3.33b)$$

$$\frac{\partial c_{T2}^c}{\partial t} = -u_{c2} \frac{\partial c_{T2}^c}{\partial h_2} - r_T^c(c_{A2}^c, c_{B2}^c, c_{T2}^c) + \frac{ak_{cT2}}{(1 - \varepsilon_2^g)} \left(\frac{c_{T2}^g}{K} - c_{T2}^c \right) \quad (3.33c)$$

$$\frac{\partial c_{A3}^c}{\partial t} = -u_{c3} \frac{\partial c_{A3}^c}{\partial h_3} - r_A^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) \quad (3.34a)$$

$$\frac{\partial c_{B3}^c}{\partial t} = -u_{c3} \frac{\partial c_{B3}^c}{\partial h_3} + r_B^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) \quad (3.34b)$$

$$\frac{\partial c_{T3}^c}{\partial t} = -u_{c3} \frac{\partial c_{T3}^c}{\partial h_3} - r_T^c(c_{A3}^c, c_{B3}^c, c_{T3}^c) \quad (3.34c)$$

Warunki brzegowe związane z równaniami (3.33) i (3.34) określają stężenia reagentów w strumieniach cieczy zasilających odpowiednio strefę barbotażu „2” i strefę opadania cieczy „3”

$$c_{A2}^c(0) = c_{A1}^c, \quad c_{B2}^c(0) = c_{B1}^c, \quad c_{T2}^c(0) = c_{T1}^c \quad (3.35a)$$

$$c_{A3}^c(0) = c_{A2}^c(H_2) \quad , \quad c_{B3}^c(0) = c_{B2}^c(H_2) \quad , \quad c_{T3}^c(0) = c_{T2}^c(H_2) \quad (3.35b)$$

3.2. Postać bezwymiarowa modeli matematycznych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych

Dla dalszej analizy i do tworzenia kodów programowych wygodnie jest przekształcić utworzone powyżej układy równań do bardziej zwartej postaci, w której wprowadzimy bezwymiarowe zmienne stanu i bezwymiarowe wymiary aparatu, jak również bezwymiarową współrzędną w biofilmie.

Wprowadzono następujące bezwymiarowe zmienne stanu:

- a) stopień przereagowania substratu węglowego w fazie ciekłej, α_i ,
- b) bezwymiarowe stężenie biomasy w fazie ciekłej, β_i ,
- c) bezwymiarowe stężenie tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej, γ_i ,
- d) bezwymiarowe stężenie substratu węglowego w biofilmie, η ,
- e) bezwymiarowe stężenie tlenu w biofilmie, δ .

Stopnie przereagowania substratu węglowego A w fazie ciekłej oraz bezwymiarowe stężenia biomasy B i tlenu T w tej fazie w poszczególnych strefach bioreaktora zostały zdefiniowane jako

$$\alpha_i = \frac{c_{Af}^c - c_{Ai}^c}{c_{Af}^c}, \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (3.36a)$$

$$\beta_i = \frac{c_{Bi}^c}{c_{Af}^c}, \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (3.36b)$$

$$\gamma_i = \frac{c_{Ti}^c}{c_{Af}^c}, \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (3.36c)$$

Stopień przereagowania substratu węglowego A jest odniesiony do stężenia tego reagenta w strumieniu zasilającym aparat. Podobnie bezwymiarowe stężenie biomasy oraz tlenu w cieczy również jest odniesione do stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym. Taka definicja eliminuje problemy rachunkowe wynikające z

ewentualnego braku biomasy lub tlenu w strumieniu surowca doprowadzanego do bioreaktora.

Aby można było porównywać charakterystykę stacjonarną analizowanych bioreaktorów hybrydowych z aparatami innych typów, np. zbiornikowymi, wprowadzono średni czas przebywania cieczy w całym obiekcie, zdefiniowany jako stosunek całkowitej objętości cieczy znajdującej się w reaktorze do objętościowego natężenia przepływu fazy ciekłej zasilającej aparat

$$\tau_0^c = \frac{V^c}{F_{vf}^c} \quad (3.37)$$

Tak zdefiniowany średni czas przebywania cieczy umożliwia wyrażenie średnich czasów przebywania w poszczególnych strefach aparatu w zależności od udziałów objętościowych tych stref. W tym celu należy zdefiniować objętościowy udział stref φ_i w całkowitej objętości fazy ciekłej w bioreaktorze

$$\varphi_i = \frac{V_i^c}{V^c}, \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (3.38)$$

gdzie całkowita objętość fazy ciekłej w aparacie wynosi

$$V^c = \sum_{i=1}^4 V_i^c \quad (3.39)$$

Średnie czasy przebywania cieczy w poszczególnych strefach aparatu są związane z ich objętościami cząstkowymi. Zastosowanie definicji średniego czasu przebywania w danej strefie oraz objętościowego udziału strefy pozwala na uzyskanie zależności

$$\tau_{0i}^c = \frac{V_i^c}{F_{vf}^c} = \frac{\varphi_i \cdot V^c}{F_{vf}^c} = \varphi_i \cdot \tau_0^c, \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (3.40)$$

We wzorach (3.38)-(3.40) wskaźnik „i” przybiera wartości $i = 1, 2, 3$, jeżeli rozpatrujemy aparaty bez poszerzonej strefy odgazowania. Korzystając z definicji

średnich czasów przebywania cieczy w poszczególnych strefach aparatu oraz stopnia recyrkulacji (3.3) można wyrazić średnie czasy przebywania jako

$$\tau_{01}^c = \frac{V_1^c}{F_{vf}^c} = \frac{V_1^c}{F_{v1}^c - F_{v3}^c} = \frac{\tau_1^c}{1 - \xi} \quad (3.41a)$$

$$\tau_{02}^c = \frac{V_2^c}{F_{vf}^c} = \frac{V_2^c}{F_{v1}^c - F_{v3}^c} = \frac{\tau_2^c}{1 - \xi} \quad (3.41b)$$

$$\tau_{03}^c = \frac{V_3^c}{F_{vf}^c} = \frac{V_3^c}{F_{v1}^c - F_{v3}^c} = \frac{\xi \cdot \tau_3^c}{1 - \xi} \quad (3.41c)$$

$$\tau_{04}^c = \frac{V_4^c}{F_{vf}^c} = \frac{V_4^c}{F_{v1}^c - F_{v3}^c} = \frac{\xi \cdot \tau_4^c}{1 - \xi} \quad (3.41d)$$

Z równań (3.40) i (3.41) wynika, że czasy przebywania cieczy w poszczególnych strefach aparatu można obliczyć jako

$$\tau_1^c = (1 - \xi) \cdot \varphi_1 \cdot \tau_0^c \quad (3.42a)$$

$$\tau_2^c = (1 - \xi) \cdot \varphi_2 \cdot \tau_0^c \quad (3.42b)$$

$$\tau_3^c = \frac{1 - \xi}{\xi} \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c \quad (3.42c)$$

$$\tau_4^c = \frac{1 - \xi}{\xi} \cdot \varphi_4 \cdot \tau_0^c \quad (3.42d)$$

Przy modelowaniu aparatów przedstawionych na rys. 3.1.a i 3.1.b, obowiązują tylko zależności (3.41a)-(3.41c) oraz (3.42a)-(3.42c).

3.2.1. Model w postaci bezwymiarowej dla bioreaktorów z idealnym wymieszaniem fazy ciekłej

Strefę złoża fluidalnego „1” opisują równania umożliwiające wyznaczenie stężeń substratów w biofilmie, stężeń substratów i biomasy w fazie ciekłej oraz grubości biofilmu. Bezwymiarową współrzędną w biofilmie, z , zdefiniowano jako

$$z = \frac{x - r_0}{L_b(t)} \in [0, 1] \quad (3.43)$$

Jak wynika z równania (3.17) grubość biofilmu, względem której obliczana jest bezwymiarowa współrzędna z , jest zależna od czasu, tj. $L_b(t)$. Taka definicja powoduje, że stężenia w biofilmie są niejako „podwójnie” zależne od czasu, co można wyrazić związkami

$$c_A^b(x, t) \rightarrow \tilde{c}_A^b(z(t), t) \quad , \quad c_T^b(x, t) \rightarrow \tilde{c}_T^b(z(t), t) \quad (3.44)$$

Transformacja funkcji $c_A^b(x, t)$ i $c_T^b(x, t)$ przedstawiających stężenia substratu węglowego i tlenu na funkcje czasu i współrzędnej bezwymiarowej z , czyli $\tilde{c}_A^b(z, t)$ i $\tilde{c}_T^b(z, t)$, sprawia, że pochodne tych stężeń względem czasu i współrzędnej przestrzennej wyrażają się jako

$$\frac{\partial c_A^b(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{c}_A^b(z, t)}{\partial t} - \frac{\partial \tilde{c}_A^b(z, t)}{\partial z} \frac{z}{L_b} \frac{dL_b}{dt} \quad (3.45a)$$

$$\frac{\partial c_T^b(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{c}_T^b(z, t)}{\partial t} - \frac{\partial \tilde{c}_T^b(z, t)}{\partial z} \frac{z}{L_b} \frac{dL_b}{dt} \quad (3.45b)$$

$$\frac{\partial c_A^b(x, t)}{\partial x} = \frac{1}{L_b} \frac{\partial \tilde{c}_A^b(z, t)}{\partial z} \quad , \quad \frac{\partial^2 c_A^b(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{L_b^2} \frac{\partial^2 \tilde{c}_A^b(z, t)}{\partial z^2} \quad (3.45c)$$

$$\frac{\partial c_T^b(x, t)}{\partial x} = \frac{1}{L_b} \frac{\partial \tilde{c}_T^b(z, t)}{\partial z} \quad , \quad \frac{\partial^2 c_T^b(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{L_b^2} \frac{\partial^2 \tilde{c}_T^b(z, t)}{\partial z^2} \quad (3.45d)$$

Zmianie ulegają również wyrażenia na pochodne współczynników dyfuzji względem współrzędnej przestrzennej w biofilmie

$$\frac{dD_{eA}}{dx} = \frac{dD_{eA}}{dz} \cdot \frac{dz}{dx} = \frac{1}{L_b} \cdot \frac{dD_{eA}}{dz} \quad (3.46a)$$

$$\frac{dD_{eT}}{dx} = \frac{dD_{eT}}{dz} \cdot \frac{dz}{dx} = \frac{1}{L_b} \cdot \frac{dD_{eT}}{dz} \quad (3.46b)$$

Po uwzględnieniu wyrażeń (3.45) i (3.46) w równaniach opisujących stężenia substratu węglowego i tlenu w biofilmie otrzymuje się

$$\begin{aligned} \frac{L_b^2}{D_{eA}(z)} \frac{\partial \tilde{C}_A^b}{\partial t} &= \frac{\partial^2 \tilde{C}_A^b}{\partial z^2} + \\ &+ \left(\frac{1}{D_{eA}(z)} \frac{dD_{eA}(z)}{dz} + \frac{2L_b}{r_0 + z \cdot L_b} + \frac{z \cdot L_b}{D_{eA}(z)} \frac{dL_b}{dt} \right) \frac{\partial \tilde{C}_A^b}{\partial z} - \frac{L_b^2}{D_{eA}(z)} r_A^b(\tilde{C}_A^b, \tilde{C}_T^b, z) \end{aligned} \quad (3.47a)$$

$$\begin{aligned} \frac{L_b^2}{D_{eT}(z)} \frac{\partial \tilde{C}_T^b}{\partial t} &= \frac{\partial^2 \tilde{C}_T^b}{\partial z^2} + \\ &+ \left(\frac{1}{D_{eT}(z)} \frac{dD_{eT}(z)}{dz} + \frac{2L_b}{r_0 + z \cdot L_b} + \frac{z \cdot L_b}{D_{eT}(z)} \frac{dL_b}{dt} \right) \frac{\partial \tilde{C}_T^b}{\partial z} - \frac{L_b^2}{D_{eT}(z)} r_T^b(\tilde{C}_A^b, \tilde{C}_T^b, z) \end{aligned} \quad (3.47b)$$

Bezwymiarowe stężenia substratów ograniczających wzrost mikroorganizmów wewnątrz biofilmu definiuje się w odniesieniu do stężenia substratu węglowego A w fazie ciekłej w strefie złoża fluidalnego „1”, a mianowicie

$$\eta = \frac{\tilde{C}_A^b}{c_{Al}^c} \quad (3.48a)$$

$$\delta = \frac{\tilde{C}_T^b}{c_{Al}^c} \quad (3.48b)$$

Po wprowadzeniu zależności (3.48) do układu równań (3.47) otrzymuje się równania będące bezwymiarową formą modelu procesu mikrobiologicznego przebiegającego w obrębie biofilmu

$$\begin{aligned} \frac{L_b^2}{D_{eA}(z)} \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} - \frac{\eta}{1 - \alpha_1} \frac{d\alpha_1}{dt} \right) &= \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} + \left(\frac{1}{D_{eA}(z)} \frac{dD_{eA}(z)}{dz} + \frac{L_b z}{D_{eA}(z)} \frac{dL_b}{dt} + \frac{2L_b}{r_0 + L_b z} \right) \frac{\partial \eta}{\partial z} - \\ &- \frac{L_b^2}{D_{eA}(z) \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)} \cdot r_A^b(\eta, \delta, z) \end{aligned} \quad (3.49a)$$

$$\begin{aligned} \frac{L_b^2}{D_{eT}(z)} \left(\frac{\partial \delta}{\partial t} - \frac{\delta}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dt} \right) = \frac{\partial^2 \delta}{\partial z^2} + \left(\frac{1}{D_{eT}(z)} \frac{dD_{eT}(z)}{dz} + \frac{L_b z}{D_{eT}(z)} \frac{dL_b}{dt} + \frac{2L_b}{r_0 + L_b z} \right) \frac{\partial \delta}{\partial z} - \\ - \frac{L_b^2}{D_{eT}(z) \cdot c_{Af}^c \gamma_1} \cdot r_T^b(\eta, \delta, z) \end{aligned} \quad (3.49b)$$

W równaniach (3.49) uwzględniono promieniowe rozkłady gęstości biofilmu oraz współczynników dyfuzji reagentów. Użycie modelu (3.49) wymaga znajomości funkcji określających te rozkłady. W niniejszej pracy skorzystano z zależności zaproponowanych w pracy Tabisia i Siudzińskiej (2005), a mianowicie

$$\rho_b(r) = \frac{1}{p + q \cdot (r - r_0)} - \frac{1}{3} \frac{r^3 - r_0^3}{r^2} \frac{q}{(p + q(r - r_0))^2} \quad (3.50)$$

W równaniu (3.50) wartość parametrów p i q zostały wyznaczone na podstawie dostępnych w literaturze danych doświadczalnych dla procesów biodegradacji fenolu oraz utylizacji glukozy. Dla procesu biodegradacji fenolu ich wartości wynoszą $p = 0,004244$ oraz $q = 123,2$, natomiast dla utylizacji glukozy $p = 0,01125$ oraz $q = 216,2$.

W cytowanej pracy Tabisia i Siudzińskiej (2005) zaproponowano również zależność opisującą rozkład efektywnych współczynników dyfuzji dla sferycznego nośnika biofilmu

$$\frac{D_{ei}(r)}{D_{iw}} = \frac{1}{1 + a \cdot \exp(-b(r - r_0))} + \frac{1}{3} \frac{r^3 - r_0^3}{r^2} \frac{a b \cdot \exp(-b(r - r_0))}{[1 + a \cdot \exp(-b(r - r_0))]^2} \quad (3.51)$$

Do symulacji numerycznych przyjęto: $a = 16,03$ oraz $b = 31593$. W dostępnych opracowaniach można znaleźć ocenę wpływu rozkładów gęstości i efektywnych współczynników dyfuzji w biofilmie na charakterystykę stacjonarną bioreaktorów (Tabiś, 2005; Skoneczny, 2013; Stryjewski, 2015). Z doniesień tych wynika, że charakterystyki stacjonarne bioreaktorów uwzględniające rozkłady gęstości biofilmu i współczynników dyfuzji substratów są jakościowo identyczne, a ilościowo podobne do tych, otrzymanych przy średnich wartościach tych parametrów. Zastosowanie średnich całkowitych upraszcza obliczenia, ale nie powoduje wyraźnej różnicy uzyskiwanych

wyników. Z tego powodu, w niniejszej rozprawie używano średnich całkowych obu wspomnianych parametrów odnoszących się do biofilmu. Po obliczeniu średniej całkowej gęstości biofilmu na podstawie równania (3.50) uzyskuje się zależność

$$\bar{\rho}_b(L_b) = \frac{1}{p + q \cdot L_b} \quad (3.52)$$

Z równania (3.52) wynika, że średnia gęstość biofilmu będzie zależeć od jego grubości, co uwzględniono w obliczeniach hydrodynamiki bioreaktora. Podobnie, po obliczeniu średniej całkowej z wykorzystaniem zależności (3.51) uzyskano wyrażenie

$$\bar{D}_{ei}(L_b) = \frac{D_{iw}}{1 + a \cdot \exp(-bL_b)} \quad (3.53)$$

Założenie jednorodnego rozkładu gęstości biofilmu oraz efektywnych współczynników dyfuzji substratu węglowego A oraz tlenu T powoduje zerowanie się pochodnych tych parametrów względem bezwymiarowej współrzędnej w biofilmie

$$\frac{\partial D_{eA}}{\partial z} = \frac{\partial D_{eT}}{\partial z} = 0 \quad (3.54a)$$

$$\frac{\partial \rho_b}{\partial z} = 0 \quad (3.54b)$$

Uwzględnienie zależności (3.54) w równaniach (3.49) powoduje ich uproszczenie. W wyniku uzyskuje się układ następujących równań różniczkowych

$$\begin{aligned} \frac{L_b^2}{\bar{D}_{eA}} \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} - \frac{\eta}{1 - \alpha_1} \frac{d\alpha_1}{dt} \right) &= \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} + \left(\frac{L_b z}{\bar{D}_{eA}} \frac{dL_b}{dt} + \frac{2L_b}{r_0 + L_b z} \right) \frac{\partial \eta}{\partial z} - \\ &\quad - \frac{L_b^2}{\bar{D}_{eA} \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)} \cdot r_A^b(\eta, \delta) \end{aligned} \quad (3.55a)$$

$$\begin{aligned} \frac{L_b^2}{\bar{D}_{eT}} \left(\frac{\partial \delta}{\partial t} - \frac{\delta}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dt} \right) &= \frac{\partial^2 \delta}{\partial z^2} + \left(\frac{L_b z}{\bar{D}_{eT}} \frac{dL_b}{dt} + \frac{2L_b}{r_0 + L_b z} \right) \frac{\partial \delta}{\partial z} - \\ &\quad - \frac{L_b^2}{\bar{D}_{eT} \cdot c_{Af}^c \gamma_1} \cdot r_T^b(\eta, \delta) \end{aligned} \quad (3.55b)$$

Zastosowanie zmiennych bezwymiarowych również w warunkach brzegowych (3.8), (3.9) i (3.10) powoduje ich przekształcenie do postaci

$$\frac{\partial \eta(0, t)}{\partial z} = 0 \quad (3.56a)$$

$$\frac{\partial \delta(0, t)}{\partial z} = 0 \quad (3.56b)$$

$$\frac{\partial \eta(1, t)}{\partial z} = \text{Bi}_A [1 - \eta(1, t)] \quad , \quad \text{Bi}_A = \frac{k_{sA} L_b}{D_{eA}} \quad (3.57a)$$

$$\frac{\partial \delta(1, t)}{\partial z} = \text{Bi}_T [1 - \delta(1, t)] \quad , \quad \text{Bi}_T = \frac{k_{sT} L_b}{D_{eT}} \quad (3.57b)$$

$$\eta(z, 0) = \eta_0(z) \quad (3.58a)$$

$$\delta(z, 0) = \delta_0(z) \quad (3.58b)$$

Po wprowadzeniu bezwymiarowej współrzędnej przestrzennej z również do równania (3.17), otrzymuje się równanie różniczkowe opisujące zmiany grubości biofilmu

$$\begin{aligned} & \left[\frac{(r_0 + L_b)^3 - r_0^3}{3\bar{\rho}_b (r_0 + L_b)^2} \frac{d\bar{\rho}_b}{dL_b} + 1 \right] \frac{dL_b}{dt} = \\ & = \frac{L_b}{\bar{\rho}_b \cdot (r_0 + L_b)^2} \int_0^1 (r_0 + zL_b)^2 \cdot r_B^b(\eta, \delta) dz - \frac{(r_0 + L_b)^3 - r_0^3}{3(r_0 + L_b)^2} k_{\text{det}} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Występującą w równaniach (3.4a) i (3.4b) wielkość ekstensywną A_s , określającą sumaryczną powierzchnię biofilmu na wszystkich ziarnach w złożu fluidalnym, korzystnie jest zastąpić wielkościami intensywnymi, jeżeli wprowadzi się parametr określający udział objętościowy ziaren nośnika w fazie ciekłej. Jest to wielkość, którą można łatwo określić jednoznacznie. Oblicza się ją jako

$$\zeta = \frac{V^s}{V_1^c + V^s} \quad (3.60)$$

Liczbę ziaren ciała stałego w strefie „1” można zatem obliczyć z wyrażenia

$$n_z = \frac{V^s}{v_z} = \frac{V_1^c \frac{\zeta}{1-\zeta}}{\frac{4}{3} \pi \cdot r_0^3} = \frac{3V_1^c \zeta}{4\pi(1-\zeta) \cdot r_0^3} \quad (3.61)$$

gdzie v_z jest objętością pojedynczego ziarna nośnika. Jej wartość średnią, dla rzeczywistego złoża można wyznaczyć rachunkowo lub doświadczalnie na podstawie próbki dostatecznie dużej liczby ziaren.

Na podstawie wyrażenia (3.61) oblicza się powierzchnię kontaktu międzyfazowego A_s występującego w równaniach modelu strefy złoża fluidalnego „1” (3.4a) i (3.4c)

$$A_s = 4\pi r_b^2 \cdot n_z = V_1^c \frac{\zeta}{1-\zeta} \cdot \frac{3r_b^2}{r_0^3} \quad (3.62)$$

Użycie zmiennych bezwymiarowych (3.36) oraz wyrażen (3.42a) i (3.62) umożliwia zapisanie bilansów masy substratu węglowego A, tlenu T i biomasy B w fazie ciekłej dla strefy złoża fluidalnego w postaci

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_1}{dt} = & \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_1 \cdot \tau_0^c} \cdot (\xi\alpha_3 - \alpha_1) + r_A^c(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) + \\ & + k_{sA} \frac{\zeta}{1-\zeta} \cdot \frac{3r_b^2}{r_0^3} (1-\alpha_1) [1-\eta(1,t)] \end{aligned} \quad (3.63a)$$

$$\frac{d\beta_1}{dt} = \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_1 \cdot \tau_0^c} \cdot (\xi\beta_3 - \beta_1) + r_B^c(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) + \frac{\zeta}{1-\zeta} \cdot \left(\frac{r_b^3}{r_0^3} - 1 \right) k_{det} \frac{\bar{\rho}_b x_a}{c_{Af}^c} \quad (3.63b)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_1}{dt} = & \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_1 \cdot \tau_0^c} \cdot [\xi\gamma_3 - \gamma_1 + \gamma_f(1-\xi)] - r_T^c(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) - \\ & - k_{sT} \frac{\zeta}{1-\zeta} \cdot \frac{3r_b^2}{r_0^3} \gamma_1 [1-\delta(1,t)] \end{aligned} \quad (3.63c)$$

W podobny sposób dostaje się bezwymiarową postać równań modelu dla pozostałych dwóch stref analizowanych bioreaktorów. Równania opisujące proces mikrobiologiczny w fazie ciekłej w strefie barbotażowej „2” przyjmują postać

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_2 \cdot \tau_0^c} (\alpha_1 - \alpha_2) + r_A^c(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \quad (3.64a)$$

$$\frac{d\beta_2}{dt} = \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_2 \cdot \tau_0^c} (\beta_1 - \beta_2) + r_B^c(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \quad (3.64b)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_2 \cdot \tau_0^c} (\gamma_1 - \gamma_2) + \frac{1}{\tau^g \varepsilon_2^c} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af}^c} - K\gamma_2 \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau^g a k_{cT2}}{K}\right) \right] - \\ - r_T^c(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \end{aligned} \quad (3.64c)$$

Natomiast w strefie opadania cieczy „3”, mamy

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c} (\alpha_2 - \alpha_3) + r_A^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.65a)$$

$$\frac{d\beta_3}{dt} = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c} (\beta_2 - \beta_3) + r_B^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.65b)$$

$$\frac{d\gamma_3}{dt} = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c} (\gamma_2 - \gamma_3) - r_T^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.65c)$$

Zgodnie z programem badawczym nakreślonym w pierwszym rozdziale, jednym z dwóch podstawowych celów rozprawy, jest poznanie stacjonarnych właściwości hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych oraz pozyskanie informacji o możliwościach ich użycia w wybranych mikrobiologicznych procesach aerobowych.

Charakterystykę stacjonarną wszelkich obiektów przepływowych określa się w oparciu o równania dla warunków ustalonych. W warunkach tych pochodne wszystkich zmiennych stanu, czyli zmiennych określających cechy ilościowe badanych obiektów, są równe zeru. Wówczas układ równań różniczkowych cząstkowych (3.55) opisujących proces mikrobiologiczny w biofilmie ulegnie przekształceniu w układ równań różniczkowych zwyczajnych jak poniżej

$$0 = \frac{d^2\eta}{dz^2} + \frac{2L_b}{r_0 + L_b z} \frac{d\eta}{dz} - \frac{L_b^2}{\bar{D}_{eA} \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)} r_A^b(\eta, \delta) \quad (3.66a)$$

$$0 = \frac{d^2\delta}{dz^2} + \frac{2L_b}{r_0 + L_b z} \frac{d\delta}{dz} - \frac{L_b^2}{\bar{D}_{eT} \cdot c_{Af}^c \gamma_1} r_T^b(\eta, \delta) \quad (3.66b)$$

Odpowiadające równaniom (3.66) warunki brzegowe zapiszemy następująco

$$\frac{d\eta(0)}{dz} = 0 \quad (3.67a)$$

$$\frac{d\delta(0)}{dz} = 0 \quad (3.67b)$$

$$\frac{d\eta(1)}{dz} = \text{Bi}_A [1 - \eta(1)] \quad , \quad \text{Bi}_A = \frac{k_{sA} L_b}{\bar{D}_{eA}} \quad (3.68a)$$

$$\frac{d\delta(1)}{dz} = \text{Bi}_T [1 - \delta(1)] \quad , \quad \text{Bi}_T = \frac{k_{sT} L_b}{\bar{D}_{eT}} \quad (3.68b)$$

Równanie (3.59) określające grubość biofilmu w warunkach dynamicznych, przyjmie obecnie postać

$$0 = \frac{L_b}{\bar{\rho}_b \cdot (r_0 + L_b)^2} \int_0^1 (r_0 + zL_b)^2 \cdot r_B^b(\eta, \delta) dz - \frac{(r_0 + L_b)^3 - r_0^3}{3(r_0 + L_b)^2} k_{det} \quad (3.69)$$

Bilanse masy substratu węglowego A, biomasy B oraz tlenu T w fazie ciekłej w strefie „1” w warunkach ustalonych sprowadzają się do trzech nieliniowych równań algebraicznych

$$0 = \frac{1}{(1 - \xi) \cdot \varphi_1 \cdot \tau_0^c} \cdot (\xi \alpha_3 - \alpha_1) + r_A^c(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) + k_{sA} \frac{\xi}{1 - \xi} \cdot \frac{3r_b^2}{r_0^3} (1 - \alpha_1) [1 - \eta(1)] \quad (3.70a)$$

$$0 = \frac{1}{(1 - \xi) \cdot \varphi_1 \cdot \tau_0^c} \cdot (\xi \beta_3 - \beta_1) + r_B^c(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) + \frac{\xi}{1 - \xi} \cdot \left(\frac{r_b^3}{r_0^3} - 1 \right) k_{det} \frac{\bar{\rho}_b x_a}{c_{Af}^c} \quad (3.70b)$$

$$0 = \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_1 \cdot \tau_0^c} \cdot [\xi \gamma_3 - \gamma_1 + \gamma_f(1-\xi)] - r_T^c(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) -$$

$$-k_{sT} \frac{\xi}{1-\xi} \cdot \frac{3r_b^2}{r_0^3} \gamma_1 [1 - \delta(1)] \quad (3.70c)$$

Podobnie, dla warunków ustalonych, przekształceniu ulegną równania bilansowe dla strefy barbotażowej „2” (3.64) oraz strefy opadania cieczy „3” (3.65). W efekcie otrzymamy odpowiednio układ równań (3.71) i (3.72)

$$0 = \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_2 \cdot \tau_0^c} (\alpha_1 - \alpha_2) + r_A^c(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \quad (3.71a)$$

$$0 = \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_2 \cdot \tau_0^c} (\beta_1 - \beta_2) + r_B^c(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \quad (3.71b)$$

$$0 = \frac{1}{(1-\xi) \cdot \varphi_2 \cdot \tau_0^c} (\gamma_1 - \gamma_2) + \frac{1}{\tau^g \varepsilon_2^c} \left(\frac{c_{Tf}^g}{c_{Af}^c} - K \gamma_2 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\tau^g a k_{cT2}}{K} \right) \right] -$$

$$-r_T^c(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \quad (3.71c)$$

$$0 = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c} (\alpha_2 - \alpha_3) + r_A^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.72a)$$

$$0 = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c} (\beta_2 - \beta_3) + r_B^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.72b)$$

$$0 = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c} (\gamma_2 - \gamma_3) - r_T^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.72c)$$

Podsumowując, model matematyczny stanów stacjonarnych w hybrydowym bioreaktorze fluidyzacyjnym zarówno z wewnętrzną jak i z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną w warunkach ustalonych stanowi układ dziewięciu równań algebraicznych opisujących fazę ciekłą ((3.70), (3.71) i (3.72)), dwóch równań różniczkowych zwyczajnych odnoszących się do procesu w biofilmie (3.66) z warunkami brzegowymi (3.67), (3.68) i z równania służącego do obliczania grubości biofilmu (3.69).

W celu wyznaczenia charakterystyki stacjonarnej bioreaktora z wewnętrzną cyrkulacją cieczy oraz poszerzoną strefą odgazowania, zmienne bezwymiarowe należy

wprowadzić również do równań (3.28) i (3.30) będących matematycznym opisem procesów przebiegających w fazie ciekłej strefy odgazowania „4” oraz strefy opadania „3”. W aparacie o poszerzonej strefie odgazowania, fazę ciekłą w strefach „4” i „3” opisują w warunkach ustalonych odpowiednio równania (3.73) i (3.74)

$$0 = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_4 \cdot \tau_0^c} (\alpha_2 - \alpha_4) + r_A^c(\alpha_4, \beta_4, \gamma_4) \quad (3.73a)$$

$$0 = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_4 \cdot \tau_0^c} (\beta_2 - \beta_4) + r_B^c(\alpha_4, \beta_4, \gamma_4) \quad (3.73b)$$

$$0 = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_4 \cdot \tau_0^c} (\gamma_2 - \gamma_4) - r_T^c(\alpha_4, \beta_4, \gamma_4) + ak_{cT4} \left(\frac{c_{T4}^g}{c_{Af}^c K} - \gamma_4 \right) \quad (3.73c)$$

$$0 = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c} (\alpha_4 - \alpha_3) + r_A^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.74a)$$

$$0 = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c} (\beta_4 - \beta_3) + r_B^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.74b)$$

$$0 = \frac{\xi}{(1-\xi) \cdot \varphi_3 \cdot \tau_0^c} (\gamma_4 - \gamma_3) - r_T^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.74c)$$

3.2.2. Model w postaci bezwymiarowej dla bioreaktorów o przepływach tłokowych fazy ciekłej

Wprowadzenie zmiennych bezwymiarowych do modelu matematycznego bioreaktorów z przepływem tłokowym fazy ciekłej w strefach „2” i „3” wymaga zdefiniowania bezwymiarowych wysokości tych stref zgodnie z wyrażeniami: (3.26a) oraz (3.75)

$$Z_3 = \frac{h_3}{H_3} \in [0, 1] \quad (3.75)$$

Jeżeli użyje się bezwymiarowych zmiennych stanu (3.36), to wówczas układy równań (3.33), (3.34) dla ustalonych warunków pracy bioreaktora przekształcą się do postaci

$$\frac{d\alpha_2}{dZ_2} = \frac{H_2}{u_2^c} r_A^c(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \quad (3.76a)$$

$$\frac{d\beta_2}{dZ_2} = \frac{H_2}{u_2^c} r_B^c(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \quad (3.76b)$$

$$\frac{d\gamma_2}{dZ_2} = -\frac{H_2}{u_2^c} r_T^c(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) + \frac{H_2}{u_2^c} \cdot \frac{ak_{cT2}}{(1 - \varepsilon_2^g)} \left(\frac{1}{c_{Af}^c} \cdot \frac{c_{T2}^g(Z_2)}{K} - \gamma_2 \right) \quad (3.76c)$$

$$\frac{d\alpha_3}{dZ_3} = \frac{H_3}{u_3^c} r_A^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.77a)$$

$$\frac{d\beta_3}{dZ_3} = \frac{H_3}{u_3^c} r_B^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.77b)$$

$$\frac{d\gamma_3}{dZ_3} = -\frac{H_3}{u_3^c} r_T^c(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \quad (3.77c)$$

Model matematyczny stanów stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych z przepływem tłokowym fazy ciekłej w strefie barbotażowej „2” oraz w obszarze opadania cieczy „3” stanowi zatem układ trzech równań algebraicznych nieliniowych odnoszących się do fazy ciekłej w strefie złoża fluidalnego „1” (3.70), dwóch równań różniczkowych zwyczajnych służących do wyznaczenia stężeń wewnątrz biofilmu (3.66) z warunkami (3.67), (3.68), z równania algebraicznego opisującego aktualną grubość biofilmu (3.69) oraz sześciu równań różniczkowych ((3.76) i (3.77)) wraz z następującymi warunkami początkowymi

$$\alpha_2(0) = \alpha_1, \quad \beta_2(0) = \beta_1, \quad \gamma_2(0) = \gamma_1 \quad (3.78a)$$

$$\alpha_3(0) = \alpha_2(1), \quad \beta_3(0) = \beta_2(1), \quad \gamma_3(0) = \gamma_2(1) \quad (3.78b)$$

Komplementarną składową wyprowadzonych w tym rozdziale modeli matematycznych, opartych na prawie zachowania masy, są równania opisujące charakterystykę hydrodynamiczną analizowanych bioreaktorów.

3.3. Kinetyka procesu mikrobiologicznego

Modele kinetyczne procesów mikrobiologicznych dzieli się na dwie podstawowe grupy, zwane odpowiednio modelami strukturalnymi i modelami niestrukturalnymi. Używanie modeli strukturalnych wymaga rozpoznania procesu od strony mikrobiologicznej. Ma ono na celu określenie kluczowych, tzw. strukturalnych reagentów w komórce, decydujących o podstawowych szlakach metabolicznych i możliwości adaptacji danego mikroorganizmu do zmieniającego się środowiska. Uwzględnienie tych wszystkich czynników znacznie komplikuje tę grupę modeli kinetycznych, co może zostać uznane za ich wadę.

Modele niestrukturalne traktują biomasę mikroorganizmów jako pseudo-reagent. Stosunkowo prosta postać równań kinetycznych wywodzących się z modeli niestrukturalnych i niewielka liczba parametrów, które należy wyznaczyć doświadczalnie, wpływają na powszechne stosowanie właśnie niestrukturalnych modeli kinetycznych. Używanie tych modeli sprowadza się do określenia stężenia biomasy danego gatunku mikroorganizmów i ich wypadkowej aktywności poprzez podanie wyrażeń określających wypadkową szybkość ich wzrostu. Co prawda, modele niestrukturalne nie są w stanie przewidywać adaptacji mikroorganizmów, zwłaszcza do skokowo zmieniającego się środowiska, jednak przy analizie stacjonarnych właściwości bioreaktorów cecha ta nie ma znaczenia (Stryjewski i in., 2015).

Podziału modeli kinetycznych procesów mikrobiologicznych można dokonać również ze względu na liczbę substratów ograniczających wzrost biomasy. Jeżeli przebieg procesu mikrobiologicznego powoduje mierzalne zmiany stężenia tylko jednego substratu, to wówczas można stosować tzw. modele jednosubstratowe. Związane jest to z dużym nadmiarem pozostałych reagentów. Przebieg procesu mikrobiologicznego nie powoduje widocznej zmiany ich stężenia w środowisku reakcyjnym. W użyciu są również kinetyki wielosubstratowe uwzględniające większą liczbę substratów limitujących. Spośród wielosubstratowych modeli kinetycznych, najprostsze są modele dwusubstratowe. Znalazły one liczne zastosowania w procesach aerobowych.

W modelach matematycznych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych przedstawionych w niniejszej rozprawie używano dwusubstratowych niestrukturalnych modeli kinetycznych. Wyrażenia opisujące szybkość przyrostu biomasy B oraz

szybkości zużywania substratu węglowego A i tlenu T w fazie ciekłej można ująć następująco

$$r_B^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) = f_1(c_A^c) \cdot f_2(c_T^c) c_B^c \quad (3.79)$$

$$r_A^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) = \frac{1}{w_{BA}} \cdot r_B^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) \quad (3.80)$$

$$r_T^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) = \frac{1}{w_{BT}} \cdot r_B^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) \quad (3.81)$$

Szybkości zużywania obydwu substratów są proporcjonalne do szybkości wzrostu mikroorganizmów. Stałymi proporcjonalności są wielkości zwane współczynnikami wydajności biomasy. Równania (3.79)-(3.81) są formułami ogólnymi, w których postaci funkcji $f_1(c_A^c)$ i $f_2(c_T^c)$ zależą od typu procesu mikrobiologicznego. Jednym z prostszych modeli niestrukturalnych jest kinetyka Monoda (Monod, 1942). Dla dwusubstratowego modelu kinetyki Monoda-Monoda funkcje $f_1(c_A^c)$ i $f_2(c_T^c)$ przyjmują postać

$$f_1(c_A^c) = \frac{k \cdot c_A^c}{K_A + c_A^c} \quad (3.82a)$$

$$f_2(c_T^c) = \frac{c_T^c}{K_T + c_T^c} \quad (3.82b)$$

Często używanym modelem kinetycznym dwusubstratowego procesu mikrobiologicznego, który uwzględnia inhibitujący wpływ substratu węglowego A jest kinetyka Haldanea-Monoda (Andrews, 1968). Dla tego rodzaju kinetyki wykorzystuje się zależności

$$f_1(c_A^c) = \frac{k \cdot c_A^c}{K_A + c_A^c + \frac{(c_A^c)^2}{K_{in}}} \quad (3.83a)$$

$$f_2(c_T^c) = \frac{c_T^c}{K_T + c_T^c} \quad (3.83b)$$

W równaniach modeli matematycznych bioreaktorów przedstawionych powyżej, szybkość procesu mikrobiologicznego została wyrażona jako ogólna zależność od stężeń reagentów i stężenia biomasy. Zabieg taki daje możliwość użycia dwusubstratowych modeli kinetycznych dla różnych procesów mikrobiologicznych. W testach numerycznych omówionych w dalszej części rozprawy, skorzystano z wartości parametrów kinetycznych dwóch wybranych procesów aerobowych, tj.: utylizacji glukozy oraz biodegradacji fenolu. Użyto ich jako dwóch przykładów procesowych. Wartości stałych kinetycznych zostały zaczerpnięte z przedstawionych w literaturze wyników badań doświadczalnych (Beyeneal i in., 2003; Seker i in., 1997). Zebrano je w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Stałe kinetyczne dwusubstratowych modeli kinetycznych utylizacji glukozy oraz biodegradacji fenolu (Beyeneal i in., 2003; Seker i in., 1997)

Parametr	Utylizacja glukozy w obecności bakterii <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Biodegradacja fenolu w obecności bakterii <i>Pseudomonas putida</i>	Wymiar
k	0,32	0,569	1/h
K_A	$2,032 \cdot 10^{-2}$	$1,8539 \cdot 10^{-2}$	kg/m ³
K_T	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	kg/m ³
K_{in}	–	$9,9374 \cdot 10^{-2}$	kg/m ³
w_{BA}	0,628	0,521	kg B/kg A
w_{BT}	0,635	0,338	kg B/kg T

Przyjęcie do obliczeń symulacyjnych tych dwóch procesów aerobowych zostało podyktowane trzema względami:

- wymienione procesy różnią się inhibitującym wpływem substratu węglowego, a to z poznawczego punktu widzenia jest zaletą, bo daje możliwości oceny zjawiska inhibicji;
- obydwa procesy mają wiarygodnie określone modele kinetyczne, co dla procesów mikrobiologicznych nie jest często spotykane;
- zarówno biodegradacja fenolu jak i glukozy są traktowane jako pewne typowe procesy mikrobiologiczne używane w badaniach doświadczalnych i teoretycznych.

Poza obliczeniami opartymi na kinetycznych danych doświadczalnych zawartych w tab. 3.1, prowadzono również obliczenia o charakterze bardziej ogólnym, przyjmując współczynnik wydajności dla tlenu w_{BT} oraz stałą inhibicji K_{in} z pewnych przedziałów ich wartości. Obliczenia te miały na celu wyciągnięcie szerszych wniosków na temat stosowalności analizowanych aparatów w różnych procesach aerobowych, nie tylko na podstawie studiów dwóch procesów o ustalonym zbiorze parametrów kinetycznych.

Wprowadzenie zmiennych bezwymiarowych do modeli matematycznych analizowanych bioreaktorów, wymaga użycia takich zmiennych również w modelach kinetycznych. Wówczas wyrażenia określające szybkości wzrostu biomasy oraz zużycia substratu węglowego i tlenu dla procesów przebiegających w fazie ciekłej zapiszemy jako

$$r_B^c(\alpha, \beta, \gamma) = f_1(\alpha) \cdot f_2(\gamma) \beta \quad (3.84)$$

$$r_A^c(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{w_{BA}} \cdot r_B^c(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.85)$$

$$r_T^c(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{w_{BT}} \cdot r_B^c(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.86)$$

gdzie funkcje $f_1(\alpha)$ i $f_2(\gamma)$ dla kinetyki Monoda- Monoda mają postać

$$f_1(\alpha) = \frac{k(1-\alpha)}{K_A + c_{Af}^c(1-\alpha)} \quad (3.87a)$$

$$f_2(\gamma) = \frac{c_{Af}^c \gamma}{K_T + c_{Af}^c \gamma} \quad (3.87b)$$

Natomiast dla modelu kinetycznego Haldanea- Monoda funkcje $f_1(\alpha)$ i $f_2(\gamma)$ zapiszemy jako

$$f_1(\alpha) = \frac{k(1-\alpha)}{K_A + c_{Af}^c(1-\alpha) + \frac{[c_{Af}^c(1-\alpha)]^2}{K_{in}}} \quad (3.88a)$$

$$f_2(\gamma) = \frac{c_{Af}^c \gamma}{K_T + c_{Af}^c \gamma} \quad (3.88b)$$

Podobnie należy zdefiniować szybkości zużywania substratu węglowego A oraz tlenu T w biofilmie. Zastosowanie niestrukturalnej kinetyki dwusubstratowej powoduje, że szybkości te można ująć następująco

$$r_A^b(c_A^b, c_T^b, x) = \frac{1}{w_{BA}} \cdot f_1(c_A^b) \cdot f_2(c_T^b) \rho_b x_a \quad (3.89a)$$

$$r_T^b(c_A^b, c_T^b, x) = \frac{1}{w_{BT}} \cdot f_1(c_A^b) \cdot f_2(c_T^b) \rho_b x_a \quad (3.89b)$$

Postacie funkcji $f_1(c_A^b)$ i $f_2(c_T^b)$ zależą od typu procesu. Dla kinetyki Monoda-Monoda przyjmują postać

$$f_1(c_A^b) = \frac{k \cdot c_A^b}{K_A + c_A^b} \quad (3.90a)$$

$$f_2(c_T^b) = \frac{c_T^b}{K_T + c_T^b} \quad (3.90b)$$

Natomiast dla kinetyki Haldanea- Monoda, stosujemy zależności

$$f_1(c_A^b) = \frac{k \cdot c_A^b}{K_A + c_A^b + \frac{(c_A^b)^2}{K_I}} \quad (3.91a)$$

$$f_2(c_T^b) = \frac{c_T^b}{K_T + c_T^b} \quad (3.91b)$$

Wprowadzenie zmiennych bezwymiarowych do modelu biofilmu wymaga ich użycia również w wyrażeniach określających szybkość zużywania substratów. Wówczas równania kinetyczne określające szybkości zużywania substratu węglowego i tlenu dla procesów przebiegających w biofilmie zapiszemy jako

$$r_A^b(\eta, \delta, \alpha_1, x) = \frac{1}{w_{BA}} \cdot f_1(\eta, \alpha_1) \cdot f_2(\delta, \alpha_1) \rho_b x_a \quad (3.92)$$

$$r_T^b(\eta, \delta, \alpha_1, x) = \frac{1}{w_{BT}} \cdot f_1(\eta, \alpha_1) \cdot f_2(\delta, \alpha_1) \rho_b x_a \quad (3.93)$$

Dla kinetyki Monoda- Monoda funkcje $f_1(\eta, \alpha_1)$ i $f_2(\delta, \alpha_1)$ po wprowadzeniu zmiennych bezwymiarowych przyjmują postać

$$f_1(\eta, \alpha_1) = \frac{k \cdot \eta \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)}{K_A + \eta \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)} \quad (3.94a)$$

$$f_2(\delta, \alpha_1) = \frac{\delta \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)}{K_T + \delta \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)} \quad (3.94b)$$

Natomiast dla kinetyki z inhibicją substratem Haldanea- Monoda funkcje te zapiszemy jako

$$f_1(\eta, \alpha_1) = \frac{k \cdot \eta \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)}{K_A + \eta \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1) + \frac{(\eta \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1))^2}{K_I}} \quad (3.95a)$$

$$f_2(\delta, \alpha_1) = \frac{\delta \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)}{K_T + \delta \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)} \quad (3.95b)$$

4. METODY ANALIZY NIELINIOWEJ STANÓW STACJONARNYCH BIOREAKTORÓW HYBRYDOWYCH

W poprzednich dwóch rozdziałach rozprawy omówiono zagadnienia związane z modelowaniem matematycznym pewnej grupy hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. W ostatecznym efekcie uzyskano zbiory równań opisujących dynamiczne i stacjonarne właściwości tych obiektów. Ponieważ celem rozprawy jest poznanie i porównanie stacjonarnych cech wspomnianych bioreaktorów hybrydowych, zatem do dalszej analizy używano równań opisujących ustalone warunki pracy takich aparatów.

Zarówno klasyczne reaktory chemiczne, jak i reaktory biochemiczne są obiektami nieliniowymi. Z tego powodu, do badania ich właściwości stacjonarnych używa się metod analiz nieliniowej. Jedną z podstawowych konsekwencji nieliniowości wszelkich obiektów jest możliwość występowania wielokrotnych stanów stacjonarnych. Zjawisko to polega na możliwości ustalenia się w danym obiekcie różnych wartości zmiennych stanu przy ustalonym zbiorze parametrów modelu. Ważną jest interpretacja technologiczna takiego zjawiska. Wynika z niej, że w zależności od przyjętych warunków procesowych, można uzyskać różne stopnie przereagowania substratów.

Zbiór parametrów modelu, czyli zbiór warunków pracy danego obiektu, w którym to zbiorze może istnieć więcej, niż jeden stan ustalony, nazywa się obszarem stanów wielokrotnych. Określenie obszaru stanów wielokrotnych, jak i wartości zmiennych stanu w tym obszarze stwarza podstawy do doboru warunków pracy każdego reaktora i bioreaktora. Inne są bowiem właściwości dynamiczne i inny sposób rozruchu danego obiektu w obszarze stanów jednokrotnych, a inne w obszarze stanów wielokrotnych. Ponadto samo zjawisko, polegające na istnieniu wielu możliwych stanów ustalonych stawia zagadnienie wyboru warunków pracy danego obiektu tak,

aby zapewnić wysoki stopień przemiany substratów, co w przypadku bioreaktorów wiąże się również z zagadnieniem bezpieczeństwa procesowego.

Charakterystyka stacjonarna badanych bioreaktorów hybrydowych, którą przedstawiono w kolejnym rozdziale rozprawy, obejmuje określenie zależności zmiennych stanu od wybranych parametrów procesowych, wyznaczenie obszarów występowania stanów wielokrotnych oraz określenie stabilności lokalnej poszczególnych stanów stacjonarnych. Ocena procesowa hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych, będąca jednym z przedmiotów rozprawy, nie została, jak dotychczas, omówiona w dostępnej literaturze.

Analiza nieliniowa stanów stacjonarnych ocenianej grupy bioreaktorów hybrydowych umożliwi poznanie ich właściwości stacjonarnych również od strony technologicznej. Przeprowadzone symulacje numeryczne mają ponadto na celu ograniczenie kosztów ewentualnych badań empirycznych. Wskazują bowiem eksperymentatorom zakresy parametrów, które są szczególnie istotne przy empirycznej weryfikacji użyteczności tych aparatów w zastosowaniu do rzeczywistych aerobowych procesów mikrobiologicznych.

4.1. Metoda kontynuacji zagadnienia brzegowego i równań algebraicznych opisujących stany stacjonarne w bioreaktorach hybrydowych

W celu poznania cech procesowych nowo zaproponowanego aparatu lub procesu niezbędne jest, w pierwszej kolejności, określenie zależności parametrycznej zmiennych stanu tego obiektu. Aby znaleźć te zależności, a następnie zilustrować je graficznie, korzysta się z tzw. algorytmów kontynuacyjnych (Rheinbolt i Burkardt, 1983; Tabiś 2000; Seydel, 2010).

Rozważmy na początek model bioreaktora, w którym przyjęto całkowite wymieszanie cieczy w każdej z jego stref. Dla warunków ustalonych będzie to zbiór nieliniowych równań algebraicznych opisujących proces mikrobiologiczny zachodzący w fazie ciekłej, oraz równań różniczkowych drugiego rzędu odnoszących się do procesu w biofilmie. Jak stwierdzono w poprzednim rozdziale, model procesu w biofilmie, jest nieliniowym zagadnieniem brzegowym. Mamy zatem do czynienia z połączeniem równań, których rozwiązania należą do przestrzeni skończonej

wymiarowej jak i nieskończenie wymiarowej. Należy zatem w algorytmach obliczeniowych połączyć metody adekwatne do operacji w obu tych przestrzeniach.

Stan stacjonarny hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych stanowić będzie zbiór liczb, tj. stopni przereagowania substratu węglowego, bezwymiarowych stężeń biomasy i tlenu w fazie ciekłej we wszystkich strefach aparatu, grubość biofilmu osadzonego na nośniku oraz zbiór funkcji opisujących rozkłady bezwymiarowych stężeń substratu węglowego i tlenu wewnątrz biofilmu. W niniejszej pracy zastosowano metodę kontynuacji opartą na parametryzacji lokalnej (Rheinbolt i Burkardt, 1983; Seydel, 2010).

W celu krótkiego scharakteryzowania zastosowanej metody parametryzacji lokalnej rozważmy układ równań nieliniowych (4.1), w którym wektor zmiennych stanu $Y \in \mathfrak{R}^n$, natomiast $\lambda \in \mathfrak{R}$ jest wybranym parametrem modelu

$$F(Y, \lambda) = 0 \quad (4.1)$$

Przy zastosowaniu kontynuacji względem wybranego parametru λ rozwiązanie układu równań (4.1) stanowi pewną krzywą lub rodzinę krzywych w przestrzeni $n+1$ wymiarowej. Jeżeli ten układ równań opisuje ustalone warunki pracy pewnego obiektu, to w efekcie zastosowania kontynuacji uzyskuje się gałęzie rozwiązań stacjonarnych. Metoda parametryzacji lokalnej polega na wprowadzeniu wektora zmiennych y rozszerzonego o wybrany parametr modelu. W metodzie tej używa się dodatkowego związku zwanego równaniem parametryzującym

$$\varphi(y_k, \delta) = y_k - \delta = 0, \quad 1 \leq k \leq n+1 \quad (4.2)$$

W równaniu (4.2) δ jest liczbą rzeczywistą. Uzyskuje się w ten sposób tzw. rozszerzony układ równań (4.3)

$$\Psi(y, \delta) = \begin{cases} F(y) = 0, & y \in \mathfrak{R}^{n+1} \\ y_k - \delta = 0, & 1 \leq k \leq n+1 \end{cases} \quad (4.3)$$

Układ równań (4.3) w niniejszej rozprawie rozwiązywano metodą Newtona. Procedura obliczeniowa rozpoczyna się od rozwiązania układu równań (4.1).

Otrzymuje się w ten sposób pierwszy punkt na gałęzi rozwiązań stacjonarnych $y^1 = (Y^1, \lambda^1)$. Zastosowanie metody kontynuacyjnej polega na wyznaczeniu zbioru punktów $y^j = (Y^j, \lambda^j)$, leżących na gałęzi rozwiązań stacjonarnych.

Z przedstawionej idei metody parametryzacji lokalnej wynika, że na każdym kroku procedury numerycznej należy wyznaczyć wartości liczby δ i wskaźnika k . Dobór wartości wskaźnika k opiera się na osiągnięciu maksymalnej zmiany składowej y_k , czyli na spełnieniu zależności

$$\left| \frac{y_k^j - y_k^{j-1}}{y_k^j} \right| = \max_{i=1}^{n+1} \left| \frac{y_i^j - y_i^{j-1}}{y_i^j} \right| \quad (4.4)$$

Znalezienie wskaźnika k jest zatem możliwe tylko wtedy, gdy na gałęzi stanów stacjonarnych będą dane co najmniej dwa punkty. Dlatego na początku procedury wyznaczyć należy dwa takie punkty tj. $y^1 = (Y^1, \lambda^1)$ oraz $y^2 = (Y^2, \lambda^2)$, gdzie $\lambda^2 = \lambda^1 + \Delta\lambda$. Kolejna wartość wybranego parametru modelu λ jest powiększona o mały, skończony przyrost $\Delta\lambda$.

Następnym krokiem jest wyznaczenie wartości liczby δ , której wartość zależy od indeksu k , położenia na krzywej stanów stacjonarnych i odległości między dwoma poprzednimi punktami na tej krzywej, tzn.

$$\delta = \delta(j, k, \|y^j - y^{j-1}\|) \quad (4.5)$$

Do równania definiującego wartość liczby δ można wprowadzić parametr liczbowy ζ będący miarą odległości kolejnych punktów na gałęzi stanów stacjonarnych. Ze względu na efektywność działania algorytmu liczbę δ oblicza się wówczas według wzoru

$$\delta = (1 + \zeta) y_k^j - \zeta \cdot y_k^{j-1} \quad (4.6)$$

Korzystając z równania (4.6) dla danej wartości parametru liczbowego ζ kolejny przyrost składowej y_k można wyliczyć zgodnie z równaniem

$$y_k^{j+1} - y_k^j = \zeta (y_k^j - y_k^{j-1}) \quad (4.7)$$

Odległość między kolejnymi punktami na gałęzi stanów stacjonarnych można określić, jeżeli wartość parametru ζ wyznaczy się zgodnie ze wzorem

$$\zeta = \frac{\text{float}(m_{opt})}{\text{float}(m_j)} \quad (4.8)$$

W wyrażeniu (4.8) m_j określa liczbę iteracji potrzebną do wyznaczenia punktu y^j , zaś m_{opt} jest pewną optymalną liczbą iteracji zależną od dokładności obliczeń. Praktyka numeryczna wskazuje, że m_{opt} zależy również od liczby równań modelu. Funkcja „float” oznacza dzielenie zmiennoprzecinkowe. We wszystkich obliczeniach zawartych w rozprawie przyjęto wartość $m_{opt} = 3$. Jeżeli $0 < \zeta < 1$, to odległości między kolejnymi punktami na gałęzi stanów stacjonarnych będą się zmniejszać, natomiast jeżeli $\zeta > 1$, to wówczas odległości te będą rosły.

Stan stacjonarny hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych bez poszerzonej strefy odgazowania charakteryzują równania opisujące stężenia substratów w biofilmie (3.66) wraz z warunkami (3.67) i (3.68) oraz równania opisujące stężenia reagentów w fazie ciekłej we wszystkich strefach aparatu (3.69)-(3.72). Dla bioreaktorów z powiększoną strefą odgazowania „4” zamiast równań (3.72) dotyczących strefy opadania należy wprowadzić równania (3.74) oraz zależności (3.73) charakteryzujące dodatkowo występującą w tej konstrukcji strefę „4”. Te układy równań nie mają rozwiązania analitycznego ze względu na swoją złożoność oraz nieliniowość. Do ich rozwiązania należy użyć metod numerycznych. Równania opisujące rozkład stężeń substratów w biofilmie można rozwiązywać metodą wstrzeliwania lub jedną z metod aproksymacji skończenie wymiarowej, np. metodą kolokacji ortogonalnej.

Ideą metody kolokacji ortogonalnej jest aproksymacja rozwiązań zagadnienia brzegowego wielomianami ortogonalnymi zadanego stopnia, a więc należącymi do pewnej przestrzeni skończenie wymiarowej (Finlayson, 1972). Idea metody polega na poszukiwaniu rozwiązań zagadnienia różniczkowego w wybranych punktach będących zerami tych wielomianów na zadanym przedziale ortogonalności. Punkty te zwane są węzłami kolokacyjnymi. Ich liczba zależy od stopnia przyjętego wielomianu aproksymacyjnego i nazywa się rzędem aproksymacji. W metodzie tej pierwotne zagadnienie brzegowe (3.66)-(3.68) sprowadza się do układu nieliniowych równań

algebraicznych. Po ich rozwiązaniu uzyskuje się wartości poszukiwanych funkcji w węzłach kolokacyjnych.

W pracy Stryjewskiego (2015), jak i w publikacji Skonecznego i współautorów (2017) do rozwiązywania układu równań opisujących rozkład stężeń w biofilmie zastosowano zarówno metodę kolokacji ortogonalnej, jak i metodę wstrzeliwania, którą uznano za wzorcową. Dokonano również wyczerpującego ilościowego porównania obu metod. Stwierdzono, że zastosowanie 6 wewnętrznych węzłów kolokacyjnych daje rozwiązania z błędem nie większym, niż 1% w porównaniu z metodą wstrzeliwania.

W niniejszej rozprawie do rozwiązania zagadnienia brzegowego wykorzystano metodę wstrzeliwania. Ideę metody wstrzeliwania w odniesieniu do rozwiązania układu równań różniczkowych opisujących proces w biofilmie (3.66) z warunkami (3.67) i (3.68) można ująć w ramy następującego algorytmu:

- a. Przyjąć brakujące, nieznane wartości warunków brzegowych dla $z = 0$, czyli $\eta(0) = x_1$ oraz $\delta(0) = x_2$;
- b. Scałkować układ równań różniczkowych (3.66) opisujących rozkłady bezwymiarowych stężeń substratu węglowego i tlenu w biofilmie w przedziale od $z = 0$ do $z = 1$;
- c. Sprawdzić spełnienie warunków (3.68a) i (3.68b) dla $z = 1$;
- d. Jeżeli warunki (3.68a) i (3.68b) nie są spełnione, to poprawić wartości x_1 i x_2 według nadrzędnego algorytmu, a następnie ponownie scałkować równania (3.66), czyli wrócić do punktu „b” i kontynuować działanie algorytmu;
- e. Jeżeli warunki (3.68a) i (3.68b) zostały spełnione z zadaną dokładnością, to znaczy, że uzyskane wartości $x_1 = \eta(0)$ i $x_2 = \delta(0)$, jak również rozkłady stężeń $\eta(z)$ oraz $\delta(z)$ odpowiadają stanowi stacjonarnemu w biofilmie.

Aby scałkować układ równań dwóch równań różniczkowych drugiego rzędu (3.66) należy go przekształcić do układu czterech równań pierwszego rzędu. W tym celu stosuje się następujące podstawienia

$$\eta = y_1 \quad ; \quad \frac{d\eta}{dz} = y_2 \quad ; \quad \frac{d^2\eta}{dz^2} = \frac{dy_2}{dz} \quad (4.9a)$$

$$\delta = y_3 \quad ; \quad \frac{d\delta}{dz} = y_4 \quad ; \quad \frac{d^2\delta}{dz^2} = \frac{dy_4}{dz} \quad (4.9b)$$

W obliczeniach można zatem zastosować przekształcony do postaci (4.10) układ równań (3.66)

$$\frac{dy_1}{dz} = y_2 \quad (4.10a)$$

$$\frac{dy_2}{dz} = -\frac{2L_b}{r_0 + L_b z} y_2 + \frac{L_b^2}{\overline{D}_{eA} \cdot c_{Af}^c (1 - \alpha_1)} r_A^b(y_1, y_3) \quad (4.10b)$$

$$\frac{dy_3}{dz} = y_4 \quad (4.10c)$$

$$\frac{dy_4}{dz} = -\frac{2L_b}{r_0 + L_b z} y_4 + \frac{L_b^2}{\overline{D}_{eT} \cdot c_{Af}^c \gamma_1} r_T^b(y_1, y_3) \quad (4.10d)$$

Po wprowadzeniu nowych zmiennych (4.9), warunki początkowe związane z równaniami (4.10) zapiszemy następująco

$$y_1(0) = x_1 \quad (4.11a)$$

$$y_2(0) = 0 \quad (4.11b)$$

$$y_3(0) = x_2 \quad (4.11c)$$

$$y_4(0) = 0 \quad (4.11d)$$

Do numerycznego całkowania układu równań (4.10) użyto metody Rungego-Kutty czwartego rzędu.

Działanie nadrzędnego algorytmu, służącego do poprawy wartości x_1 i x_2 sprowadza się do rozwiązania poniższych równań algebraicznych wywodzących się z warunków brzegowych (3.68)

$$f_1(x_1, x_2) = y_2(1) - \text{Bi}_A [1 - y_1(1)] = 0 \quad (4.12a)$$

$$f_2(x_1, x_2) = y_4(1) - \text{Bi}_T [1 - y_3(1)] = 0 \quad (4.12b)$$

W stanie stacjonarnym model hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych bez powiększonej strefy odgazowania „4” skład się dodatkowo z dziewięciu nieliniowych

równań algebraicznych opisujących bezwymiarowe stężenia reagentów w fazie ciekłej (3.70)-(3.72) i równania określającego grubość biofilmu (3.69). Oznacza to, że układ równań określający zmienne stanu należące do przestrzeni skończonej wymiarowej dla bioreaktorów bez powiększonej strefy odgazowania można zapisać w formie wektorowej jako

$$F(Y) = 0, \quad F: \mathfrak{R}^{12} \rightarrow \mathfrak{R}^{12} \quad (4.13)$$

Rozwiązaniem układu równań (4.13) jest wektor stanu $Y \in \mathfrak{R}^{12}$, którego składowymi są $Y = [\eta(0), \delta(0), L_b, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3]$. Pełna informacja o danym stanie stacjonarnym zawiera ponadto rozkłady stężeń substratów w biofilmie, tj. $\eta(z)$ i $\delta(z)$, które jak stwierdzono powyżej, są wynikiem całkowania układu równań (4.10) przy wyznaczonych wartościach $\eta(0)$ i $\delta(0)$.

Model bioreaktora hybrydowego z powiększoną strefą odgazowania pracującego w warunkach ustalonych stanowi zagadnienie brzegowe (3.66) z warunkami (3.67) i (3.68), układ dwunastu równań algebraicznych nieliniowych dotyczących fazy ciekłej (3.70)-(3.71), (3.73)-(3.74) oraz równanie określające aktualną grubość biofilmu (3.69). Model takiego bioreaktora można zapisać w formie wektorowej jako

$$F(Y) = 0, \quad F: \mathfrak{R}^{15} \rightarrow \mathfrak{R}^{15} \quad (4.14)$$

Rozwiązanie tego układu równań stanowi wektor $Y \in \mathfrak{R}^{15}$. Jego składowymi są $Y = [\eta(0), \delta(0), L_b, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3, \alpha_4, \beta_4, \gamma_4]$.

W niniejszej rozprawie do rozwiązania układu równań (4.13) oraz (4.14) zastosowano metodę Newtona. Całkę oznaczoną występującą w równaniu służącym do obliczenia grubości biofilmu (3.69) obliczano metodą Simpsona.

W przypadku wyznaczania stanów stacjonarnych bioreaktorów z przepływem tłokowym cieczy w strefie barbotażu „2” i opadania cieczy „3” procedura numeryczna jest odmienna. Równania opisujące stężenia reagentów w fazie ciekłej w strefie „2” i „3” są równaniami różniczkowymi, a nie równaniami algebraicznymi. Warunkami początkowymi do całkowania wspomnianych równań różniczkowych dla danej strefy są wartości zmiennych stanu opuszczających strefę poprzednią.

Stan stacjonarny hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego bez powiększonej strefy odgazowania i z przepływami tłokowymi cieczy w strefie „2” i „3” charakteryzuje wektor $Y = [\eta(0), \delta(0), L_b, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1]$, zbiór rozkładów stężeń substratów i biomasy w strefach „2” i „3”, tj. $[\alpha_2(Z_2), \beta_2(Z_2), \gamma_2(Z_2), \alpha_3(Z_3), \beta_3(Z_3), \gamma_3(Z_3)]$ oraz zbiór rozkładów stężeń substratów w biofilmie, tj. $[\eta(z), \delta(z)]$.

4.2. Stabilność liniowa stanów stacjonarnych

Stabilność danego stanu stacjonarnego można określić metodą bezpośrednią poprzez analizę odpowiedzi dynamicznej obiektu na wprowadzone zakłócenie. Można tego dokonać dwiema metodami, tj. poprzez symulacje numeryczne dynamiki obiektu opierające się na utworzonym modelu matematycznym lub badania doświadczalne na istniejącym obiekcie. Jednakże badania empiryczne związane są z dużymi kosztami wynikającymi z konieczności budowy instalacji oraz zużycia mediów podczas doświadczeń. Alternatywnym rozwiązaniem są symulacje numeryczne, które nie wymagają nakładów finansowych i czasowych, a jednocześnie dają obraz właściwości dynamicznych obiektu. Symulacje numeryczne polegają na wielokrotnym rozwiązywaniu równań opisujących dynamikę badanego obiektu. W efekcie uzyskuje się funkcje zwane trajektoriami czasowymi zmiennych stanu.

Hybrydowe bioreaktory fluidyzacyjne, które są przedmiotem badawczym rozprawy należą do tzw. obiektów dwuskalowych. Elementami wielkoskalowymi tych obiektów są fazy ciągłe w poszczególnych strefach bioreaktorów. Innymi słowy jest to faza ciekła w strefach „1”, „2”, „3” i „4” oraz faza gazowa w strefie „2”. Opis fazy gazowej został włączony do opisu fazy ciekłej w strefie „2”. Elementem o małej skali jest biofilm immobilizowany na drobnoziarnistym nośniku.

Stany stacjonarne elementów wielkoskalowych opisują nieliniowe równania algebraiczne, a w przypadku przepływów tłokowych, równania różniczkowe zwyczajne. Z kolei stany stacjonarne elementu o małej skali opisywane są równaniami różniczkowymi. W przypadku symetrii pól stężeń substratów w biofilmie są to równania różniczkowe zwyczajne.

Do wyznaczenia dynamiki obiektów o zróżnicowanych skalach należy połączyć algorytmy całkowania elementów o dużej skali i o małej skali. Z reguły zagadnienie sprowadza się do aproksymacji skończenie wymiarowej obiektów o małej skali. Narzędziami do takiej aproksymacji mogą być: metody elementów skończonych, metody różnic skończonych lub metody kolokacyjne, np. kolokacja ortogonalna. Wówczas symulacje dynamiczne obiektu wieloskalowego, tj. o zróżnicowanej skali elementów, sprowadza się rozwiązywania równań różniczkowych zwyczajnych względem czasu. Jest to możliwe, bowiem poprzez zastosowanie aproksymacji skończenie wymiarowej równania różniczkowe cząstkowe przekształcają się w zbiory równań różniczkowych zwyczajnych, właśnie względem czasu.

Takie postępowanie może zostać również wykorzystane do oceny stabilności lokalnej stanów stacjonarnych analizowanych bioreaktorów hybrydowych. Jak bowiem wiadomo, jeżeli dynamikę obiektu opisuje układ równań różniczkowych zwyczajnych

$$\frac{dY}{dt} = \Psi(Y, \lambda), \quad \Psi : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n \quad (4.15)$$

to wówczas lokalną stabilność stanu stacjonarnego określa się poprzez obliczenie skończonej liczby wartości własnych macierzy Jacobiego prawych stron równania (4.15) w każdym z wyznaczonych stanów stacjonarnych (Iooss i Joseph, 1997; Seydel, 2010). Macierz Jacobiego ma wówczas postać

$$\mathbf{J} = \frac{d\Psi}{dY}, \quad J_{i,j} = \left[\frac{\partial \Psi_i}{\partial Y_j} \right]_{i,j}; \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (4.16)$$

Dany stan stacjonarny jest stabilny, gdy wszystkie wartości własne macierzy Jacobiego (4.16) są ujemne lub mają ujemne części rzeczywiste.

Wymiar wektora Y w równaniach (4.15) i (4.16) zależy od liczby zmiennych stanu oraz od sposobu aproksymacji skończenie wymiarowej modelu biofilmu. Rozważmy, dla przykładu jeden z możliwych przypadków. Weźmy pod uwagę bioreaktor z poszerzoną strefą odgazowania i z całkowitym wymieszaniem cieczy w każdej ze stref. Niech zastosowaną metodą aproksymacji skończenie wymiarowej

biofilmu będzie kolokacja ortogonalna, w której przyjęto N wewnętrznych węzłów kolokacyjnych. Wówczas wektor Y zapiszemy w postaci

$$Y = [\eta_i, \delta_i, L_b, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3, \alpha_4, \beta_4, \gamma_4] \in \mathbb{R}^{2(N+1)+13} \quad (4.17)$$

Z powyższego wynika, że omówiony tu sposób wyznaczania stabilności lokalnej stanów stacjonarnych wymaga:

- zastosowania aproksymacji skończenie wymiarowej do zagadnienia brzegowego opisującego biofilm,
- obliczania wartości własnych dużych macierzy.

We wcześniej cytowanej monografii Stryjewskiego (2015) oraz w pracy Skonecznego i współautorów (2017), zaproponowano pewną uproszczoną metodę określania stabilności lokalnej stanów stacjonarnych. Opiera się ona na dwóch hipotezach. Pierwsza z nich stanowi, że „stężenia substratów w fazie ciekłej odpowiadające danemu stanowi stacjonarnemu są związane tylko z jednym zbiorem profili stężeń w biofilmie”. Według drugiej hipotezy „o stabilności lokalnej stanu stacjonarnego decydują wartości własne macierzy Jacobiego otrzymanej według równań fazy ciekłej we wszystkich strefach aparatu i warunków brzegowych związanych z modelem biofilmu utworzonych na granicy faz: ciecz – biofilm”.

Zwróćmy uwagę na interpretację drugiej hipotezy. Oznacza ona, że ze wszystkich węzłów kolokacyjnych w zdyskretyzowanym modelu biofilmu wybrano tylko jeden, na jego powierzchni. Przy tworzeniu macierzy Jacobiego nie ma potrzeby używać żadnej metody dyskretyzacji zagadnienia brzegowego i wystarczy skorzystać z mniejszej liczby równań względem zmiennych stanu $Y = [\eta(0), \delta(0), L_b, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3, \alpha_4, \beta_4, \gamma_4]$. Dla bioreaktora z poszerzoną strefą odgazowania jest to 15 równań. W metodzie tej rozkłady stężeń w biofilmie oblicza się za pomocą algorytmu wstrzeliwania.

Zaproponowana metoda nie opiera się na ścisłym dowodzie matematycznym, lecz na rozumowaniu procesowym. Z tego powodu została wielokrotnie zweryfikowana w cytowanych powyżej pracach zarówno na przykładzie dwufazowych, jak i trójfazowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Weryfikacji dokonano na dwa sposoby: poprzez zastosowanie kolokacji ortogonalnej i przeprowadzenie analizy stabilności lokalnej według opisu jak powyżej, oraz poprzez

zastosowanie metody linii i symulacje dynamiczne pełnego modelu matematycznego. W żadnym z licznie przeprowadzonych testów numerycznych nie stwierdzono fałszywości zaproponowanej metody uproszczonej. Innymi słowy ocena stabilności lokalnej danego stanu stacjonarnego uzyskana na podstawie metody uproszczonej pokrywała się z metodami otrzymanymi według wspomnianych dwóch sposobów, które można nazwać jako nie uproszczone.

Biorąc pod uwagę przytoczoną tu dyskusję metody uproszczonej, zastosowano ją w przedłożonej rozprawie do analizy dynamiki lokalnej stanów stacjonarnych w analizowanych trzech typach bioreaktorów.

Pozostaje do dyskusji analiza stabilności lokalnej dla modeli z przepływami tłokowymi w strefach barbotażu „2” i opadania cieczy „3”. Aby można było zastosować ocenę stabilności na podstawie skończonej liczby wartości własnych, należałoby dokonać aproksymacji skończenia wymiarowej tych stref, np. za pomocą różnic skończonych albo kaskady zastępczej. W następnym rozdziale, poświęconym wynikom eksperymentów numerycznych wykazano, że gradienty stopnia przemiany substratu węglowego i stężeń biomasy oraz tlenu rozpuszczonego w strefach „2” i „3” dla przepływów tłokowych są nieznaczne, i to nawet dla górnych stanów stacjonarnych. Jest to spowodowane intensywną wewnętrzną cyrkulacją cieczy oraz małymi szybkościami analizowanych procesów mikrobiologicznych. Z tego powodu zastosowanie np. kaskady zastępczej sprowadzałoby się do przyjęcia jednego, lub co najwyżej dwóch stopni z całkowitym wymieszaniem. W niniejszej rozprawie przyjęto, że do oceny stabilności lokalnej wystarczy jeden stopień kaskady zastępczej. Z rachunkowego punktu widzenia sprowadza się to obliczania tej samej liczby wartości własnych, jak dla przepływów z całkowitym wymieszaniem cieczy.

5. ZASTOSOWANIE OPRACOWANYCH MODELI I ALGORYTMÓW DO ANALIZY AEROBOWYCH PROCESÓW MIKROBIOLOGICZNYCH

5.1. Program eksperymentów numerycznych

Modele matematyczne przedstawione we wcześniejszych rozdziałach rozprawy są podstawą do poznania nieliniowych właściwości stacjonarnych trzech typów hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Na podstawie zaproponowanych modeli oraz przedstawionych algorytmów opracowane zostały programy numeryczne w języku Fortran służące do wyznaczenia gałęzi stanów stacjonarnych badanych obiektów względem wybranych parametrów procesowych oraz do określenia stabilności lokalnej tych stanów.

Zgodnie z celem poznawczym pracy, został opracowany program eksperymentów numerycznych. Należą do niego następujące elementy:

- a) określenie warunków stosowania hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych do prowadzenia aerobowych procesów mikrobiologicznych;
- b) ocena wpływu założenia idealnego wymieszania lub przepływu tłokowego cieczy na położenie gałęzi stanów stacjonarnych badanych obiektów;
- c) analiza wpływu konstrukcji hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych na ich charakterystyki stacjonarne;
- d) ocena wpływu kluczowych parametrów modelu na własności analizowanych obiektów w warunkach ustalonych;
- e) badanie wpływu zmian kinetyki procesów mikrobiologicznych na charakterystykę stacjonarną bioreaktorów.

Poniżej zostały przedstawione wybrane, reprezentatywne wyniki symulacji numerycznych dla znanej dwusubstratowej kinetyki procesu mikrobiologicznego, tj. przyswajania glukozy z wykorzystaniem bakterii *Pseudomonas aeruginosa*. Do oceny wpływu kinetyki procesu mikrobiologicznego na właściwości stacjonarne bioreaktorów hybrydowych przyjęto dwa procesy aerobowe tj. biodegradację fenolu z

wykorzystaniem bakterii *Pseudomonas putida* przebiegającą z inhibicją substratem oraz przyswajanie glukozy przez *Pseudomonas aeruginosa*, jako proces bez inhibicji (Beyeneal i in., 2003; Seker i in., 1997).

5.2. Warunki stosowania hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych do prowadzenia aerobowych procesów mikrobiologicznych

Budowa hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych, zarówno z wewnętrzną jak i zewnętrzną cyrkulacją cieczy, jest dość złożona. Jedną z cech tych aparatów jest brak możliwości zewnętrznej regulacji stopnia recyrkulacji cieczy. O jego wartości decyduje w głównej mierze intensywność napowietrzania aparatu. Wykazano to w rozdziale drugim.

Dla hybrydowych bioreaktorach fluidyzacyjnych można wyznaczyć dwa ograniczenia wartości stopnia recyrkulacji cieczy. Jedno z nich wynika z zapotrzebowania na tlen w procesie mikrobiologicznym, natomiast drugie z zapewnienia istnienia złoża fluidalnego w strefie „1”. W zależności od postawionego kryterium można zatem określić dwie minimalne wartości współczynników recyrkulacji. Podczas prowadzenia procesu mikrobiologicznego w takich aparatach należy stosować współczynnik recyrkulacji nie mniejszy, niż większa z wyznaczonych wartości minimalnych (Tabiś i Boroń, 2015).

Zdefiniowanie minimalnego współczynnika recyrkulacji związanego z zapotrzebowaniem na tlen w procesie mikrobiologicznym, wynika z założenia całkowitego zużycia tlenu w fazie ciekłej podczas przepływu cieczy przez aparat, tj. pomiędzy strefą zasilaną w fazę gazową „2” a strefą złoża fluidalnego „1”, w której stężenie tlenu w fazie ciekłej jest najniższe. Jednocześnie zakłada się wystąpienie pełnego, tj. równowagowego natlenienia fazy ciekłej w strefie barbotażu. Przy takich założeniach, stężenia tlenu w strefie złoża fluidalnego „1” oraz barbotażu „2” wynoszą odpowiednio (por. rys. 3.1)

$$c_{T1}^c = 0 \quad (5.1a)$$

$$c_{T2}^c = c_T^* = \frac{c_{Tf}^g}{K} \quad (5.1b)$$

Wykorzystując współczynnik wydajności tlenu względem substratu węglowego w_{TA} , można powiązać ze sobą zmianę stężenia tlenu w fazie ciekłej ze spadkiem stężenia substratu węglowego A w tej fazie. Pisząc bilans masowy tlenu, dostajemy

$$F_{V1}^c (c_{T2}^c - c_{T1}^c) = w_{TA} (F_{V1}^c \cdot c_{A1}^c - F_{V3}^c \cdot c_{A3}^c) \quad (5.2)$$

Korzystając z równań (5.1), (5.2), z bilansów masy dla węzła mieszania (3.1a) i (3.1b) oraz definicji współczynnika recyrkulacji (3.3) można wyprowadzić zależność na minimalny współczynnik recyrkulacji (5.3)

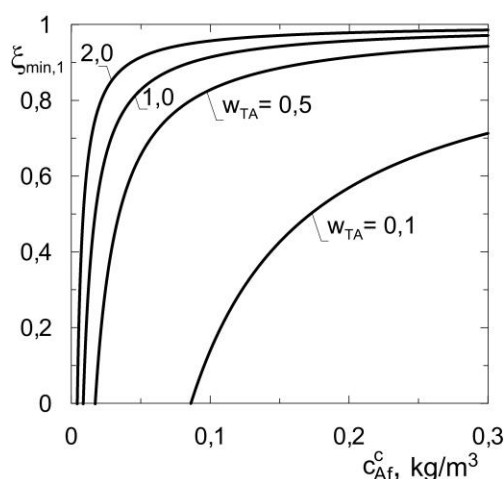
$$\xi_{\min,1} = 1 - \frac{c_T^*}{w_{TA} \cdot c_{Af}^c} \quad (5.3)$$

Wartość współczynnika recyrkulacji cieczy nie może być mniejsza od zera, dlatego jego najmniejsza wartość wynosi $\xi_{\min,1} = 0$. Z równania (5.3) wynika, że największe dopuszczalne stężenie substratu węglowego, które może być użyte dla danego aerobowego procesu mikrobiologicznego wynosi

$$c_{Af,max}^c = \frac{c_T^*}{w_{TA}} \quad (5.4)$$

Zależność minimalnego współczynnika recyrkulacji cieczy od stężenia substratu węglowego A w strumieniu zasilającym przedstawiono na rys. 5.1. Obliczenia sporządzono dla kilku wartości współczynników wydajności tlenu względem substratu węglowego w_{TA} . Współczynniki w_{TA} zastosowane do stworzenia rys. 5.1 należą zarówno do zakresu wartości tego parametru obejmującego rzeczywiste wybrane aerobowe procesy mikrobiologiczne (Tang i Fan, 1987; Livingstone, 1991; Seker i in., 1997; Beyenal i in., 2003; Olivieri i in., 2011), jak również wykraczają poza ten zakres. Wykonanie obliczeń dla takich wartości współczynnika wydajności tlenu względem substratu węglowego umożliwia pełną analizę jego wpływu na warunki pracy hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Im większe jest zapotrzebowanie na tlen w danym procesie mikrobiologicznym, tym należy stosować wyższe współczynniki recyrkulacji. Podczas eksploatacji bioreaktorów, z oczywistych względów korzystniej ekonomicznie jest stosować możliwie niskie wartości

współczynników recyrkulacji cieczy. Z tego powodu istotne jest określenie minimalnej ich wartości dla danego aerobowego procesu mikrobiologicznego. Wyznaczona wartość współczynnika recyrkulacji nie zależy od typu stosowanego hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego, ale jedynie od prowadzonego aerobowego procesu mikrobiologicznego.



Rys. 5.1. Zależność minimalnego współczynnika recyrkulacji $\xi_{\min,1}$ od stężenia substratu węglowego dla wybranych wartości współczynnika wydajności w_{TA}

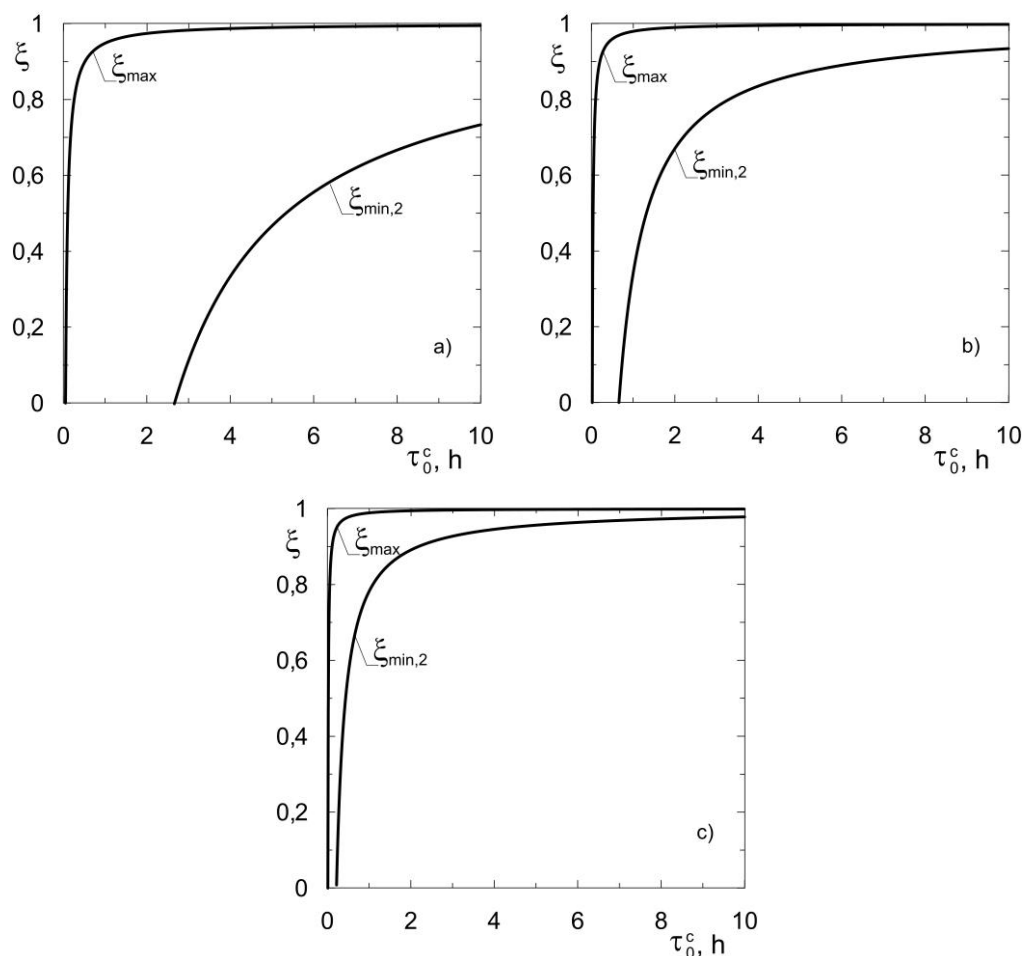
Kolejne ograniczenie wartości współczynnika recyrkulacji cieczy wynika z zapewnienia fluidyzacji złoża materiału drobnoziarnistego znajdującego się w strefie „1”. Graniczne wartości prędkości cieczy w tej strefie odpowiadają warunkom minimum fluidyzacji oraz wywiewania ziaren ciała stałego. Z definicji współczynnika recyrkulacji cieczy (3.3) oraz średniego czasu przebywania cieczy w aparacie (3.37) można wyprowadzić zależność na minimalną wartość współczynnika recyrkulacji

$$\xi_{\min,2} = 1 - \frac{V^c}{\tau_0^c \cdot S_1 \cdot u_{mf}} \quad (5.5)$$

Maksymalna wartość tego współczynnika wynika natomiast z występowania w strefie złoża fluidalnego warunków odpowiadających wywiewaniu złoża, czyli $u_{01}^c = u_t$ i wynosi

$$\xi_{\max} = 1 - \frac{V^c}{\tau_0^c \cdot S_1 \cdot u_t} \quad (5.6)$$

Granice współczynnika recyrkulacji wyznaczone z hydrodynamicznego kryterium istnienia złoża fluidalnego w zależności od średniego czasu przebywania cieczy w aparacie dla trzech różnych średnic ziaren ciała stałego przedstawiono na rysunku 5.2. Z analizy wykresów przedstawionych na tym rysunku wynika, że im większa jest średnica ziaren nośnika biofilmu tym bardziej ograniczony jest zakres możliwych do wykorzystania współczynników recyrkulacji cieczy w aparacie.



Rys. 5.2. Graniczne wartości współczynnika recyrkulacji ξ wynikające z istnienia złoża fluidalnego w zależności od średniego czasu przebywania fazy ciekłej w bioreaktorze

a) $d_s = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $u_{mf} = 0,0003 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $u_t = 0,0166 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $d_s = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $u_{mf} = 0,0013 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $u_t = 0,0420 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; c) $d_s = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $u_{mf} = 0,0039 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $u_t = 0,0763 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Istnienie granicznych wartości współczynnika recyrkulacji ma znaczenie przy wyznaczaniu gałęzi stanów stacjonarnych za pomocą dowolnej metody kontynuacyjnej. W każdym punkcie należącym do danej gałęzi stanów stacjonarnych, wartość współczynnika recyrkulacji musi należeć do zakresu $[\xi_{min}, \xi_{max}]$, tj. niezbędna

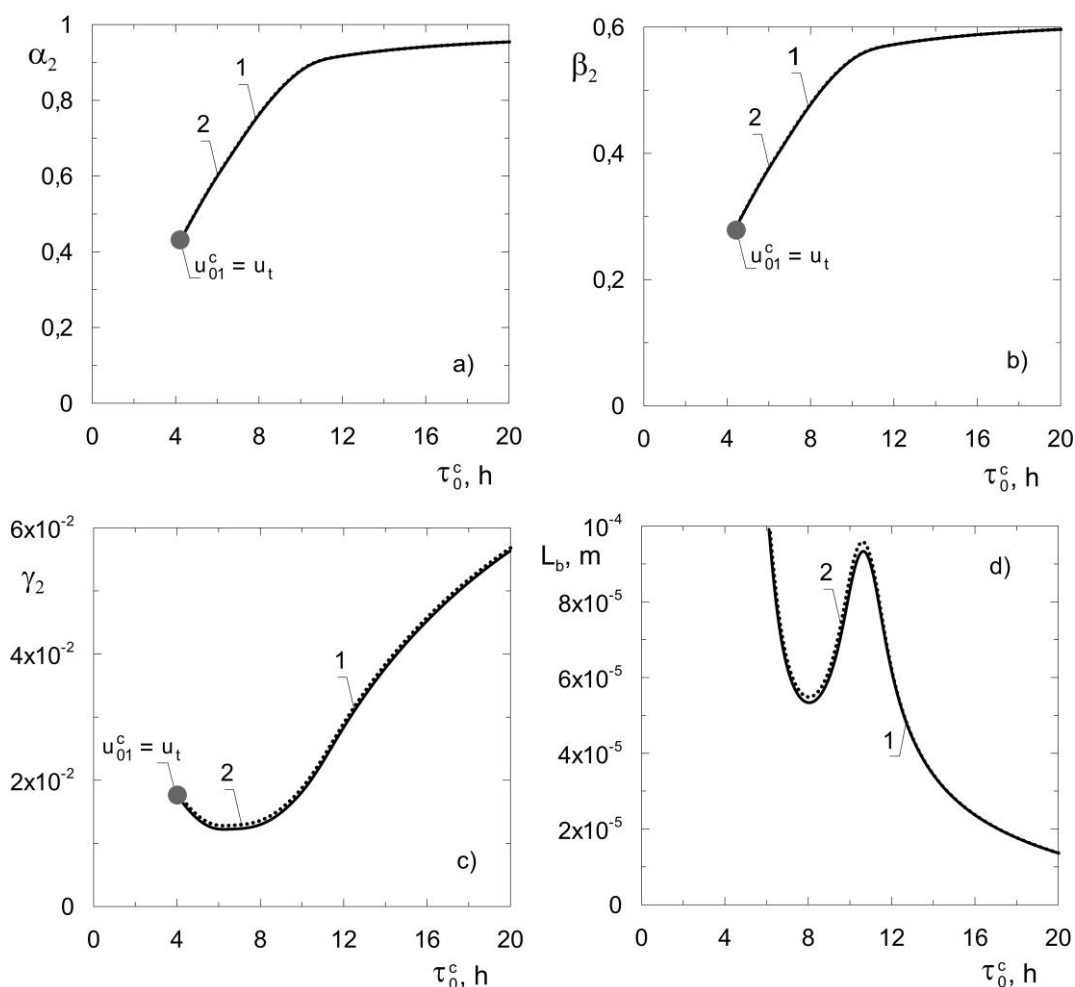
jest bieżąca kontrola wartości tego parametru. Zgodnie z powyższymi rozważaniami minimalna wartość współczynnika recyrkulacji ξ_{\min} musi wynosić więcej, niż większa z wartości $\xi_{\min,1}$ i $\xi_{\min,2}$.

5.3. Wpływ struktury przepływu mediów na właściwości stacjonarne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych

Tworząc modele matematyczne procesów mikrobiologicznych zachodzących w hybrydowych bioreaktorach fluidyzacyjnych, w rozdziale 3 rozprawy przyjmowano dwie graniczne struktury przepływu mediów, tj. idealne wymieszanie cieczy oraz przepływ tłokowy tej fazy. Podano również teoretyczne wyjaśnienie możliwości ich zastosowania podczas analizy właściwości stacjonarnych bioreaktorów hybrydowych. Porównanie kształtu i położenia gałęzi stanów stacjonarnych uzyskanych w oparciu o takie dwa sposoby modelowania fazy ciekłej niesie ze sobą informacje dotyczące przepływów rzeczywistych, gdyż są one pośrednie pomiędzy analizowanymi przypadkami.

Na rys. 5.3 i 5.4 przedstawiono gałęzie stanów stacjonarnych otrzymane dla hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z wewnętrzną cyrkulacją cieczy bez poszerzonej strefy odgazowania. Liniami przerywanymi wykreślono gałęzie stanów stacjonarnych uzyskane przy założeniu idealnego wymieszania cieczy we wszystkich strefach aparatu. Liniami ciągłymi wykreślono gałęzie stanów stacjonarnych odpowiadające założeniu o przepływie tłokowym cieczy w strefie barbotażu „2” i opadania cieczy „3”. Na rys. 5.3 i 5.4 przedstawiono odpowiednio wpływ czasu przebywania cieczy w aparacie oraz stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym bioreaktor na stopień przereagowania substratu węglowego (a), bezwymiarowe stężenie biomasy (b) oraz tlenu (c) w strefie „2” oraz grubość biofilmu powstałego na drobnoziarnistym nośniku (d). Wybór zmiennych stanu charakteryzujących fazę ciekłą w strefie „2” wynika z tego, że z hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego wypływa ciecz właśnie o takich stężeniach reagentów. Można zatem uznać, że użytkowe właściwości procesowe hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych będą odzwierciedlać zmienne stanu charakteryzujące właśnie tę strefę. Grubość biofilmu wpływa zarówno na właściwości hydrodynamiczne złoża fluidalnego, jak i na szybkość procesu mikrobiologicznego. Im większa jest grubość

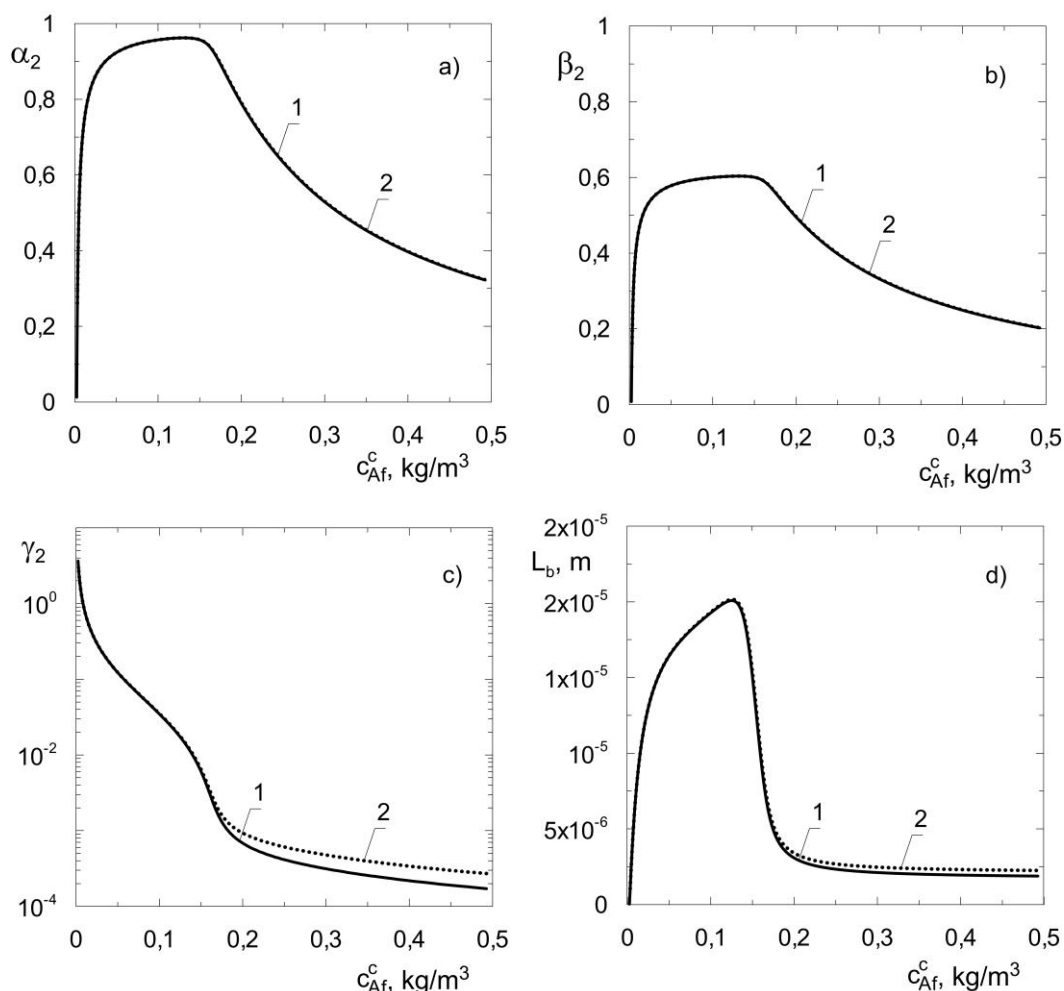
biofilmu tym większa jest powierzchnia wymiany masy pomiędzy fazą ciekłą, a błoną biologiczną. Jednocześnie wzrost grubości biofilmu powoduje zwiększenie udziału odrywania biomasy i przenoszenia jej do fazy ciekłej.



Rys. 5.3. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną otrzymane dla biodegradacji glukozy: ● - granica istnienia złoża fluidalnego, 1- przepływ tłokowy cieczy, 2- idealne wymieszanie cieczy ($u_{0g} = 0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $c_{Af}^c = 0,08 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Wartości zmiennych stanu obliczone na podstawie założenia o przepływie tłokowym i dla idealnego wymieszania nie różnią się ani jakościowo, ani ilościowo w zakresie przyjętych wartości średnich czasów przebywania cieczy w aparacie. Niewielkie różnice obserwuje się jedynie dla bezwymiarowego stężenia tlenu w strefie „2” i grubości biofilmu. Ta zgodność wyników dla dwóch granicznych struktur przepływu fazy ciekłej w strefie barbotażu i opadania cieczy świadczy o małej czułości aparatu na założony rodzaj przepływu. Cyrkulacja cieczy w hybrydowych

bioreaktorach fluidyzacyjnych powoduje występowanie pomijalnie małych spadków stężeń substratu podczas jednokrotnego przepływu fazy ciekłej przez daną strefę. Dodatkowo, czas przebywania w poszczególnych strefach aparatu jest krótki w odniesieniu do szybkości procesu mikrobiologicznego.



Rys. 5.4. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z wewnętrzną rurą cyrkulacyjną otrzymane dla biodegradacji glukozy:

1- przepływ tłokowy cieczy, 2- idealne wymieszanie cieczy ($u_{0g} = 0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $\tau_0^c = 20 \text{ h}$)

W celu dodatkowego sprawdzenia wpływu struktury strumienia cieczy na wartości zmiennych stanu, wyznaczono gałęzie stanów stacjonarnych względem stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym aparat. Obliczenia wykonano dla ustalonej wartości średniego czasu przebywania w aparacie wynoszącej 20 h. Wyniki symulacji numerycznych przedstawiono na rys. 5.4. Ponownie zaobserwowano brak istotnego wpływu przyjętego charakteru przepływu cieczy na

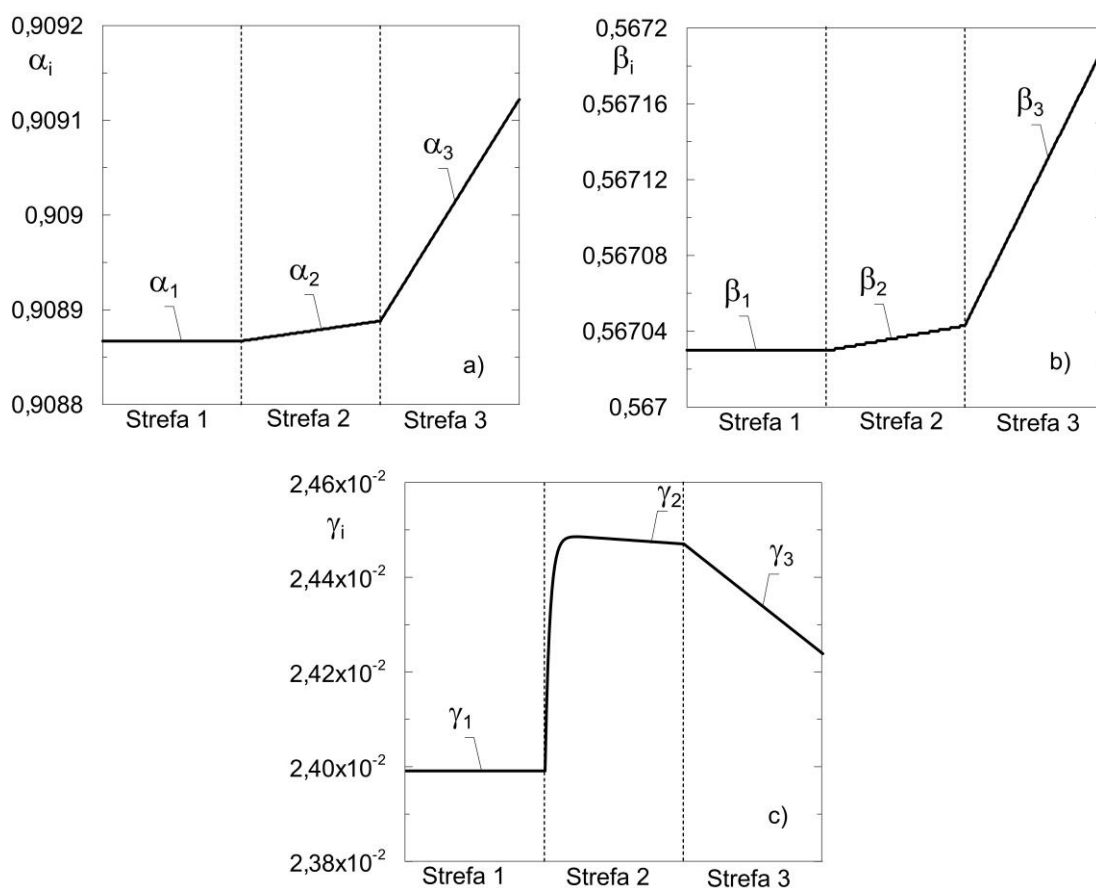
stopnie przereagowania substratu węglowego i bezwymiarowe stężenie biomasy w aparacie. Niewielką różnicę zaobserwowano jedynie dla bezwymiarowego stężenia tlenu w fazie ciekłej przy zwiększającym się stężeniu substratu węglowego w strumieniu zasilającym aparat. W przypadku przepływu tłokowego stężenie tlenu rozpuszczonego γ dla tych samych wartości stężenia substratu węglowego jest niższe, niż to otrzymane dla przepływu z całkowitym wymieszaniem. Wynika to z wystąpienia rozkładu bezwymiarowego stężenia tlenu w fazie ciekłej dla przepływu tłokowego, podczas gdy dla idealnego wymieszania jest to wartość wyrównana w danej strefie.

Podsumowując można stwierdzić, że przyjęcie wymienionych dwóch granicznych modeli przepływu fazy ciekłej w strefie barbotażu „2” oraz opadania cieczy „3” nie powoduje istotnych zmian charakterystyki stacjonarnej hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z wewnętrzną cyrkulacją cieczy. Można zatem stosować modele matematyczne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych zakładające idealne wymieszanie cieczy we wszystkich strefach aparatu. Założenie takie upraszcza prowadzone obliczenia numeryczne, zarówno na etapie wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych jak i przy określaniu stabilności lokalnej tych stanów.

Na rys. 5.5 przedstawiono typowe rozkłady bezwymiarowych stężeń reagentów i biomasy w fazie ciekłej w poszczególnych strefach bioreaktora dla przepływu tłokowego cieczy w strefie barbotażu „2” i opadania cieczy „3” (oznaczenia stref bioreaktora zgodne z rys. 2.1). Rysunek ten dotyczy górnego stanu stacjonarnego dla średniego czasu przebywania cieczy w aparacie równego 25 h oraz stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilających wynoszącego $0,08 \text{ kg/m}^3$. Geometria aparatu jest taka sama jak w przypadku rys. 5.3 i 5.4. W złożu fluidalnym bezwymiarowe stężenia substratów nie zmieniają się wzdłuż wysokości aparatu ze względu na przyjęcie założenia o idealnym wymieszaniu cieczy w tej strefie spowodowanym fluidyzacją materiału drobnoziarnistego. W dolnej części strefy barbotażu „2” występuje pewien zauważalny przyrost bezwymiarowego stężenia tlenu, gdyż w tym miejscu aparat jest zasilany fazą gazową, tj. powietrzem. Niewielki wzrost stopnia przereagowania substratu węglowego w strefie „2” spowodowany jest krótkimi czasami przebywania cieczy w poszczególnych częściach aparatu, w tym również w strefie barbotażu. Podobna uwaga dotyczy przyrostu stopnia przereagowania substratu

węglowego i bezwymiarowego stężenia biomasy w strefie opadania cieczy „3”. Strefa ta ma wysokość równą wysokości całego aparatu hybrydowego, a występujące w niej środowisko reakcyjne sprzyja przebiegowi procesu mikrobiologicznego. Charakteryzuje ją bowiem wystarczające natlenienie fazy ciekłej i obecność aktywnej biomasy.

W strefie „1”, gdzie występuje idealne wymieszanie cieczy nie jest obserwowany gradient stężeń, natomiast w pozostałych dwóch strefach przyrosty stężeń są niewielkie. A zatem, nawet dla tłokowych przepływów cieczy w strefach barbotażu „2” i opadania cieczy „3” można zastosować wyłącznie jeden stopień kaskady zastępczej podczas analizy stabilności lokalnej stanów stacjonarnych takich obiektów.



Rys. 5.5. Rozkłady a) stopnia przereagowania substratu węglowego, b) bezwymiarowego stężenia biomasy, c) bezwymiarowego stężenia tlenu w fazie ciekłej wzdłuż wysokości poszczególnych stref bioreaktora otrzymane dla modelu opisanego przepływem tłokowym cieczy w strefie „2” i „3”

5.4. Ocena procesowa modyfikacji konstrukcji hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych

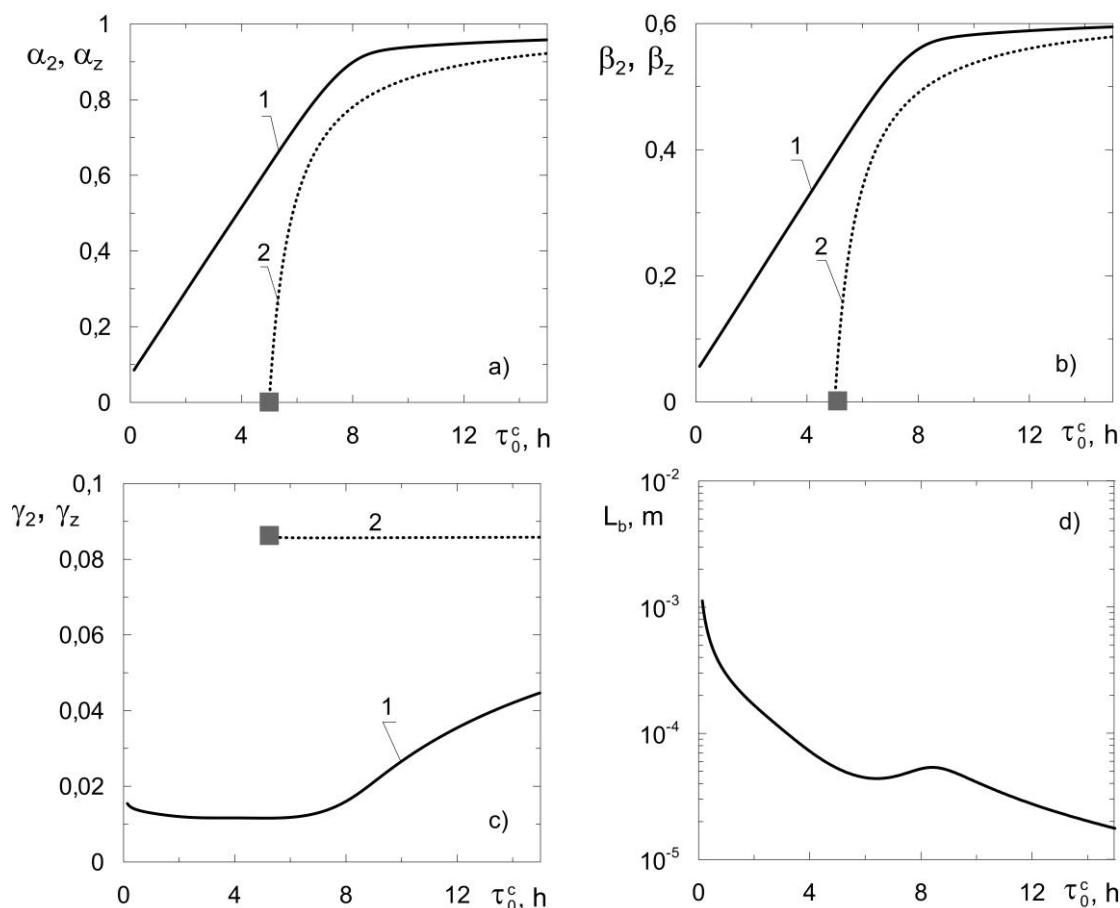
Wykorzystanie hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych w praktyce przemysłowej może być wynikiem wykazania przewagi takich konstrukcji nad powszechnie stosowanymi aparatami, np. barbotażowymi bioreaktorami zbiornikowymi. Złożona konstrukcja aparatów hybrydowych może być usprawiedliwiona w przypadku uzyskiwania wyższych stopni przereagowania substratów oraz większego bezpieczeństwa procesowego. W celu porównania efektów procesowych uzyskiwanych w różnych typach aparatów, wyznaczono charakterystyki stacjonarne dla hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych oraz zbiornikowych bioreaktorów barbotażowych.

Na gałęziach stanów stacjonarnych przedstawionych na kilku kolejnych rysunkach, liniami ciągłymi oznaczone zostały charakterystyki stacjonarne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych, natomiast liniami przerywanymi wykreślono gałęzie stanów stacjonarnych zbiornikowych bioreaktorów barbotażowych.

Na rysunkach 5.6 i 5.7 zobrazowano zależność wybranych zmiennych stanu bioreaktora hybrydowego i zbiornikowego bioreaktora barbotażowego z zastosowaniem średniego czasu przebywania cieczy w aparacie jako parametru kontynuacyjnego. Średni czas przebywania w aparacie jest ważnym parametrem procesowym, a sterownie nim w praktyce przemysłowej jest proste. Gałęzie stanów stacjonarnych przedstawione na rys. 5.6 uzyskano dla kinetyki procesu mikrobiologicznego bez inhibicji substratem węglowym (proces przyswajania glukozy), natomiast rys. 5.7 przedstawia wyniki otrzymane dla procesu wykazującego inhibicję substratem (biodegradacja fenolu).

Jak przedstawiono na rys. 5.6a, stopnie przereagowania substratu węglowego A wyższe niż 0,9 są uzyskiwane w hybrydowym bioreaktorze fluidyzacyjnym już dla czasów przebywania cieczy wynoszących 8 h. Zgodnie z rysunkiem 5.6a, dla całego analizowanego zakresu τ_0^c uzyskiwane są wyższe stopnie przereagowania w aparacie hybrydowym, niż w barbotażowym bioreaktorze zbiornikowym. Gałęzie stanów stacjonarnych otrzymane dla aparatu zbiornikowego mają wyraźnie inny przebieg, niż dla aparatów hybrydowych. Jak widać, obniżenie czasu przebywania poniżej $\tau_{kryt} = 5$ h

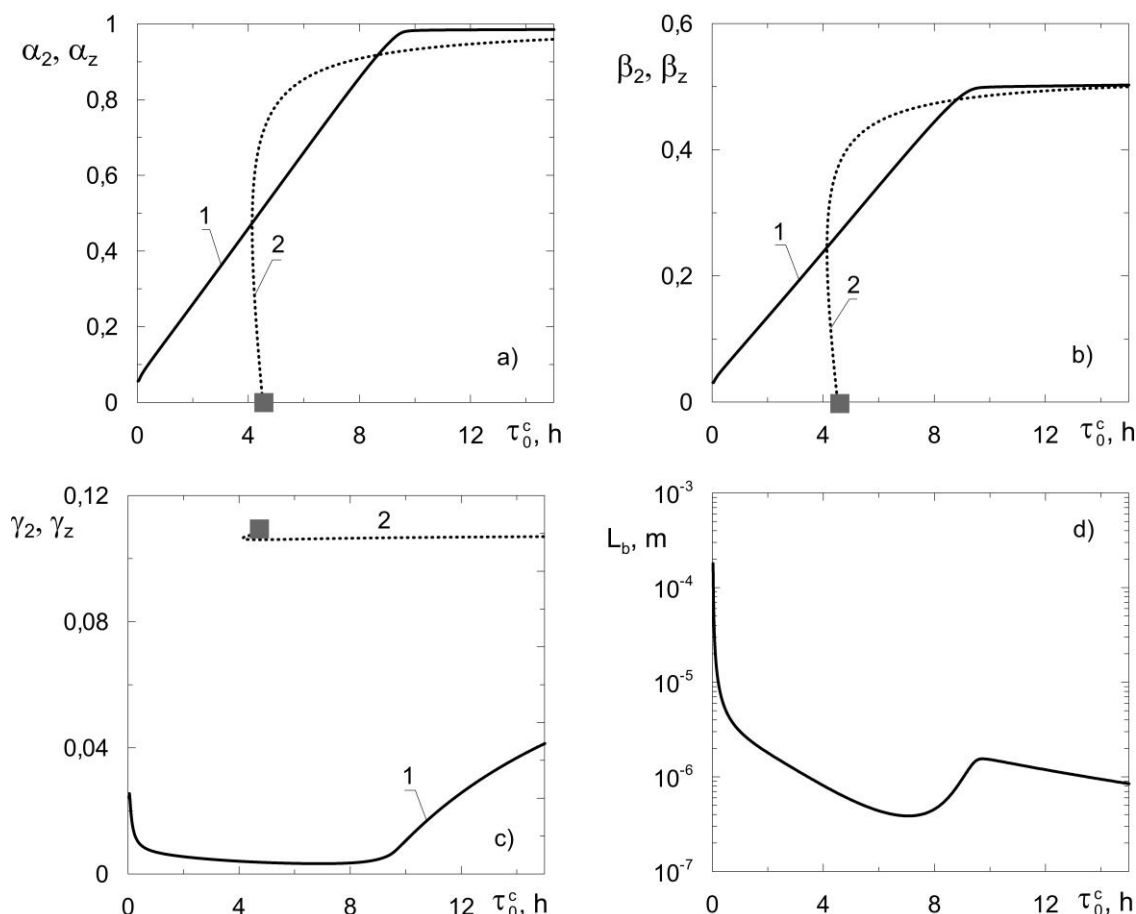
skutkuje wymyciem biomasy z aparatu zbiornikowego. Zjawisko to powoduje spadek stopnia przereagowania substratu węglowego do zera. W hybrydowym bioreaktorze fluidyzacyjnym nie dochodzi do całkowitego usunięcia biomasy z obiektu. Uzyskiwany stopień przereagowania substratu A dla $\tau = \tau_{kryt}$ wynosi około 0,6, ale proces mikrobiologiczny w dalszym ciągu przebiega. Wymycie biomasy uznawane jest za zjawisko niekorzystne, wymaga bowiem zatrzymania pracy instalacji, uzupełnienia aparatu w nowe mikroorganizmy oraz ponownego rozruchu. Eliminacja takiego zagrożenia w przypadku zastosowania immobilizacji mikroorganizmów na ziarnach złoża fluidalnego wpływa na zwiększenie bezpieczeństwa procesowego oraz na ograniczenie kosztów pracy instalacji.



Rys. 5.6. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidalnego i barbotażowego bioreaktora zbiornikowego otrzymane dla przyswajania glukozy; ■ – punkt wymycia biomasy, ($u_{0g} = 0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

1 – hybrydowy bioreaktor fluidyzacyjny, 2 – barbotażowy bioreaktor zbiornikowy

Gałęzie stanów stacjonarnych uzyskane dla procesu mikrobiologicznego wykazującego inhibicję substratem węglowym, tj. biodegradacji fenolu, przedstawiono na rys. 5.7. Zjawisko inhibicji powoduje, że dopiero po osiągnięciu pewnej wartości średniego czasu przebywania cieczy, w tym przypadku nieco powyżej 8 h, w hybrydowym bioreaktorze fluidyzacyjnym uzyskuje się wyższe stopnie przereagowania substratu, niż w aparacie barbotażowym. Jest to jednak zakres pracy aparatów przemysłowych, a ponadto w przypadku biodegradacji toksycznych związków chemicznych dąży się do uzyskania możliwie wysokich stopni ich przereagowania. Zakres, w którym wyższe stopnie przereagowania są uzyskane w bioreaktorze zbiornikowym jest niewielki. Ponadto właśnie w tym zakresie dla barbotażowego aparatu zbiornikowego występuje punkt zwrotny jego charakterystyki stacjonarnej. Wielokrotność stanów stacjonarnych powoduje niebezpieczeństwo procesowe jakim jest nagły spadek stopnia przereagowania substratu węglowego z górnego stanu stabilnego na dolny stan zerowy, odpowiadający wymyciu biomasy. Zjawisko wielokrotności stanów stacjonarnych nie występuje w przypadku hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego. Nawet przy bardzo małych wartościach czasów przebywania cieczy, czyli dużych wartości objętościowych natężeń przepływu fazy ciekłej, nie dochodzi do zjawiska wymycia biomasy. W takich warunkach uzyskiwane są niskie wartości stopni przereagowania, ale immobilizacja mikroorganizmów na złożu fluidalnym uniemożliwia usunięcie mikroorganizmów z bioreaktora. Poprzez zmniejszenie natężenia zasilania można powrócić do wyższych stopni przemiany. Zapewnia to bezpieczną pracę hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych w większym zakresie obciążeń aparatu fazą ciekłą. Dla niskich wartości τ_0^c obserwuje się znaczny wzrost grubości biofilmu, co spowodowane jest dostatecznym nadmiarem substratu węglowego w fazie ciekłej.

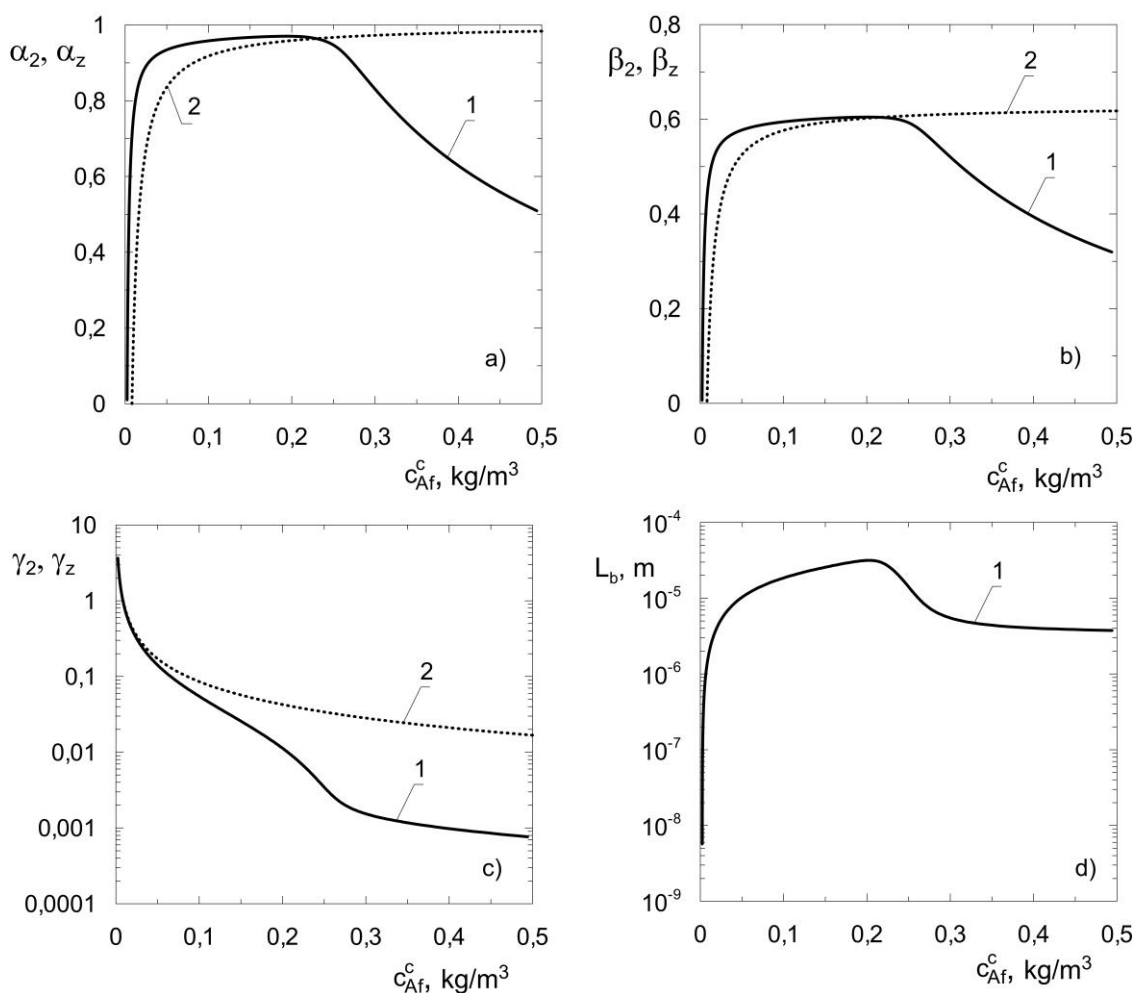


Rys. 5.7. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidalnego i barbotażowego bioreaktora zbiornikowego otrzymane dla biodegradacji fenolu; ■ – punkt wymycia biomasy, ($u_{0g} = 0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $c_{Af}^c = 0,08 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

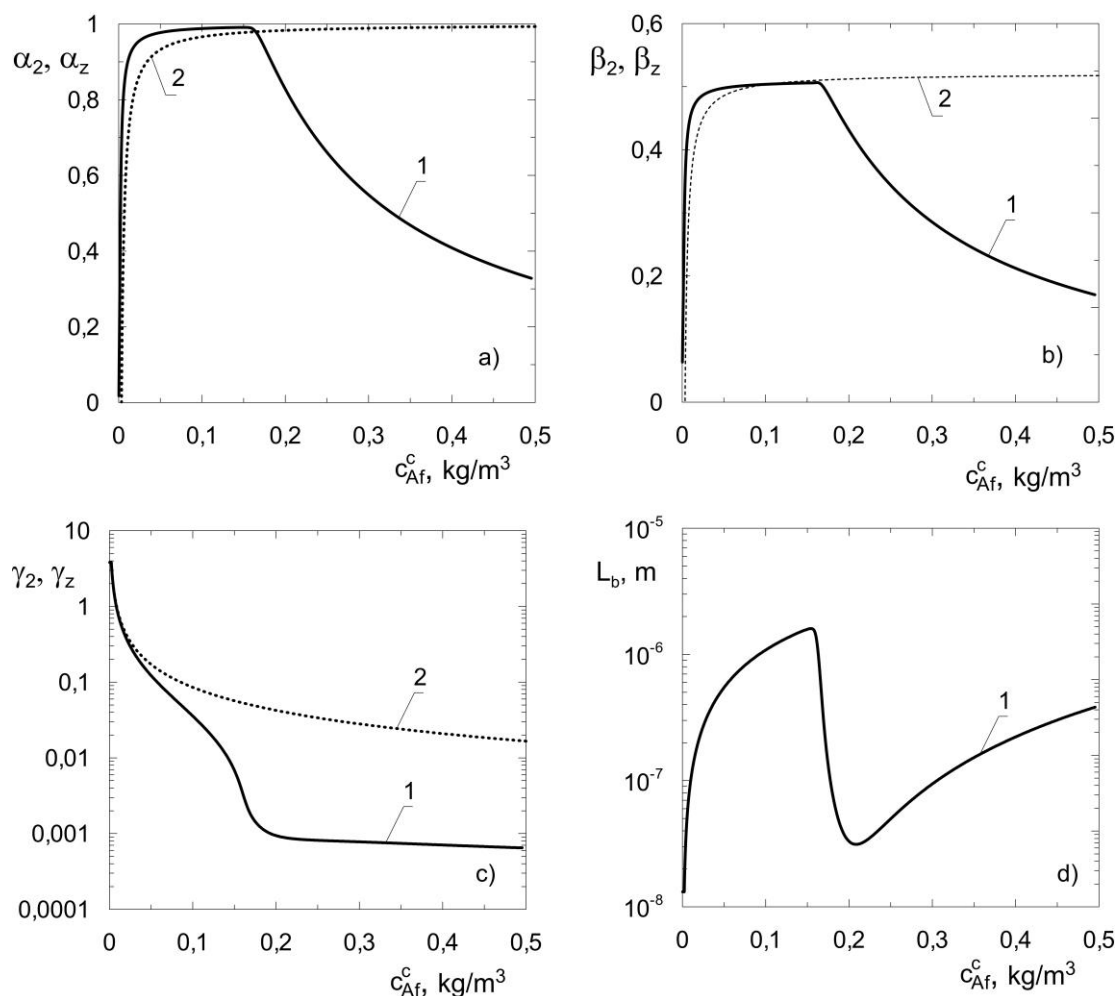
1 – hybrydowy bioreaktor fluidyzacyjny, 2 – barbotażowy bioreaktor zbiornikowy

Kolejnego porównania bioreaktora hybrydowego ze zbiornikowym dokonano na rys. 5.8 i 5.9. Zilustrowano tam wpływ stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym na charakterystyki stacjonarne obydwu aparatów. Liniami ciągłymi zostały oznaczone gałęzie stanów stacjonarnych uzyskane dla hybrydowego bioreaktora zbiornikowego, a liniami przerywanymi dla barbotażowego bioreaktora zbiornikowego. Zwiększanie stężenia substratu węglowego dla obu analizowanych procesów mikrobiologicznych powoduje wzrost zapotrzebowania na tlen. W bioreaktorze zbiornikowym faza gazowa obecna jest w całej objętości fazy ciekłej, co powoduje wysokie natlenienie środowiska reakcyjnego i mniejszy wpływ wzrostu stężenia substratu węglowego, a więc i szybkości procesu mikrobiologicznego na stężenie tlenu w fazie ciekłej. W aparacie hybrydowym natomiast natlenianie środowiska reakcyjnego za pomocą fazy gazowej występuje wyłącznie w jednej części

aparatu, tj. w strefie barbotażu „2”. Dla takich aparatów przekroczenie pewnej granicznej wartości c_{Af}^c powoduje spadek stopnia przereagowania substratu węglowego, co jest związane z niedoborem tlenu w środowisku reakcyjnym. Z porównania charakterystyk stacjonarnych aparatów hybrydowych i barbotażowych zbiornikowych wynika, że aż do osiągnięcia tej granicznej wartości w bioreaktorach będących przedmiotem badawczym niniejszej rozprawy uzyskuje się wyższą zdolność przerobową. Pomimo przewagi klasycznych bioreaktorów barbotażowych dla wysokich wartości stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym, stosowanie aparatów hybrydowych jest nadal zasadne. Zakresy stężeń reagentów węglowych, które są dostarczane do bioreaktora pokrywają bowiem zakres stężeń najczęściej spotykanych w praktyce przemysłowej.



Rys. 5.8. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidalnego i barbotażowego bioreaktora zbiornikowego otrzymane dla przyswajania glukozy ($u_{0g} = 0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $\tau_0^c = 15 \text{ h}$);
1 – hybrydowy bioreaktor fluidyzacyjny, 2 – barbotażowy bioreaktor zbiornikowy



Rys. 5.9. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidalnego i barbotażowego bioreaktora zbiornikowego otrzymane dla biodegradacji fenolu ($u_{0g} = 0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $\tau_0^c = 15 \text{ h}$);
1 – hybrydowy bioreaktor fluidyzacyjny, 2 – barbotażowy bioreaktor zbiornikowy

W dalszej części rozprawy przedstawiono porównanie efektów procesowych uzyskiwanych w hybrydowych bioreaktorach fluidyzacyjnych o trzech różnych konstrukcjach, tj. w aparatach z wewnętrzną cyrkulacją cieczy bez lub z powiększoną strefą odgazowania (rys. 2.1a i 2.1c) i aparatu z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną (rys. 2.1b). Stosowane oznaczenia numeryczne stref hydrodynamicznych bioreaktorów, zgodne z rys. 2.1, są takie same dla wszystkich rozwiązań konstrukcyjnych. Analiza wpływu budowy bioreaktora hybrydowego na osiągnięte stopnie przereagowania substratów jest złożona, ponieważ wymaga doboru odpowiednich warunków i sposobu dokonania tego porównania.

Po założeniu stałej pozornej prędkości gazu zasilającego oraz przy ustaleniu geometrii strefy złoża fluidalnego „1” i barbotażu „2” mamy do czynienia z takim

samym objętościowym natężeniem powietrza dostarczanego do każdego z aparatów. Jednakże, zmiana przekroju poprzecznego strefy opadania cieczy „3” z pierścieniowego, jak w aparatach z wewnętrzną cyrkulacją, na kołowy w bioreaktorach z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną, ze względu na możliwą zmianę pola powierzchni przekroju poprzecznego może skutkować zmianą objętościowego natężenia zasilania fazą ciekłą. Jeżeli zmaleje przekrój poprzeczny strefy „3” to, przy ustalonej jej wysokości, zmaleje również całkowita objętość bioreaktora. Wówczas przy zastosowaniu jednakowego czasu przebywania cieczy, do aparatu dostarczana będzie mniejsza ilość fazy ciekłej w jednostce czasu. Skutkiem tego, przy niezmienniej ilości dostarczanego powietrza będzie należało dokonać biodegradacji mniejszej ilości substratu węglowego w celu uzyskania takiego samego stopnia przereagowania α .

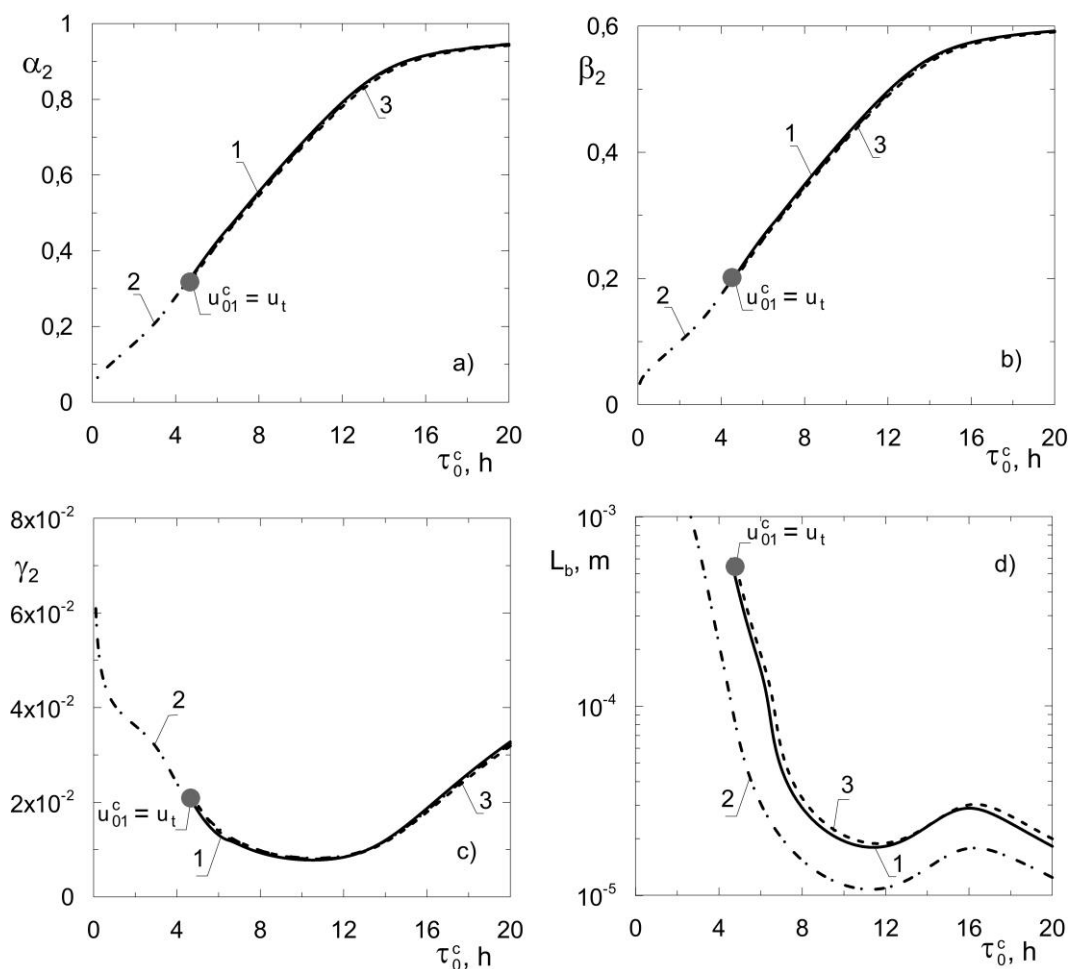
Innym podejściem do prowadzenia porównań modyfikacji konstrukcji hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych jest ustalenie całkowitej objętości aparatów. Przyjmijmy założenie stałych wysokości wszystkich stref bioreaktorów. Wówczas zmniejszenie przekroju strefy opadania cieczy „3” spowoduje wzrost średnicy strefy złoża fluidalnego „1” i barbotażu „2”. Skutkiem tego będzie konieczność modyfikacji wartości pozornej prędkości gazu zasilającego w celu zachowania jednakowej ilości powietrza dostarczanego do aparatu w jednostce czasu.

Na rysunku 5.10 przedstawione zostały gałęzie stanów stacjonarnych uzyskane dla omawianych konstrukcji hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych w zależności od czasu przebywania fazy ciekłej w całym obiekcie. Wyniki te dotyczą warunków prowadzenia procesów mikrobiologicznych, dla których objętościowe natężenia przepływów mediów, zarówno cieczy jak i gazu, dostarczanych do aparatów są takie same dla każdego rozwiązania konstrukcyjnego. Założono zatem stałą objętość całkowitą obiektu. Oznacza to, że zmiana wymiarów geometrycznych strefy opadania cieczy „3” w poszczególnych rozwiązaniach konstrukcyjnych wymaga modyfikacji wymiarów pozostałych stref bioreaktorów. Sytuacja taka powoduje konieczność zmienienia wartości pozornej prędkości gazu w strefie barbotażu, a więc i zmianę czasu przebywania fazy gazowej w aparacie. Charakterystykę geometryczną analizowanych bioreaktorów oraz zastosowane pozorne prędkości powietrza, u_{0g} , zestawiono w tabeli 5.1. Zastosowane w tabeli oznaczenia zostały przedstawione na rys. 2.1.

Tabela 5.1. Wartości parametrów wykorzystane w obliczeniu charakterystyk stacjonarnych przedstawionych na rys. 5.10.

Parametr	Bioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją bez powiększonej strefy odgazowania (1)	Bioreaktor z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną (2)	Bioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją z powiększoną strefą odgazowania (3)	Wymiar
d_1	0,3	0,43	0,3	m
d_2	0,3	0,43	0,3	m
d_3	0,45	0,1	0,45	m
d_4	-	-	0,5	m
H	3,0	3,0	3,0	m
H_r	0,5	0,5	0,5	m
H_4	-	-	0,1	m
d_s	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	m
u_{0g}	0,125	0,061	0,125	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Zgodnie z modelem matematycznym w postaci bezwymiarowej przedstawionym w rozdziale 3.2., bezwymiarowe stężenia substratów i biomasy w fazie ciekłej zależą od średniego czasu przebywania cieczy w całym obiekcie oraz od udziałów objętościowych poszczególnych stref bioreaktora. Z rys. 5.10 wynika, że zastosowanie takich samych objętościowych natężeń przepływu gazu i cieczy zasilających aparaty nie powoduje zauważalnych zmian w bezwymiarowych stężeniach substratu węglowego, biomasy oraz tlenu w fazie ciekłej osiąganych w różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Można jednak zauważyć zmniejszoną grubość biofilmu osadzonego na ziarnach nośnika w hybrydowym bioreaktorze z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną. W bioreaktorze z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną, którego charakterystykę wykreślono linią punktową 2, można jednak stosować mniejsze czasy przebywania cieczy. Przy stałym objętościowym natężeniu przepływu cieczy, zwiększenie średnicy strefy złoża fluidalnego „1”, a tym samym jej przekroju poprzecznego, powoduje spadek prędkości cieczy. Skutkuje to brakiem przekroczenia prędkości porywania bioziaren, u_t .



Rys. 5.10. Gałęzie stanów stacjonarnych trzech konstrukcji hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych otrzymane dla aerobowego procesu przyswajania glukozy ($c_{Af}^c = 0,08 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$);

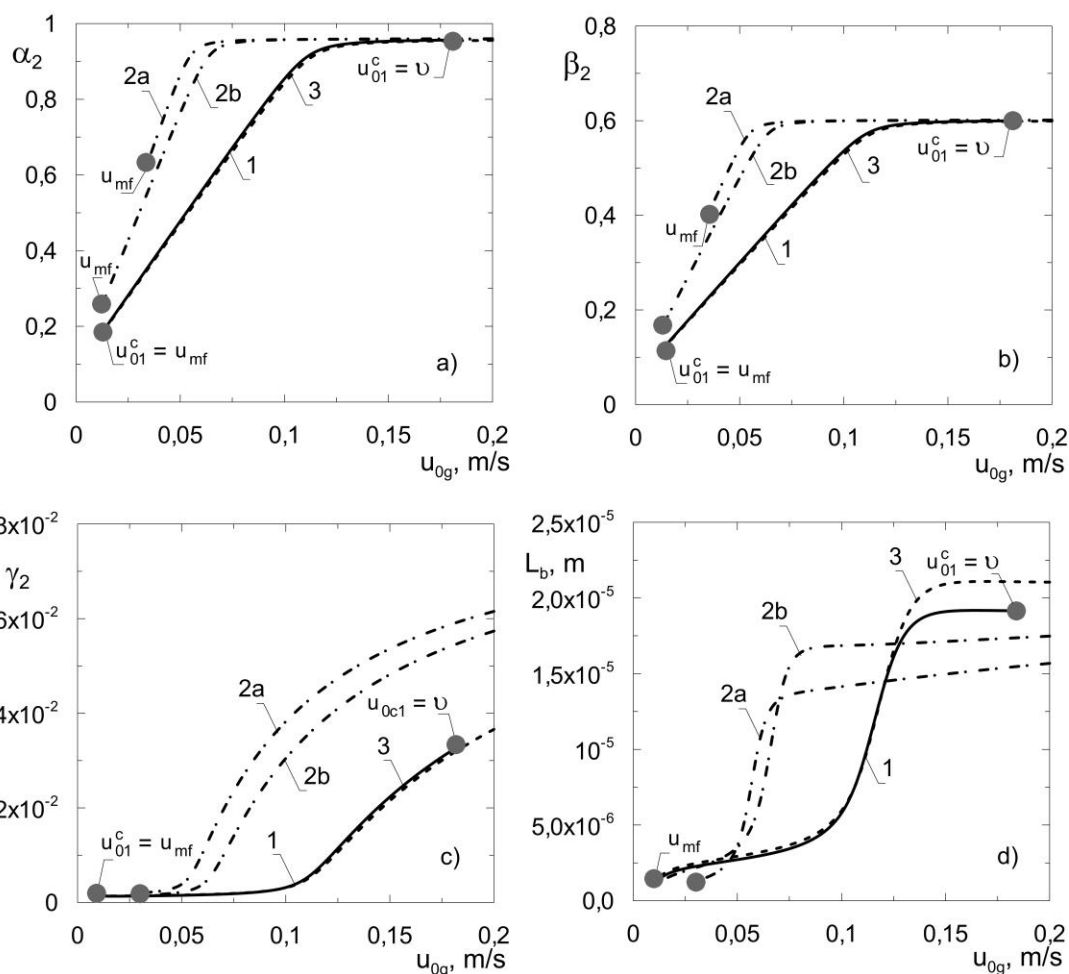
1 – wewnętrzna cyrkulacja cieczy bez poszerzonej strefy odgazowania, 2 – zewnętrzna cyrkulacja cieczy, 3 – wewnętrzna cyrkulacja cieczy z powiększoną strefą odgazowania

Zgodnie z rysunkiem 5.10 konstrukcja bioreaktora nie ma wpływu na uzyskiwane zdolności przerobowe poszczególnych typów aparatów. Tworząc rys. 5.10 zastosowano takie same objętościowe natężenia zasilania powietrzem niezależnie od konstrukcji aparatu. W aerobowych procesach mikrobiologicznych o wartości stopnia przereagowania substratu węglowego w głównej mierze decydują warunki napowietrzania fazy ciekłej. Według danych zawartych w tabeli 5.1, pozorna prędkość powietrza w strefie barbotażu w bioreaktorze z zewnętrzną cyrkulacją cieczy jest ponad dwukrotnie niższa, niż w pozostałych dwóch typach aparatów. Zgodnie z analizą hydrodynamiki bioreaktorów hybrydowych, zamieszczoną w rozdziale 2, w takiej sytuacji zwiększenie pozornej prędkości gazu nie powinno doprowadzić do przekroczenia hydrodynamicznych ograniczeń pracy bioreaktora. Jednocześnie wzrost

ilości powietrza dostarczanego do instalacji intensyfikuje wymianę masy tlenu pomiędzy fazą gazową, a ciekłą w strefie barbotażu „2”. Ze względu na wspomniane ograniczenia hydrodynamiczne, prędkości fazy gazowej u_{0g} muszą należeć do odpowiedniego zakresu. Z tych powodów postanowiono porównać gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych dla trzech konstrukcji aparatów przy jednakowych czasach przebywania fazy ciekłej (tj. tych samych całkowitych objętościach fazy ciekłej i natężeniach zasilania cieczą) w zależności od pozornej prędkości powietrza zasilającego bioreaktory (rys. 5.11). Ta sama prędkość powietrza u_{0g} oznacza, że dla konstrukcji z większą średnicą strefy barbotażu „2” zastosowane jest większe objętościowe natężenie przepływu gazu zasilającego bioreaktor. Dokonano porównania kształtu i położenia gałęzi stanów stacjonarnych dla bioreaktora z wewnętrzną cyrkulacją cieczy bez powiększonej strefy odgazowania (1), z obecnością powiększonej strefy odgazowania (3) oraz aparatów z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną różniących się średnicami tej rury (2a i 2b). W tabeli 5.2. zestawiono wymiary geometryczne analizowanych bioreaktorów hybrydowych.

Tabela 5.2. Wartości parametrów wykorzystane w obliczeniu charakterystyk stacjonarnych przedstawionych na rys. 5.11.

Parametr	Bioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją bez powiększonej strefy odgazowania (1)	Bioreaktor z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną		Bioreaktor z wewnętrzną cyrkulacją z powiększoną strefą odgazowania (3)	Wymiar
		(2a)	(2b)		
d_1	0,3	0,43	0,4	0,3	m
d_2	0,3	0,43	0,4	0,3	m
d_3	0,45	0,1	0,2	0,45	m
d_4	-	-	-	0,5	m
H	3,0	3,0	3,0	3,0	m
H_r	0,5	0,5	0,5	0,5	m
H_4	-	-	-	0,1	m
d_s	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	m



Rys. 5.11. Gałęzie stanów stacjonarnych trzech konstrukcji hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych otrzymane dla aerobowego procesu przyswajania glukozy ($c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\tau_0^c = 20 \text{ h}$);

1 – wewnętrzna cyrkulacja cieczy bez poszerzonej strefy odgazowania, 2a – zewnętrzna cyrkulacja cieczy ($d_3 = 0,1 \text{ m}$), 2b – zewnętrzna cyrkulacja cieczy ($d_3 = 0,2 \text{ m}$), 3 – wewnętrzna cyrkulacja cieczy z poszerzoną strefą odgazowania

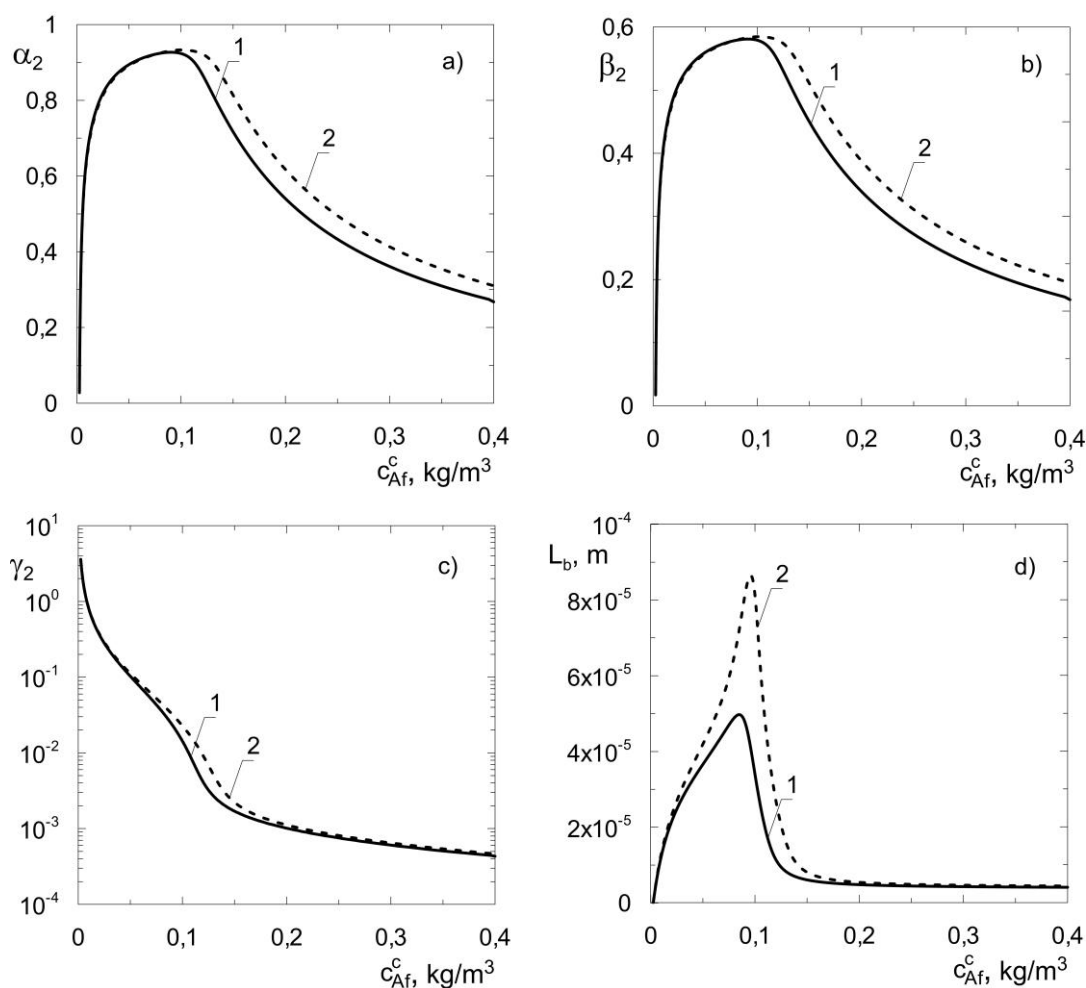
Jednakowa wartość u_{0g} dla bioreaktorów o zwiększającym się polu przekroju poprzecznego strefy barbotażu „2” oznacza większą ilość powietrza dostarczanego do aparatu w jednostce czasu, a zatem lepsze natlenienie środowiska reakcyjnego (por. rys. 2.1). Spośród rozważanych aparatów największą średnicę strefy „2” posiada bioreaktor z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną o mniejszej średnicy d_3 . Dla tego aparatu uzyskiwane są najlepsze warunki napowietrzenia fazy ciekłej, o czym świadczą najwyższe bezwymiarowe stężenia rozpuszczonego tlenu (rys. 5.11c). Utrzymanie stałego czasu przebywania cieczy w bioreaktorach hybrydowych z zewnętrzną cyrkulacją wymaga zmniejszenia średnic strefy złoża fluidalnego i barbotażu przy zwiększaniu średnicy strefy opadania cieczy. Niezmienna wartość u_{0g} w takiej sytuacji wpływa na konieczność zmniejszenia objętościowego natężenia zasilania powietrzem.

Skutkiem tego jest spadek ilości tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej w strefie barbotażu, a tym samym obniżenie uzyskiwanych stopni przereagowania substratu węglowego A.

Początek i koniec gałęzi stanów stacjonarnych przedstawionych na rys. 5.11 jest wyznaczony przez ograniczenia hydrodynamiczne. Minimalne wartości pozornej prędkości powietrza wynikają z zapewnienia warunków minimum fluidyzacji w strefie złoża fluidalnego „1”. Przedstawiona na rys. 5.11 linią ciągłą (1) charakterystyka stacjonarna bioreaktora z wewnętrzną cyrkulacją bez powiększonej strefy odgazowania cieczy „4” jest ograniczona również warunkiem dotyczącym przekroczenia prędkości poślizgu pęcherzy gazowych w strefie opadania cieczy „3”. Przekroczenie tej granicy oznacza przedostawanie się pęcherzy powietrza do tej strefy, a następnie do strefy złoża fluidalnego. Byłoby to niezgodne z zasadą rozdzielania strefy barbotażu od strefy złoża fluidalnego. Powiększenie strefy odgazowania cieczy „4” (linia przerywana- 3) powoduje praktycznie zanik ograniczenia wynikającego z przedostawania się pęcherzy do strefy „3”. Można zatem zastosować większe napowietrzenie fazy ciekłej w aparacie, poprzez zwiększenie pozornej prędkości powietrza zasilającego. Charakterystyki stacjonarne uzyskane dla takich warunków prowadzenia procesu mikrobiologicznego w dwóch różnych typach bioreaktorów hybrydowych z wewnętrzną cyrkulacją cieczy przedstawiono na rys. 5.12.

Na rys. 5.12 przedstawiono wpływ stężenia substratu węglowego A w strumieniu cieczy zasilającym bioreaktory na położenie i kształt gałęzi stanów stacjonarnych aparatów z wewnętrzną cyrkulacją cieczy. Linią ciągłą zostały oznaczone gałęzie stanów stacjonarnych dla bioreaktora bez powiększonej strefy odgazowania, natomiast linią przerywaną dla aparatu posiadającego taką dodatkową strefę. Zgodnie z rys. 5.11 oraz wynikami dotyczącymi hydrodynamiki hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych (rozdział 2) zastosowanie powiększonej strefy odgazowania umożliwia zwiększenie objętościowego natężenia fazy gazowej dostarczanej do aparatu. Niewielkie zwiększenie ilości powietrza zasilającego, czyli przy niezmiennych wymiarach geometrycznych aparatu, pozornej prędkości gazu u_{0g} , umożliwiło otrzymanie stopnia przereagowania wynoszącego więcej niż 0,9 dla większego zakresu stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym. W takiej

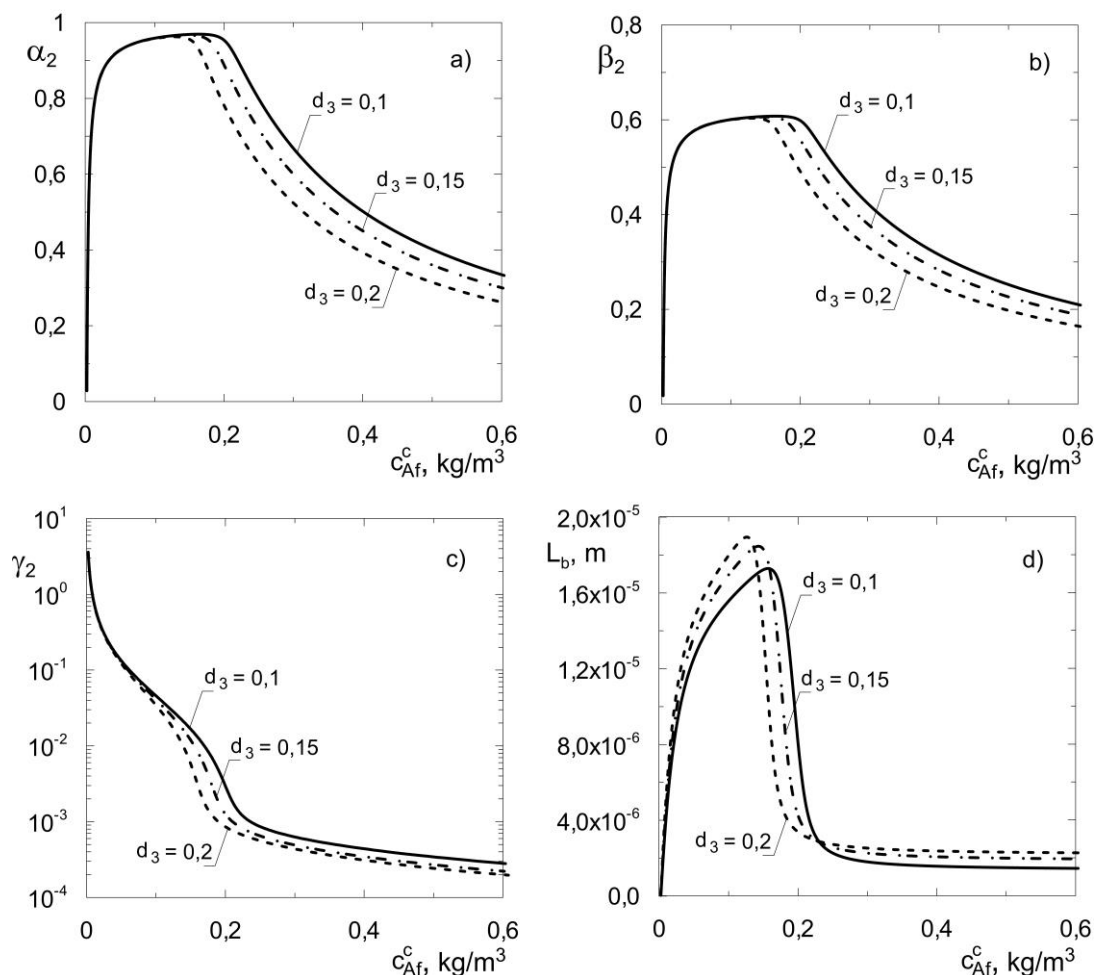
sytuacji możliwa jest praca hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych w zakresie wyższych stężeń związku poddanego biodegradacji c_{Af}^c .



Rys. 5.12. Gałęzie stanów stacjonarnych trzech konstrukcji hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych otrzymane dla aerobowego procesu przyswajania glukozy ($\tau_0 = 15$ h);
 1 – wewnętrzna cyrkulacja cieczy bez poszerzonej strefy odgazowania ($u_{0g} = 0,17$ m·s⁻¹),
 2 – wewnętrzna cyrkulacja cieczy z powiększoną strefą odgazowania ($u_{0g} = 0,2$ m·s⁻¹)

Innym sposobem porównania właściwości stacjonarnych poszczególnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych jest zastosowanie niezmiennej ilości powietrza dostarczanego do aparatu przy zmiennej całkowitej objętości aparatu. Takie wyniki zostały przedstawione na rysunku 5.13, który przedstawia gałęzie stanów stacjonarnych uzyskane dla bioreaktorów z zewnętrzną cyrkulacją cieczy różniących się średnicą rury cyrkulacyjnej w zależności od stężenia c_{Af}^c . Wyniki te otrzymano dla niezmienniej średnicy strefy „1” i „2” (por. rys. 2.1) oraz stałego czasu przebywania

cieczy w obiekcie. Zwiększenie średnicy zewnętrznej rury cyrkulacyjnej powoduje zatem zwiększenie objętościowego natężenia przepływu fazy ciekłej zasilającej bioreaktor. Przy jednakowym stężeniu surowca c_{Af}^c do aparatu dostarczane jest więcej substratu w jednostce czasu, co powoduje niedobór tlenu w fazie ciekłej. Przy niezmiennym u_{0g} dochodzi wówczas do niedoboru tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej. To z kolei przy dwukrotnym zwiększeniu średnicy strefy opadania cieczy, tj. z 0,1 m do 0,2 m, powoduje, że nagły i znaczny spadek stopnia przereagowania substratu węglowego pojawia się już przy stężeniu c_{Af}^c niższym o około 0,05 kg/m³. Jednocześnie można zauważyć, że dla bioreaktorów z większą średnicą d_3 uzyskiwane są nieco wyższe maksymalne grubości biofilmu osadzonego na ziarnach nośnika (rys. 5.13d). Spowodowane jest to większą dostępnością substratu węglowego A przy wystarczająco wysokim stężeniu tlenu w fazie ciekłej.



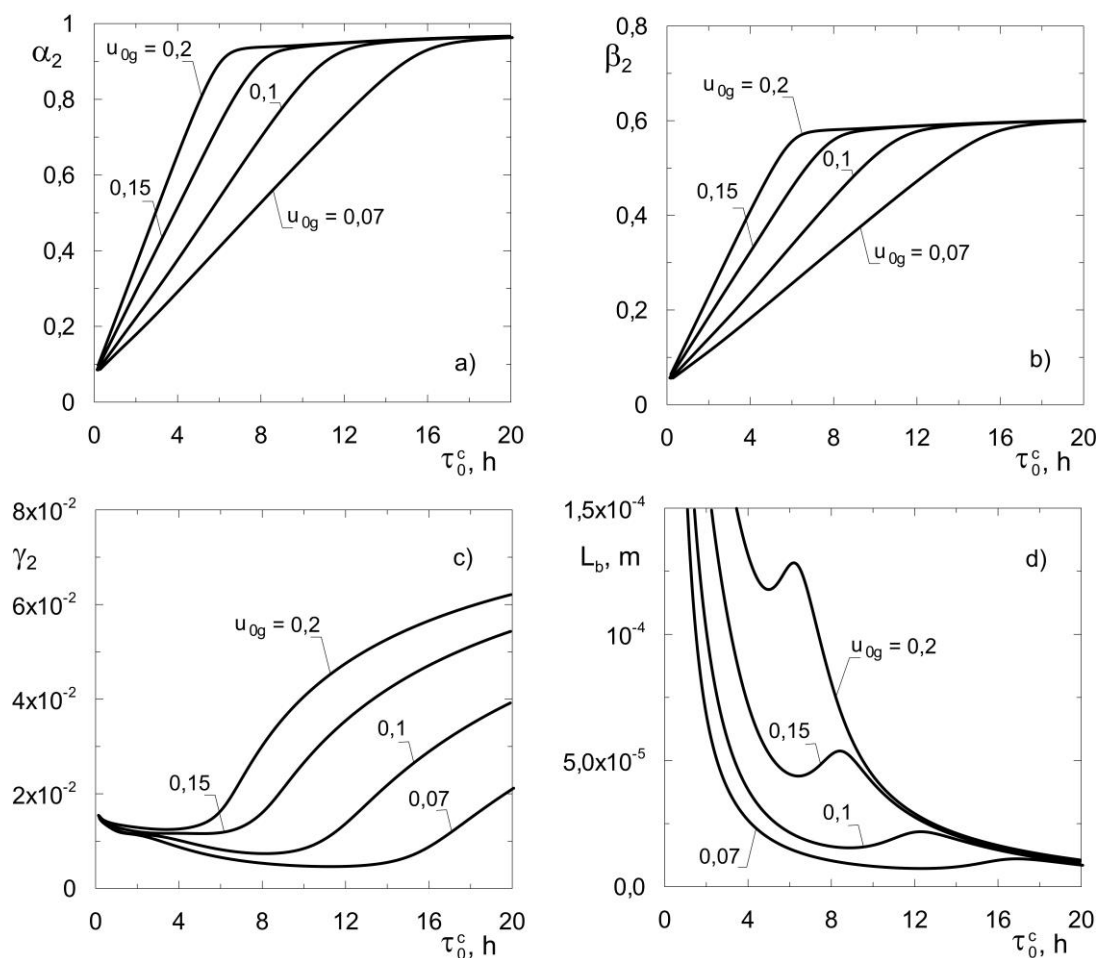
Rys. 5.13. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych z zewnętrzną cyrkulacją cieczy otrzymane dla aerobowego procesu przyswajania glukozy dla różnych średnic rury cyrkulacyjnej ($u_{0g} = 0,125 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $\tau_0^c = 20 \text{ h}$);

Z przytoczonych analiz wpływu konstrukcji aparatu hybrydowego na zmienne stanu wynika, że w praktyce przemysłowej największe zastosowanie powinien mieć hybrydowy bioreaktor fluidyzacyjny z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną. Taki aparat umożliwia osiąganie wysokich stopni przereagowania, a ze względów hydrodynamicznych istnieje możliwość lepszego napowietrzenia środowiska procesu. Dodatkową zaletą takiej budowy aparatu do prowadzenia procesów z wykorzystaniem immobilizacji mikroorganizmów jest łatwiejszy sposób wymiany złoża fluidalnego lub siatek ograniczających znajdujących się w strefie „1” (rys. 2.1). W przypadku takich bioreaktorów nie jest konieczne całkowite rozmontowanie aparatu w celu wymiany elementów znajdujących się w strefie złoża fluidalnego, tak jak dla bioreaktorów z cyrkulacją wewnętrzną. Z tego powodu w kolejnych rozdziałach niniejszej rozprawy analizowano wpływ wybranych parametrów procesowych na kształt i położenie gałęzi stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną cyrkulacją cieczy.

5.5. Wpływ wybranych parametrów ruchowych na właściwości stacjonarne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych

Wykorzystując metodę kontynuacyjną przedstawioną w rozdziale 4, można przeanalizować wpływ wybranych parametrów procesowych na kształt i położenie gałęzi stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego. Postanowiono przeanalizować wpływ takich parametrów modelu jak:

- d) pozorna prędkość powietrza dostarczanego do aparatu, u_{0g} ,
- e) stężenie substratu węglowego A w strumieniu zasilającym bioreaktor, c_{Af}^c ,
- f) średnica ziaren nośnika, d_0 ,
- g) wysokość złoża fluidalnego w warunkach minimum fluidyzacji, H_{mf} ,
- h) stała szybkości odrywania biofilmu, k_{det} .



Rys. 5.14. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną otrzymane dla różnych wartości pozornej prędkości dostarczanego powietrza - proces przyswajania glukozy ($c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $d_s = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $H_{mf} = 0,03 \text{ m}$);

Na rys. 5.14 przedstawiono gałęzie zmiennych stanu w fazie ciekłej w strefie barbotażu „2” oraz grubości biofilmu w warunkach ustalonych w zależności od czasu przebywania cieczy w hybrydowym bioreaktorze fluidyzacyjnym z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną. Wyniki uzyskano dla czterech różnych pozornych prędkości powietrza u_{0g} , tj. $0,07 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Zwiększanie czasu przebywania cieczy w aparacie w zakresie niskich wartości tego parametru ma znaczny wpływ na osiągnięte stopnie przereagowania substratu. Po przekroczeniu pewnej, zależącej od prędkości powietrza u_{0g} , wartości tego parametru uzyskiwane stopnie przereagowania osiągają wartości prawie stałe.

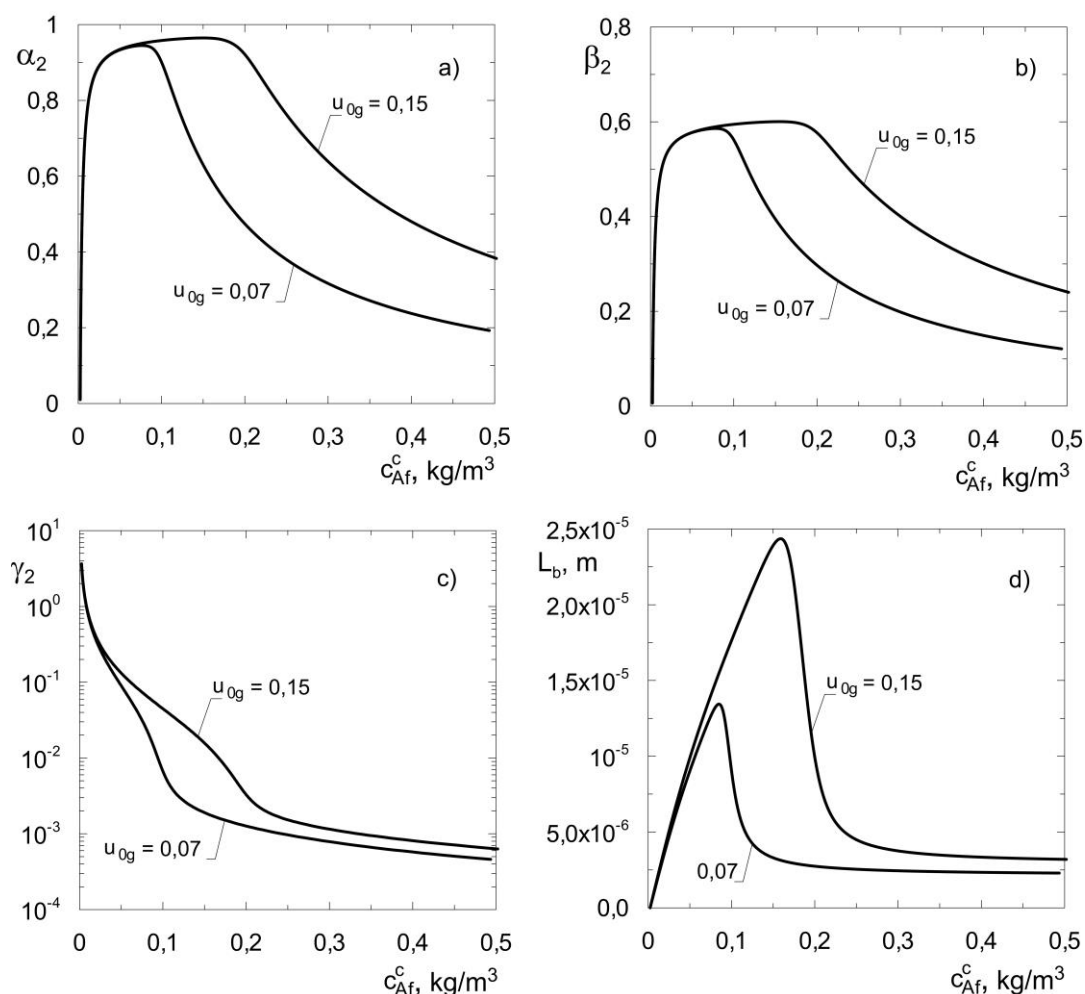
Stopniowe zwiększanie τ_0^c powoduje zmniejszenie objętościowego natężenia przepływu cieczy w aparacie. W przypadku stosowania krótkich czasów przebywania cieczy ilość dostarczonego substratu węglowego jest na tyle duża, że zużywana jest

znaczna ilość tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej. Przy dłuższych czasach przebywania uzyskuje się większe stopnie przemiany substratu węglowego, co jest równoważne ze spadkiem jego stężenia. To powoduje z kolei wzrost stężenia rozpuszczonego tlenu. W przypadku, gdy objętościowe natężenie przepływu cieczy jest na tyle małe, że większość substratu węglowego A zostaje zużyta, tj. gdy stopień przereagowania α jest wyższy niż 0,9, szybkość procesu mikrobiologicznego jest ograniczana ilością właśnie tego reagenta. Wzrost stężenia tlenu w fazie ciekłej tłumaczy się niedoborem substratu węglowego (rys. 5.14c). Jednakże ograniczenie dostępności substratu węglowego powoduje zmniejszenie szybkości wzrostu biomasy w biofilmie przy niezmiennych warunkach jego zrywania z ziaren nośnika. Skutkuje to mniejszymi grubościami biofilmu dla wysokich wartości czasów przebywania, co jest widoczne na rysunku 5.14d.

Na rys. 5.14d dla pewnych zakresów τ_0^c można zaobserwować lokalne ekstrema grubości biofilmu. Wartości czasu przebywania, w których występuje maksimum, dla różnych u_{0g} , odpowiadają punktowi nagłego spadku stężenia biomasy oraz stopnia przereagowania substratu węglowego w fazie ciekłej. Zmniejszenie średniego czasu przebywania cieczy powoduje większą dostępność substratu węglowego, jednak po przekroczeniu pewnej wartości τ_0^c dochodzi do zmniejszenia szybkości procesu mikrobiologicznego wynikającego z przeważającego wpływu niedoboru tlenu w środowisku reakcyjnym. Minimum grubości biofilmu, występujące przykładowo przy $\tau_0^c = 6$ h dla wartości $u_{0g} = 0,15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, wynika z nakładania się spadku szybkości procesu mikrobiologicznego i warunków zrywania biofilmu. Ponowny wzrost grubości biofilmu wynika z wystąpienia znacznego nadmiaru substratu węglowego w fazie ciekłej. Przy bardzo małych wartościach τ_0^c mamy bowiem do czynienia z niskimi wartościami stopnia przemiany tego substratu.

Jest rzeczą oczywistą, że większe natlenienie środowiska reakcyjnego jest uzyskiwane dla wyższych wartości u_{0g} (por. rys. 5.14c). Z tego powodu wzrost objętościowego natężenia przepływu powietrza dostarczanego do aparatu powoduje zwiększenie stopnia przereagowania substratu węglowego A dla jednakowych wartości czasu przebywania cieczy. Dla u_{0g} równego $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ stopień przereagowania wyższy niż 0,9 uzyskiwany jest już dla τ_0^c równego 6 h. W celu osiągnięcia takiego

stopnia przemiany α przy stosowaniu pozornej prędkości gazu wynoszącej $0,07 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ należy wydłużyć czas przebywania cieczy do ponad 15 h.



Rys. 5.15. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną obrazujące wpływ stężenia substratu węglowego A w strumieniu zasilającym aparat na zmienne stanu otrzymane dla procesu przyswajania glukozy ($\tau_0^c = 15 \text{ h}$; $d_s = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $H_{mf} = 0,03 \text{ m}$);

Jak zaznaczono w programie badawczym, ważne jest określenie wpływu stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym bioreaktor na jego charakterystykę stacjonarną. Wyznaczenie zakresu stężeń substratu, c_{Af}^c , dla których uzyskiwane są wysokie stopnie przereagowania substratu węglowego świadczy o technologicznej użyteczności aparatu do prowadzenia procesów mikrobiologicznych. Na rys. 5.15 przedstawiono zatem wpływ tego parametru na gałęzie stanów stacjonarnych bioreaktora z zewnętrzną cyrkulacją, otrzymane dla dwóch wybranych pozornych

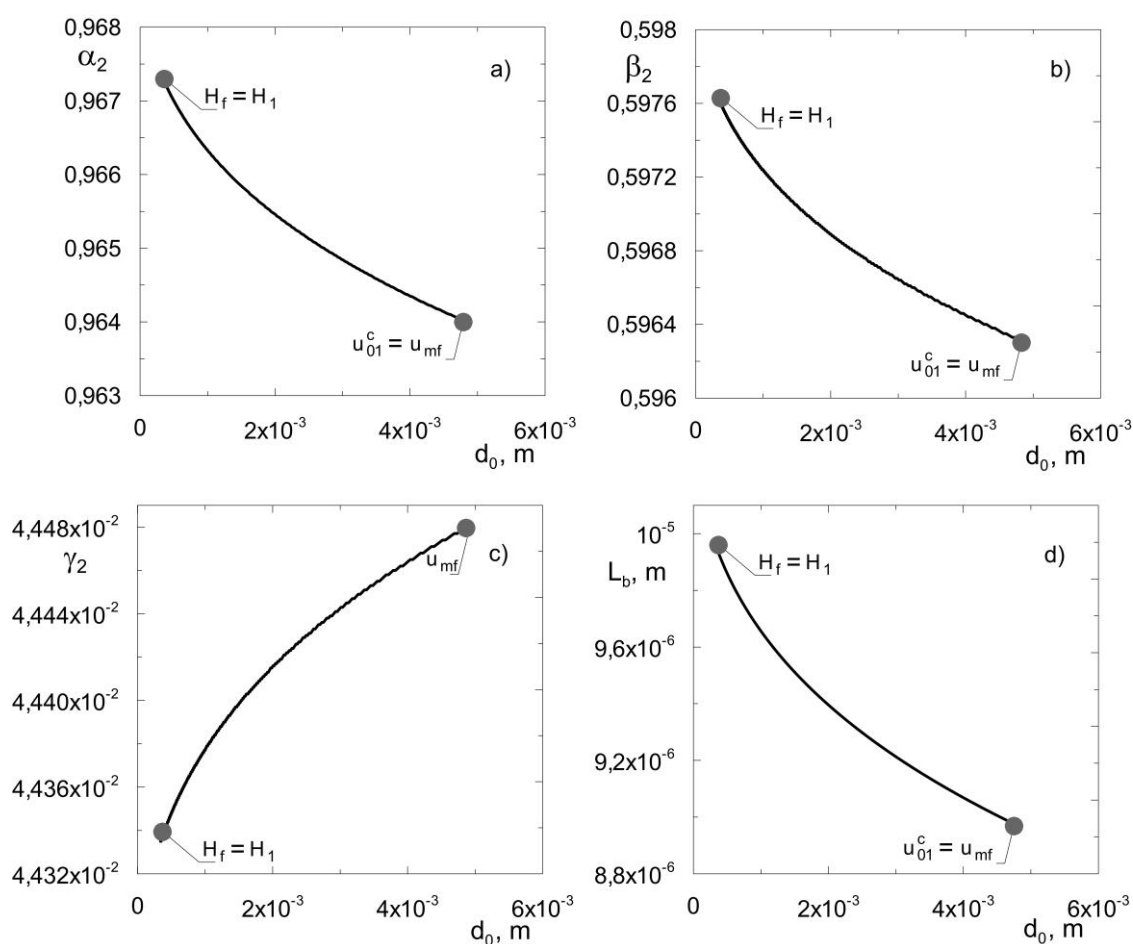
prędkości powietrza zasilającego aparat, u_{0g} , dla biodegradacji glukozy jako przykładu procesu aerobowego.

Jeżeli w bioreaktorze istnieje wystarczające natlenienie środowiska reakcyjnego, to wówczas zwiększenie stężenia substratu węglowego będzie powodować wzrost szybkości procesu. Taka sytuacja występuje dla niewielkich wartości c_{Af}^c . W tym zakresie stężeń obserwuje się znaczny i szybki wzrost zarówno stopnia przereagowania substratu węglowego jak i grubości biofilmu ze wzrostem c_{Af}^c . Z tego samego powodu wzrasta również stężenie biomasy w fazie ciekłej (rys. 5.15b). Dalszy wzrost stężenia substratu węglowego prowadzi do spadku stężenia tlenu w fazie ciekłej. Szybkość procesu mikrobiologicznego zaczyna być ograniczana z powodu niedoboru tlenu w środowisku reakcyjnym. Stężenie substratu węglowego, dla którego zaczyna dominować ograniczający wpływ ilości tlenu w fazie ciekłej odpowiada jednocześnie momentowi wystąpienia maksymalnej grubości biofilmu. Dalsze zwiększanie c_{Af}^c prowadzi do znacznego spadku osiąganych stopni przereagowania α . Spadek grubości biofilmu jest również związany ze spadkiem szybkości jego narastania spowodowanym niedotlenieniem. Wówczas większą rolę zaczyna odgrywać zrywanie biomasy i przenoszenie jej do fazy ciekłej.

Dla przedstawionych na rys. 5.15 dwóch wartości pozornej prędkości powietrza zmianie ulegają zakresy stężeń substratu węglowego A , dla których uzyskiwane są wysokie stopnie jego przereagowania. Im większa wartość u_{0g} , tym lepsze jest natlenienie środowiska reakcyjnego. Wówczas niedobór tlenu występuje dla wyższych stężeń substratu węglowego. Zmiana pozornej prędkości gazu z $0,07 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ na $0,15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pozwala na ponad dwukrotne zwiększenie zakresu wartości c_{Af}^c , dla których stopień przereagowania jest wyższy niż 0,95. Jest to ponowne potwierdzenie, że na położenie gałęzi stanów stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych wpływ mają parametry posiadające również istotne znaczenie dla charakterystyki hydrodynamicznej aparatów, a podstawową wielkością jest prędkość powietrza u_{0g} .

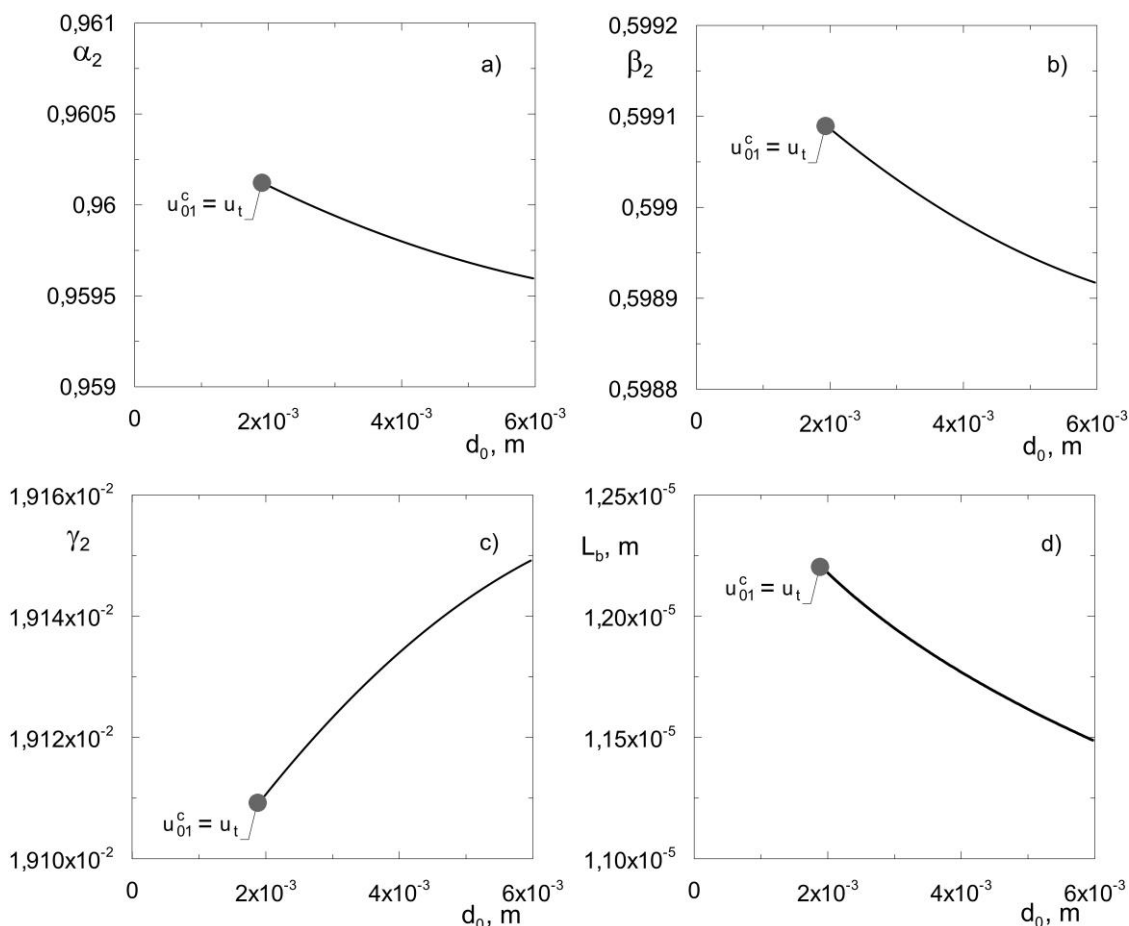
Stwierdzono uprzednio, że przewaga hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych nad standardowymi aparatami air-lift wynika z obecności złoża fluidalnego, na którym zachodzi immobilizacja mikroorganizmów. Dlatego istotne zdaje się przeanalizowanie wpływu parametrów charakteryzujących złożę

drobnoziarniste na zmienne stanu uzyskiwane w ustalonych warunkach pracy aparatu. Dla zadanych właściwości fizykochemicznych złoża, którymi są m.in. gęstość ciała stałego czy współczynnik kształtu, w danym procesie można użyć ziaren o różnych średnicach. Ponadto można przyjąć różną wysokość warstwy materiału drobnoziarnistego. Parametry te można w prosty sposób modyfikować zmieniając rodzaj użytego materiału lub uzupełniając bioreaktor większą jego ilością.



Rys. 5.16. Wpływ średnicy ziaren nośnika na charakterystykę stacjonarną hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną -proces przyswajania glukozy

$$(c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}; \tau_0^c = 15 \text{ h}; u_{0g} = 0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1});$$



Rys. 5.17. Wpływ średnicy ziaren nośnika na charakterystykę stacjonarną hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z wewnętrzną cyrkulacją cieczy bez powiększonej strefy odgazowania - proces przyswajania glukozy ($c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\tau_0^c = 20 \text{ h}$; $u_{0g} = 0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$);

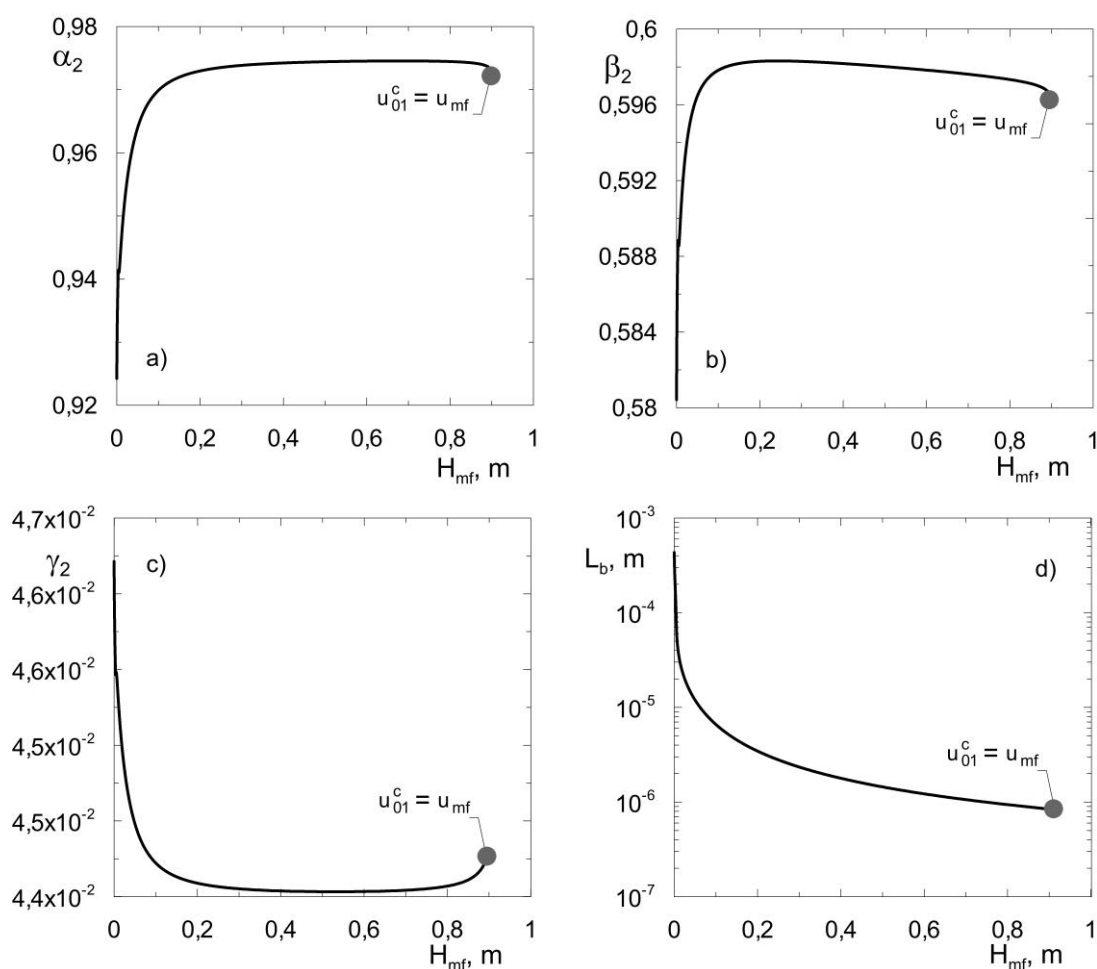
Wpływ średnicy ziaren ciała stałego na charakterystykę stacjonarną hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych został przedstawiony na rysunkach 5.16 i 5.17. Przy zmianie średnicy ziaren ujawniają się ograniczenia hydrodynamiczne wynikające z cech złoża fluidalnego. Średnica ziaren ciała stałego ma bowiem wpływ na granice istnienia złoża fluidalnego, tj. na u_{mf} , u_t oraz H_f . Z tego powodu postanowiono przedstawić wyniki symulacji numerycznych zarówno dla bioreaktora z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną (rys. 5.16) jak i z wewnętrzną cyrkulacją cieczy (rys. 5.17).

Zgodnie z wynikami zamieszczonymi na rysunkach 5.16 i 5.17, wzrost średnicy ziaren nośnika nie ma znacznego wpływu na wartości stopnia przereagowania substratu węglowego uzyskiwanego w hybrydowych bioreaktorach fluidyzacyjnych. Zwiększenie średnicy ziaren nośnika przy stałej wartości wysokości złoża stacjonarnego powoduje zmniejszenie powierzchni dostępnej do osadzania się

mikroorganizmów. Konsekwencją ograniczenia powierzchni do osadzania mikroorganizmów jest zmniejszenie powierzchni wymiany masy pomiędzy fazą ciekłą, a biofilmem. Może to prowadzić do zmniejszenia ilości biomasy wymienianej pomiędzy fazami, a tym samym do niewielkiego spadku stopnia przereagowania substratu węglowego w fazie ciekłej. Przedstawione wyniki mogą świadczyć o tym, że w przypadku hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych stosowanych do prowadzenia aerobowych procesów mikrobiologicznych, głównym skutkiem zastosowania złoża fluidalnego jest zwiększenie bezpieczeństwa procesowego, tj. brak zjawiska wymycia biomasy.

Z drugiej jednak strony średnica ziaren ciała stałego ma znaczny wpływ na hydrodynamikę złoża fluidalnego, a tym samym na prawidłową pracę całego obiektu. W przypadku hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną (rys. 5.16) zmiana średnicy ziaren skutkuje możliwością przekroczenia dwóch ograniczeń hydrodynamicznych. Jeżeli zastosuje się ziarna o zbyt małej średnicy, to wówczas dynamiczna wysokość złoża fluidalnego może wzrosnąć, aż do całkowitego wypełnienia strefy „1” fluidyzującym materiałem drobnoziarnistym. To może prowadzić do gromadzenia się złoża stacjonarnego pod górnym sitem ograniczającym tę strefę. Zbyt duże średnice ciała stałego powodują zanik złoża fluidalnego związany z brakiem spełniania warunków minimum fluidyzacji (rys. 5.16) z powodu występowania niewielkich prędkości cieczy w strefie złoża fluidalnego. W hybrydowym bioreaktorze fluidyzacyjnym z wewnętrzną cyrkulacją cieczy nie dochodzi do wystąpienia prędkości mniejszych niż u_{mf} w zakresie średnic nośnika stosowanych w praktyce przemysłowej. Jest to spowodowane występowaniem większych, niż w aparacie z cyrkulacją zewnętrzną, prędkości cieczy w strefie złoża fluidalnego „1”. Wynika to ze sposobu porównywania charakterystyk stacjonarnych obydwu aparatów, który został opisany w punkcie 5.4. Stosowanie takich samych czasów przebywania cieczy τ_0^c w obydwu typach aparatów oznacza większe objętościowe zasilanie cieczą bioreaktora z wewnętrzną cyrkulacją, co jest spowodowane jego większą objętością całkowitą. Zatem w tym przypadku (rys. 5.17) zwiększenie średnicy ziaren nośnika umożliwia zastosowanie większych objętościowych natężeń przepływu powietrza zasilającego, czyli stworzenie warunków lepszego napowietrzenia środowiska reakcyjnego. Przy tych samych prędkościach

gazu u_{0g} nie dochodzi do przekroczenia prędkości u_t , czyli gromadzenia się ziaren pod górnym sitem ograniczających strefę „1”. O takim zjawisku mogą świadczyć wyniki przedstawione już na rys. 5.17, gdzie dla mniejszych średnic materiału drobnoziarnistego przekroczona zostaje prędkość krytyczna u_t . Nawet znaczne zwiększenie średnicy ziaren nie powoduje braku spełnienia warunków minimum fluidyzacji w strefie „1”. Wynika stąd wniosek, że pomimo niewielkich zmian stopnia przereagowania związanego ze wzrostem średnicy ziaren, korzystne jest dobieranie wyższych wartości tego parametru w celu wystarczającego natlenienia fazy ciekłej.



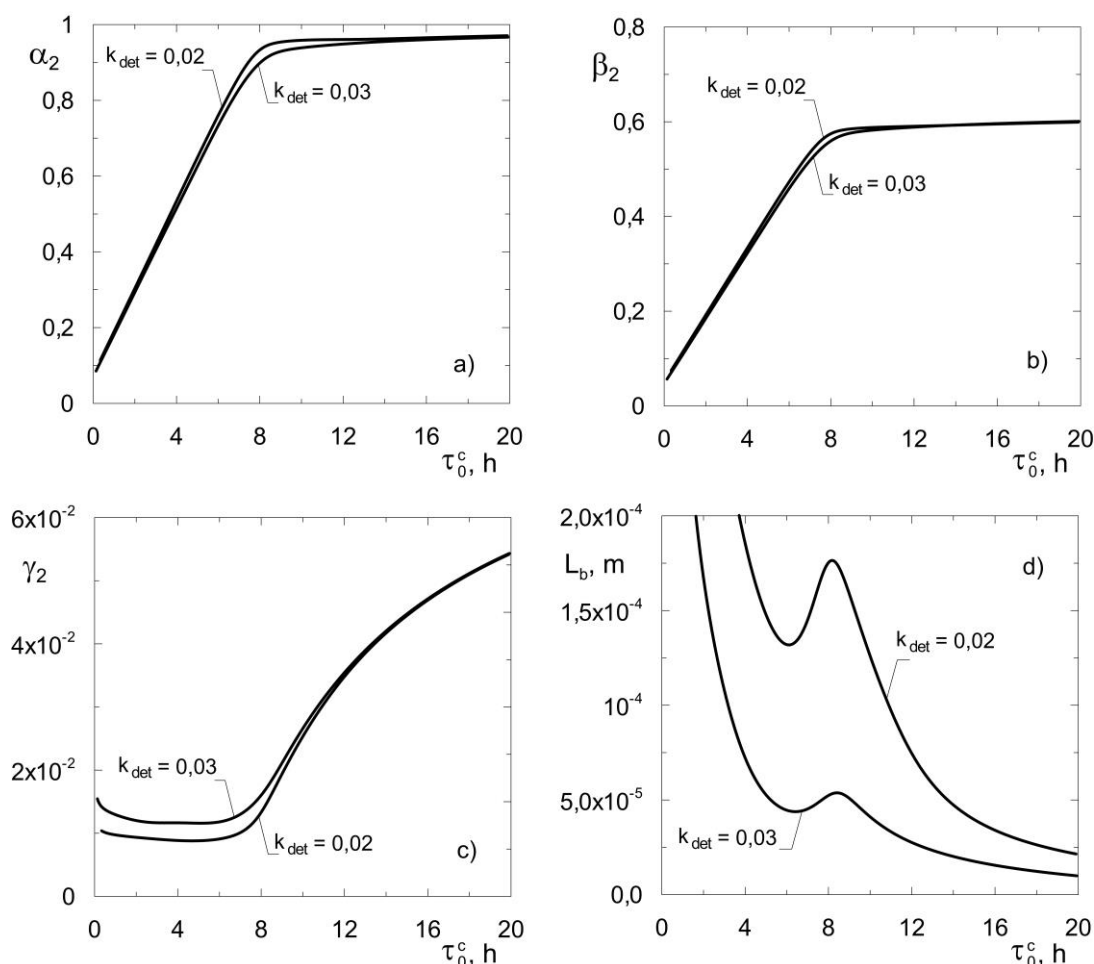
Rys. 5.18. Wpływ wysokości złoża fluidalnego w warunkach minimum fluidyzacji na charakterystykę stacjonarną hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną - proces przyswajania glukozy ($c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\tau_0^c = 15 \text{ h}$; $u_{0g} = 0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $d_s = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$);

Wpływ wysokości złoża fluidalnego w warunkach minimum fluidyzacji na charakterystykę stacjonarną hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego został przedstawiony na rys. 5.18. Przy ustalonej średnicy ziaren ciała stałego, wzrost H_{mf}

powoduje zwiększenie się liczby ziaren w bioreaktorze, czyli wzrost ich sumarycznej powierzchni. Większa powierzchnia sumaryczna ziaren wpływa na szybkość wymiany masy pomiędzy biofilmem, a fazą ciekłą. Przy odpowiednim natlenieniu środowiska reakcyjnego umożliwia to zwiększenie stopnia przereagowania substratu węglowego. Większa powierzchnia zimmobilizowanego biofilmu wpływa również na wzrost stężenia biomasy zawieszonej w fazie ciekłej. Jednocześnie znacznemu zmniejszeniu ulega grubość biofilmu. Zwiększenie szybkości procesu mikrobiologicznego przebiegającego w fazie ciekłej powoduje ograniczenie dostępności substratu węglowego w obrębie błony biologicznej. Jej grubość zależy bowiem od szybkości procesu mikrobiologicznego wewnątrz biofilmu i szybkości jego zrywania oraz przenoszenia do fazy ciekłej. Dalsze zwiększanie wysokości złoża fluidalnego powoduje spadek grubości immobilizowanego biofilmu do bardzo małych wartości (rys. 5.18d). Zmniejszeniu ulegają wewnętrzne opory przenoszenia masy w biofilmie, czego skutkiem jest zwiększenie ogólnej szybkości procesu mikrobiologicznego wewnątrz biofilmu. Zwiększająca się szybkość procesu mikrobiologicznego sprawia, że w strefie złoża fluidalnego dochodzi do prawie całkowitego wyczerpania się tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej. Powoduje to spadek stopnia przereagowania substratu w strefie „1” a co jest z tym związane również w strefie „2”. Znaczne zwiększenie wysokości złoża materiału droбноziarnistego powoduje wzrost oporu hydrodynamicznego wynikającego z obecności złoża fluidalnego. Zmniejsza się zatem prędkość cieczy w strefie złoża fluidalnego „1”. Przy pewnej wartości H_{mf} prędkość cieczy spada do tego stopnia iż nie są zapewnione warunki minimum fluidyzacji.

Zgodnie z przedstawionym programem badawczym, przeanalizowano również wpływ stałej szybkości zrywania biofilmu na położenie gałęzi stanów stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Wybrane wyniki symulacji numerycznych zostały przedstawione na rys. 5.19. Stała szybkości zrywania biofilmu ma znaczny wpływ głównie na jego grubość, a jej wartość związana jest z warunkami hydrodynamicznymi panującymi w strefie złoża fluidalnego. Zmniejszenie wartości stałej szybkości odrywania biofilmu powoduje znaczny wzrost grubości biofilmu zimmobilizowanego na nośniku. Przedstawiony na rys. 5.19 niewielki wpływ zmiany stałej szybkości zrywania biofilmu na stężenia reagentów i biomasy w fazie ciekłej spowodowany jest pracą bioreaktora w warunkach, gdy stężenie substratu węglowego w strumieniu zasilającym jest dobrane tak, aby zapewnić jak najwyższy stopień

przereagowania przy danej ilości powietrza dostarczanego do obiektu (por. rys. 5.15). Największy wpływ k_{det} na uzyskiwane stopnie przereagowania substratów występuje w obszarze lokalnego maksimum grubości biofilmu, czyli wówczas gdy szybkość wzrostu w biofilmie ograniczona jest brakiem dostępności substratów w jego otoczeniu.

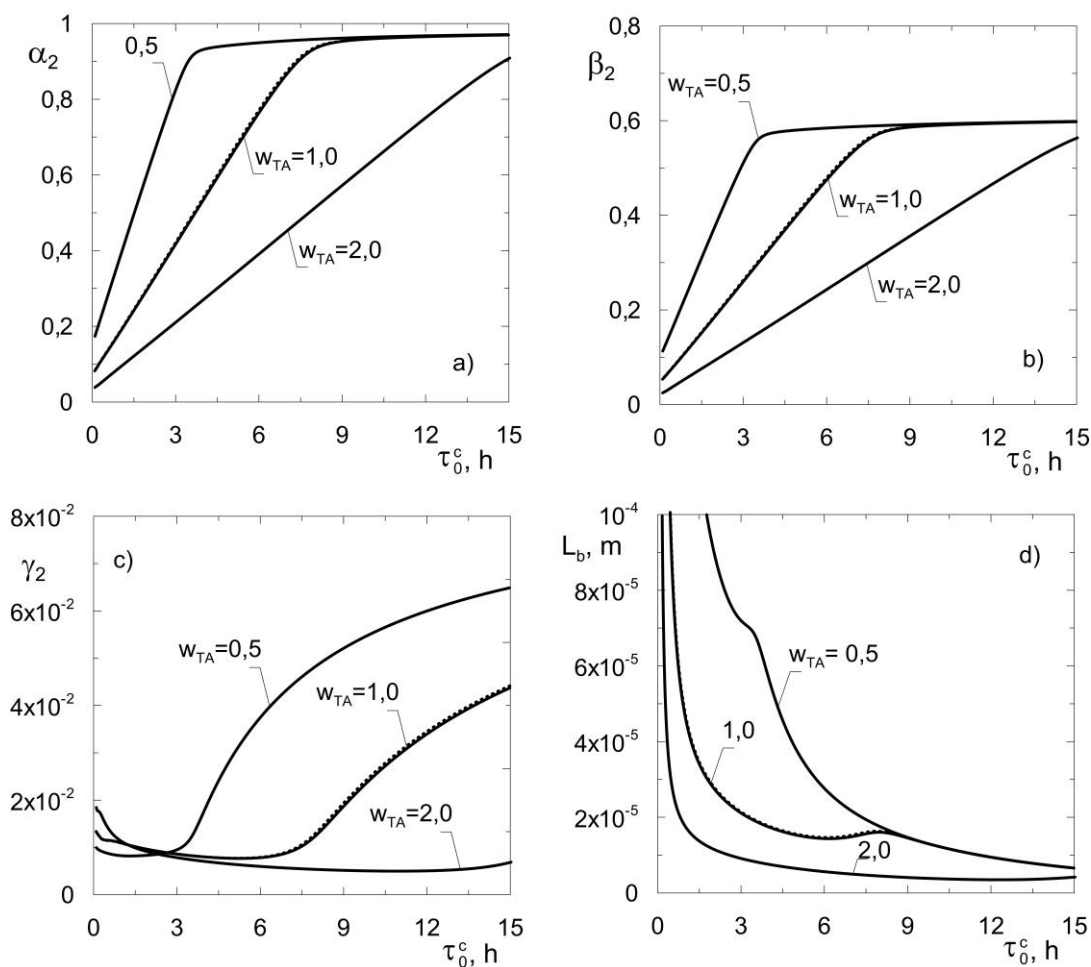


Rys. 5.19. Wpływ stałej szybkości zrywania biofilmu k_{det} na położenie gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną otrzymane dla procesu przyswajania glukozy ($c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $u_{0g} = 0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$);

5.6. Wpływ kinetyki procesu mikrobiologicznego na charakterystykę stacjonarną hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych

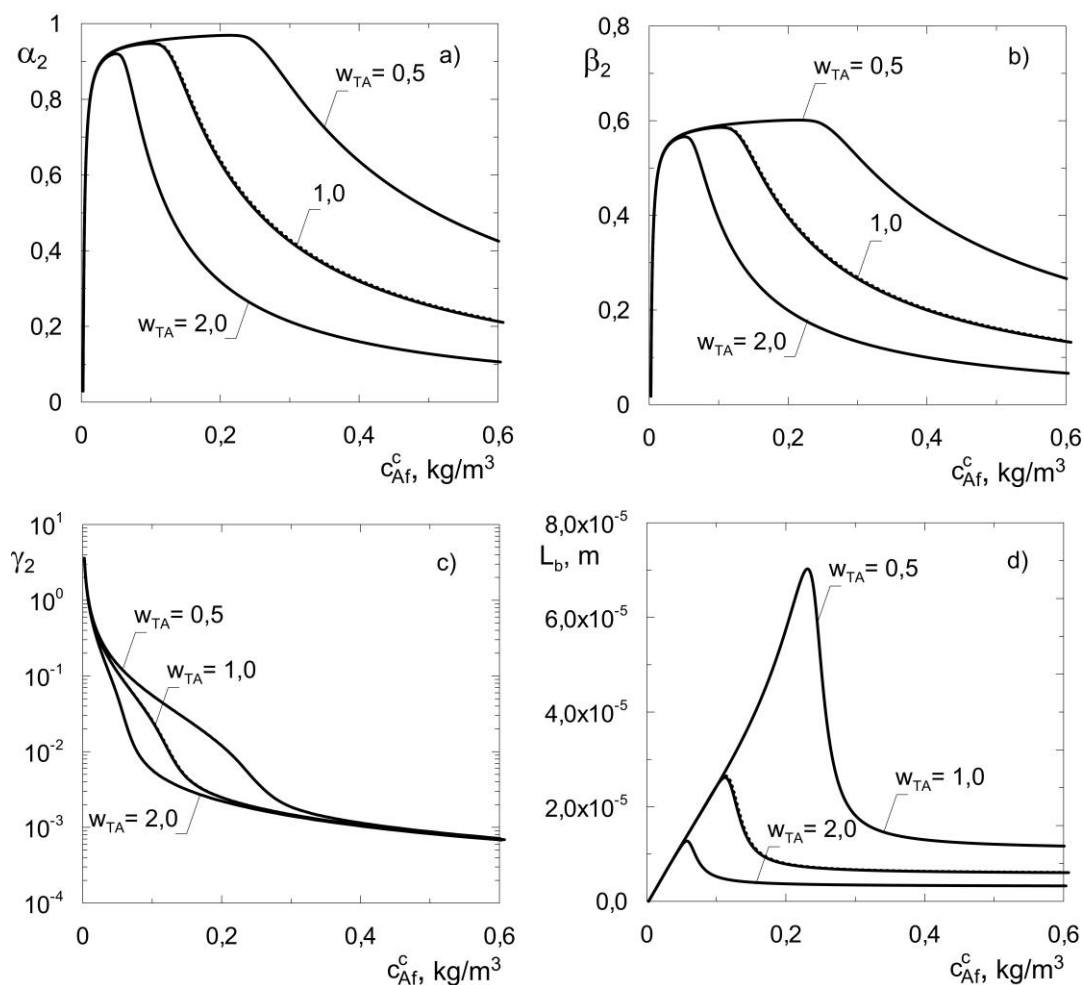
W punkcie 5.6 przedłożonej rozprawy zostanie omówiony wpływ parametrów kinetycznych aerobowych procesów mikrobiologicznych na charakterystykę stacjonarną hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Wyniki symulacji numerycznych dotyczą zarówno procesów o wyznaczonych doświadczalnie wartościach parametrów kinetycznych, tj. przyswajania glukozy i biodegradacji fenolu (zgodnie z tabelą 3.1.), jak i innych procesów, w których ze względów poznawczych przyjmowano inne wartości tych parametrów. Zmiana wartości parametrów kinetycznych, w dużym ich przedziale, ma na celu ocenę wpływu kinetyki procesu na kształt i położenie gałęzi stanów stacjonarnych analizowanych bioreaktorów hybrydowych również dla innych, hipotetycznych procesów nie analizowanych w rozprawie. Główną różnicą pomiędzy wymienionymi dwusubstratowymi modelami kinetycznymi jest występowanie lub brak inhibitującego wpływu jednego z substratów. W przypadku aerobowych procesów mikrobiologicznych zjawisko inhibicji związane jest najczęściej z substratem węglowym A. Przedstawione, wybrane wyniki eksperymentów numerycznych dotyczą wpływu współczynnika wydajności tlenu względem substratu węglowego dla procesów bez inhibicji oraz wpływu zmian współczynnika inhibicji w przypadku kinetyki Haldanea-Monoda na kształt i położenie gałęzi stanów stacjonarnych.

Rys. 5.20 przedstawia wpływ współczynnika wydajności tlenu względem substratu węglowego na położenie gałęzi stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną. Współczynnik wydajności w_{TA} określa stechiometryczne zapotrzebowanie na tlen dla danego procesu mikrobiologicznego. Wartość tego współczynnika oznacza liczbę kilogramów tlenu potrzebną do biodegradacji 1 kg substratu węglowego do ditlenku węgla i wody. Wcześniej wykazano, że wartość w_{TA} ma również wpływ na możliwe do stosowania współczynniki recyrkulacji cieczy (por. rys. 5.1). Na rys. 5.20 liniami przerywanymi oznaczono charakterystykę stacjonarną otrzymaną dla rzeczywistego procesu przyswajania glukozy (kinetyka Monoda-Monoda), dla którego w_{TA} wynosi 0,989 kg T/kg A.



Rys. 5.20. Wpływ współczynnika wydajności tlenu względem substratu węglowego w_{TA} na charakterystykę stacjonarną hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną ($c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $u_{0g} = 0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$);

Jak wynika z rys. 5.20, dla niskich wartości w_{TA} wysokie stopnie przereagowania są osiągnięte już dla krótkich czasów przebywania cieczy w bioreaktorze τ_0^c . Dla współczynników wydajności tlenu względem substratu węglowego o znacznych wartościach, akceptowalne technologicznie wartości stopnia przemiany substratu A są osiągnięte dopiero dla bardzo długich czasów przebywania cieczy. Jednocześnie można zaobserwować znaczny spadek grubości biofilmu przy wzroście współczynnika wydajności w_{TA} . Uzyskane wyniki świadczą o dużym wpływie napowietrzenia środowiska reakcyjnego na zdolność aparatów do biodegradacji substratów węglowych. Im większe jest zapotrzebowanie na tlen w danym procesie, tym dłuższe czasy przebywania cieczy są wymagane.



Rys. 5.21. Wpływ współczynnika wydajności tlenu względem substratu węglowego w_{TA} na charakterystykę stacjonarną hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną ($\tau_0^c = 10$ h; $u_{0g} = 0,15$ m·s⁻¹);

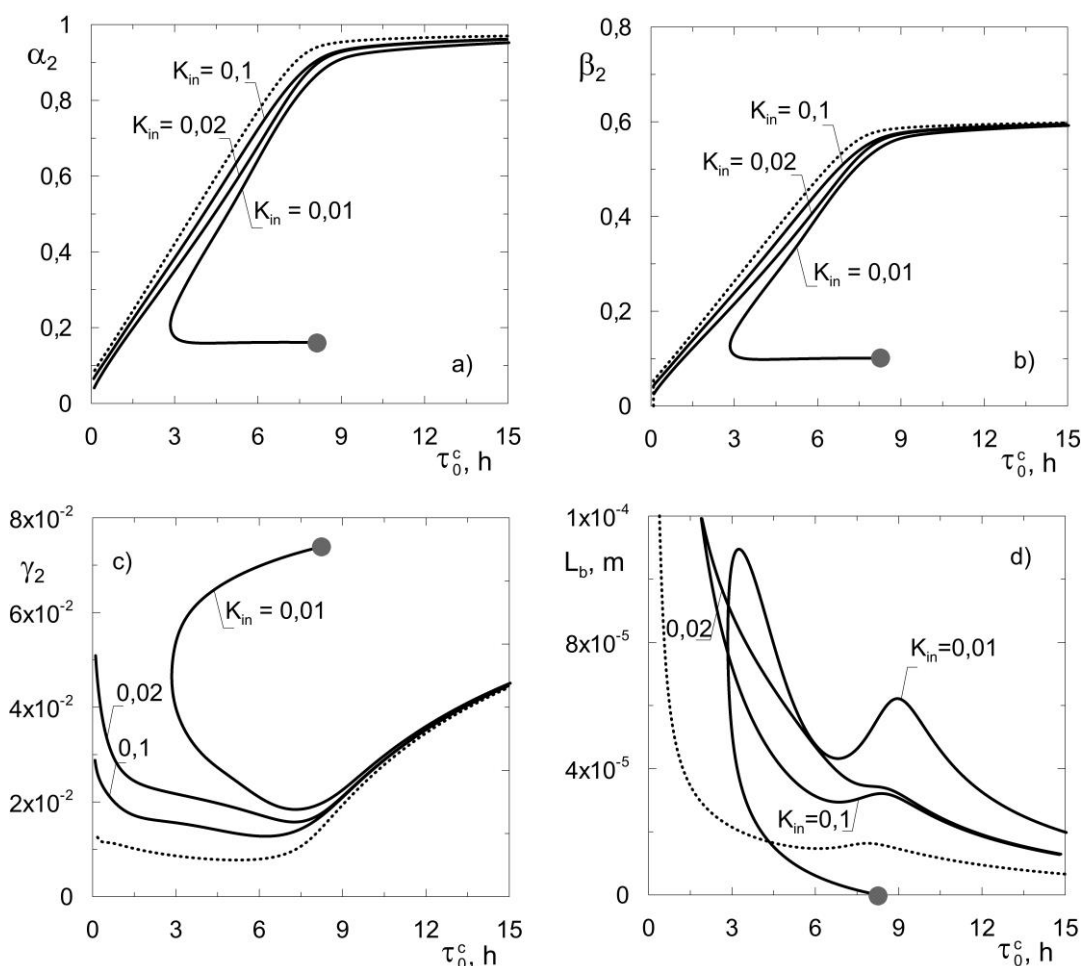
Jest rzeczą oczywistą, że ilość tlenu niezbędna do prawidłowej pracy hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych jest związana ze stężeniem dostarczanego substratu węglowego. Charakterystykę stacjonarną względem zmiennego stężenia tego substratu, tj. c_{Af}^c przedstawiono na rys. 5.21 dla różnych wartości w_{TA} . Podobnie jak na rys. 5.20, liniami przerywanymi oznaczono charakterystykę stacjonarną otrzymaną dla procesu przyswajania glukozy. Wyniki te dotyczą takich samych obciążeń bioreaktora zarówno fazą ciekłą jak i stopnia napowietrzenia środowiska reakcyjnego u_{0g} . Im większe jest stechiometryczne zapotrzebowanie na tlen wyrażone przez wartość współczynnika w_{TA} , tym większy spadek stopnia przereagowania występuje już przy niższym stężeniu substratu węglowego. Hybrydowe bioreaktory fluidyzacyjne, w których przeprowadzane są aerobowe procesy mikrobiologiczne

wymagające dużej ilości tlenu są bardziej wrażliwe na zmiany stężenia substratu w strumieniu zasilającym aparat. Wówczas wysokie wartości stopnia przereagowania substratu węglowego są możliwe do osiągnięcia w mniejszym zakresie stężeń związku poddawanego biodegradacji.

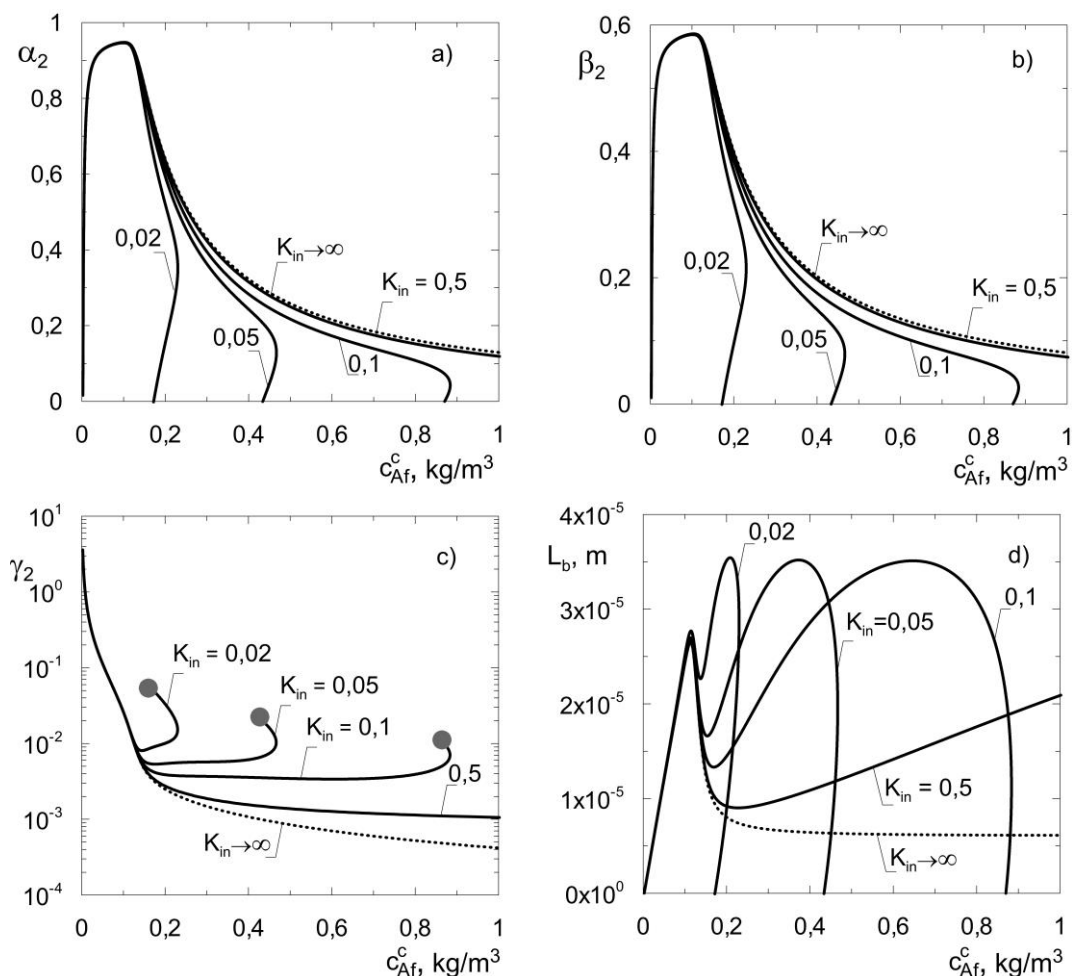
Kolejne wyniki eksperymentów numerycznych dotyczą procesów mikrobiologicznych charakteryzujących się modelami kinetycznymi uwzględniającymi inhibicyjny wpływ substratu węglowego A. Na rysunkach 5.22 i 5.23 gałęzie stanów stacjonarnych otrzymane dla procesu bez inhibicji, czyli jak przyswajanie glukozy, (kinetyka Monoda- Monoda) przedstawiono liniami przerywanymi i traktowano jako proces odniesienia. Liniami ciągłymi przedstawiono natomiast charakterystyki stacjonarne dla zmieniających się wartości stałej inhibicji. Otrzymane gałęzie stanów stacjonarnych są podstawą do oceny wpływu zjawiska inhibicji substratem węglowym na kształt i położenia gałęzi stanów stacjonarnych. Im mniejsza jest wartość stałej inhibicji, tym substrat węglowy A posiada większy wpływ inhibitujący na szybkość danego aerobowego procesu mikrobiologicznego. Zatem można przyjąć, że dla procesu bez inhibicji $K_{in} \rightarrow \infty$.

Kształt gałęzi stanów stacjonarnych w zależności od czasu przebywania cieczy w aparacie dla różnych wartości stałej inhibicji substratem przedstawiony został na rys. 5.22. Wybrano wyniki dla trzech różnych wartości K_{in} , tj. $0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $0,02 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ oraz $0,01 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, przy czym stała inhibicji dla procesu biodegradacji fenolu wynosi $0,099374 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Charakterystyka stacjonarna tego procesu jest zatem bardzo zbliżona do gałęzi stanów stacjonarnych uzyskanych dla $K_{in} = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, dlatego nie umieszczono jej na rys. 5.22. Im jest większy wpływ inhibitujący substratu węglowego, tym uzyskuje się mniejsze stopnie jego przereagowania. Szybkość procesu jest ograniczana przez ten inhibicyjny wpływ, co skutkuje wyższymi wartościami stężenia tlenu w cieczy (rys. 5.22c). Zmniejszenie wartości stałej inhibicji powoduje większe ograniczenie szybkości procesu mikrobiologicznego w fazie ciekłej. Jednakże dochodzi do zwiększenia grubości biofilmu bowiem w jego obrębie średnie stężenie substratu węglowego jest mniejsze niż w cieczy. Wpływ inhibicyjny tego substratu jest wtedy znacznie osłabiony. Na rys. 5.22 zaobserwowano ponadto, że dla wartości stałej inhibicji K_{in} równiej $0,01 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ występuje dodatkowy, niezerowy stan stacjonarny w pewnym zakresie czasów przebywania cieczy. Zamiast

charakterystycznego dla bioreaktorów fluidyzacyjnych (Tabiś i Georgiou, 2003) pojedynczego stanu stacjonarnego obserwowane są dwa niezerowe stany stacyjne różniące się znacznie stopniami przereagowania substratu węglowego. Zjawisko wielokrotności stanów stacyjnych pociąga za sobą konieczność oceny ich charakteru stabilności. Zagadnienia te omówiono w następnym punkcie.



Rys. 5.22. Charakterystyka stacjonarna hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną otrzymana dla wybranych wartości stałej inhibicji K_{in} oraz dla procesu przyswajania glukozy ($c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $u_{0g} = 0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$);



Rys. 5.23. Gałęzie stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną otrzymana dla wybranych wartości stałej inhibicji K_{in} oraz procesu przyswajania glukozy ($K_{in} \rightarrow \infty$) ($\tau_0^c = 15$ h; $u_{0g} = 0,15$ m·s⁻¹);

Wpływ stałej inhibicji na kształt i położenie gałęzi stanów stacjonarnych bioreaktora hybrydowego, dla pewnego przedziału wartości stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym, przedstawiono na rys. 5.23. Wyniki te zostały otrzymane dla stałych kinetycznych takich jak dla procesu przyswajania glukozy z dodatkowym zastosowaniem członu w równaniu kinetycznym opisującym inhibicyjny wpływ substratu węglowego. Wpływ inhibicji na charakterystykę stacjonarną bioreaktora określono zmieniając wartości stałej inhibicji. Dla procesu przyswajania glukozy, dla którego $K_{in} \rightarrow \infty$, nie zaobserwowano wielokrotności stanów stacjonarnych. Jednakże dla procesów z inhibicją substratem węglowym w pewnych zakresach stężeń substratu c_{Af}^c istnieją wielokrotne stany stacjonarne bioreaktora. Zmniejszenie wartości stałej inhibicji, czyli zwiększeniu inhibitującego wpływu

substratu węglowego, powoduje wystąpienie wielokrotności stanów stacjonarnych w zakresie niższych stężeń c_{Af}^c . Im mniejsza wartość K_{in} tym od mniejszej wartości c_{Af}^c rozpoczyna się zakres stężeń, w którym uzyskiwany jest wyłącznie zerowy stan stacjonarny.

Z porównania gałęzi stanów stacjonarnych $\alpha_2(c_{Af}^c)$, $\beta_2(c_{Af}^c)$, $\gamma_2(c_{Af}^c)$ i $L_b(c_{Af}^c)$ zamieszczonych na rys. 5.23 wynika, że dla dostatecznie małych wartości stężenia substratu węglowego kształt gałęzi stanów stacjonarnych dla procesów inhibitowanych substratem węglowym jest jakościowo taki sam jak dla procesu przyswajania glukozy. Stopniowe zwiększanie c_{Af}^c powoduje początkowo znaczny wzrost stopnia przereagowania substratu węglowego spowodowany zwiększeniem się szybkości procesu przy dostatecznie wysokim stężeniu tlenu w fazie ciekłej, a tym samym w biofilmie. Skutkuje to wzrostem grubości biofilmu (rys. 5.23d). Przy dalszym wzroście stężenia substratu c_{Af}^c dochodzi do spadku uzyskiwanych wartości stopnia przemiany α . Wynika to z niedoboru tlenu w środowisku reakcyjnym.

W przypadku procesów z inhibicją substratem wraz z dalszym wzrostem stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym zaczyna ujawniać się jego inhibicyjny wpływ. Dochodzi do stopniowego spadku stopnia przereagowania substratu węglowego oraz stężenia biomasy. Jednocześnie obserwuje się wzrost grubości biofilmu na ziarnach nośnika. Wewnątrz biofilmu istnieje rozkład stężeń substratu węglowego oraz tlenu wynikający z oporów ruchu masy reagentów. Średnie stężenia substratu węglowego wewnątrz biofilmu są zatem niższe, niż w fazie ciekłej. Pomimo znacznego ograniczenia szybkości procesu mikrobiologicznego w fazie ciekłej spowodowanego wpływem inhibicji substratem węglowym, w biofilmie nadal nie dominuje inhibicyjny wpływ stężenia tego substratu. Tak więc zjawisko inhibicji w fazie ciekłej powoduje zwiększenie szybkości wnikania masy substratów do biofilmu. Tym można tłumaczyć wzrost jego grubości. Zwiększenie c_{Af}^c ponad pewną wartość powoduje spadek grubości biofilmu. Dochodzi wówczas do inhibicji procesu substratem węglowym wewnątrz samego biofilmu. Charakterystyki stacjonarne uzyskiwane dla procesów z inhibicją substratem wykazują dwa maksima lokalne grubości biofilmu. Drugie maksima grubości L_b leżą nieco poniżej wartości c_{Af}^c odpowiadającej punktowi zwrotnemu gałęzi stanów stacjonarnych. W otoczeniu takich

wartości stężenia substratu węglowego c_{Af}^c dochodzi do zmiany liczby stanów stacjonarnych.

Oceniając potencjalne zastosowanie praktyczne bioreaktora do prowadzenia bioprocessów inhibitowanych substratem węglowym na podstawie rys. 5.23 należy pamiętać, że w aerobowej biodegradacji związków takich jak fenol, do bioreaktora dostarcza się fazę ciekłą o stężeniu substratu węglowego z reguły poniżej $0,1 \text{ kg/m}^3$. Z rys. 5.23 wynika, że wówczas uzyskuje się dostatecznie wysokie stopnie przemiany. Wykresy przedstawione na rys. 5.23 wykonano również dla większych stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym ze względów poznawczych.

5.7. Analiza stabilność stanów stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych

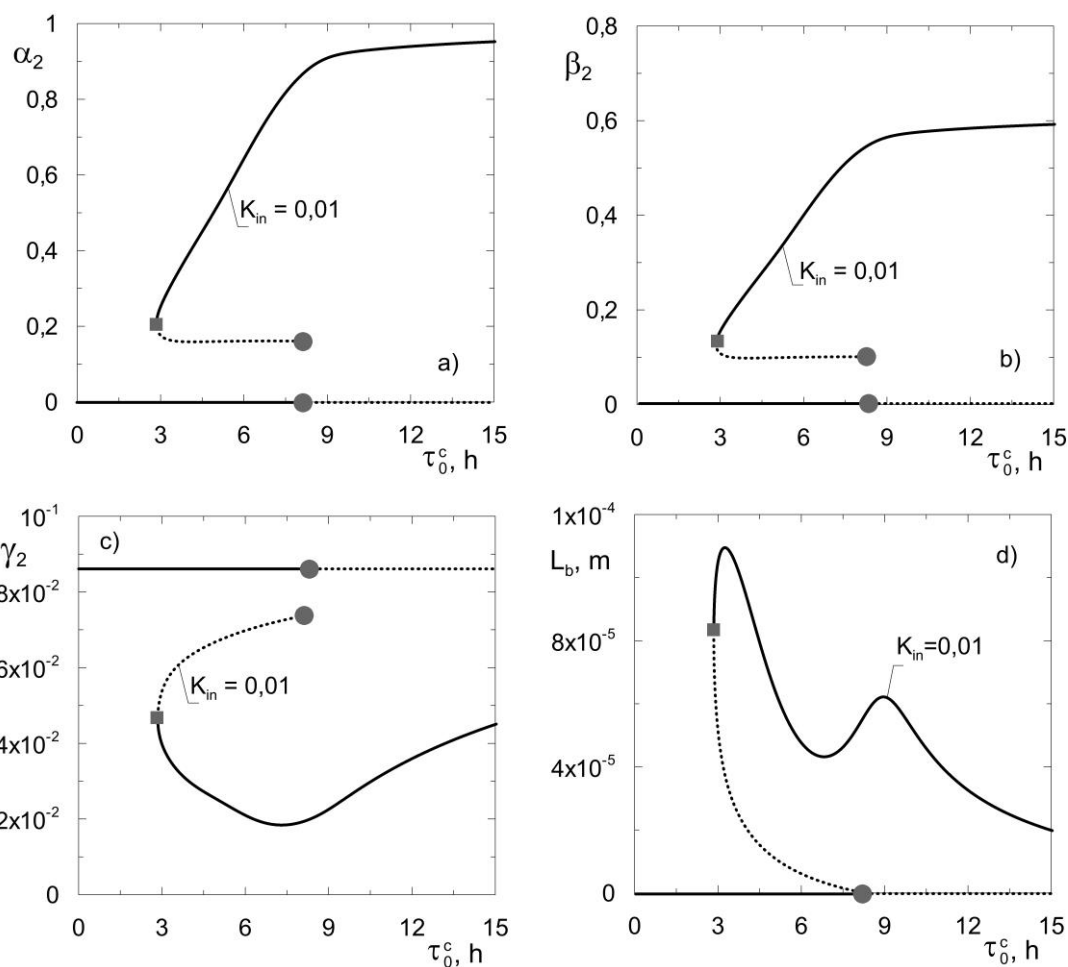
W rozdziale 4 niniejszej rozprawy stwierdzono, że do analizy stabilności stanów stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych można wykorzystać przedstawioną i zweryfikowaną przez Stryjewskiego (2015) metodę opierającą się na dwóch hipotezach opisanych we wcześniejszych rozdziałach. W punkcie 5.7 zostaną przedstawione wyniki reprezentatywne dotyczące stabilności lokalnej stanów stacjonarnych analizowanych bioreaktorów. Na wszystkich rysunkach zamieszczonych w tym punkcie liniami ciągłymi oznaczono fragmenty gałęzi stanów stacjonarnych odpowiadające stanom stabilnym, natomiast liniami przerywanymi - stanom niestabilnym. W trosce o przejrzystość wyników przedstawionych we wcześniejszych podrozdziałach, tj. 5.1- 5.6, nie zamieszczono tam informacji o charakterze stabilności lokalnej stanów stacjonarnych.

Spośród otrzymanych wyników wybrano te, które świadczą o wielokrotności stanów stacjonarnych. Zjawisko zmiany krotności stanów stacjonarnych jest bowiem przesłanką do przeprowadzenia analizy stabilności tych stanów (Seydel, 2010). Stosowanie w praktyce przemysłowej warunków pracy bioreaktorów, w których występują wielokrotne stany stacjonarne jest niekorzystne. Możliwa staje się bowiem nagła zmiana osiąganych wartości stopni przereagowania. Instalacje takie nie mogą funkcjonować bez odpowiedniego układu regulacji automatycznej, a bezpieczne warunki pracy bioreaktora odpowiadają obszarom pojedynczych stabilnych stanów

stacjonarnych. Wielokrotność stanów stacjonarnych została zaobserwowana tylko dla aerobowych procesów mikrobiologicznych z inhibicją substratem węglowym.

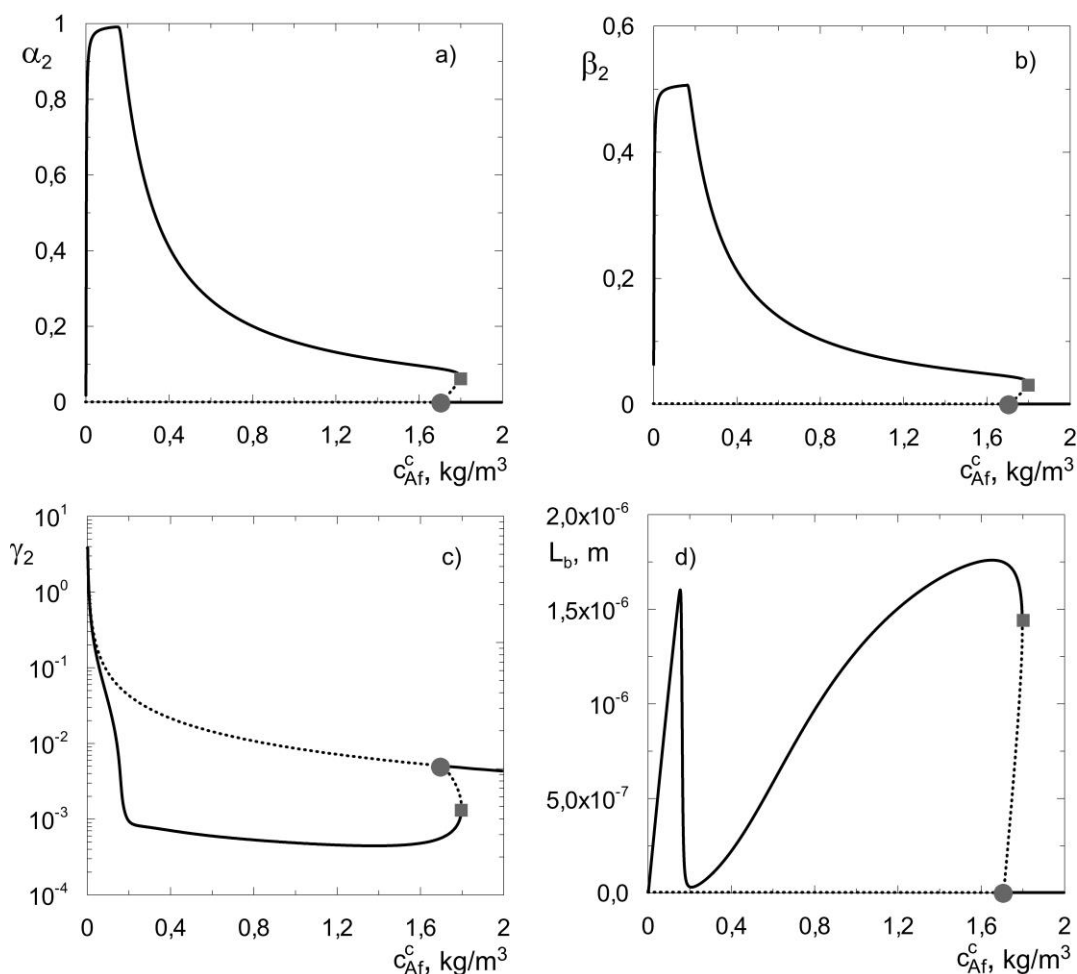
Charakter stabilności liniowej określono dla gałęzi stanów stacjonarnych wybranej z rys. 5.22, dla której wartość stałej inhibicji wynosi $0,01 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Wyniki zamieszczono na rys. 5.24. W zakresie dostatecznie długich czasów przebywania cieczy w aparacie występują stabilne niezerowe stany stacjonarne, dla których obserwuje się wysokie wartości stopnia przereagowania substratu węglowego. Jednakże zmniejszanie czasu przebywania cieczy wpływa na zmianę krotności stanów stacjonarnych. Pojawia się dodatkowy, niezerowy stan niestabilny o niższej wartości stopnia przereagowania substratu węglowego. Ten fragment gałęzi stanów niestabilnych kończy się w punkcie odpowiadającym zerowej grubości biofilmu (rys. 5.24d). Warto podkreślić, że w całym zakresie czasów przebywania cieczy w aparacie możliwy jest również zerowy stan stacjonarny. W stanie tym zarówno stopień przereagowania substratu węglowego, bezwymiarowe stężenie biomasy jak i grubość biofilmu przyjmują zerowe wartości. Natomiast bezwymiarowe stężenie tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej osiąga wartość stężenia równowagowego. Przy wzroście zastosowanego czasu przebywania cieczy w bioreaktorze dochodzi do zmiany stabilności tego stanu zerowego.

Zgodnie z rys. 5.24, hybrydowy bioreaktor fluidyzacyjny wykazuje dla bardzo małych czasów przebywania cieczy tylko jeden stabilny stan stacjonarny, będący stanem zerowym. Zwiększanie τ_0^c oznacza przesunięcie warunków pracy do zakresu tego parametru, w którym występują trzy stany stacjonarne, tj. zerowy stan stabilny, pośredni stan niestabilny oraz górny stabilny stan stacjonarny. Zastosowanie czasu przebywania cieczy, dla którego na rys. 5.24d dochodzi do przecięcia niestabilnego fragmentu gałęzi stanów stacjonarnych z osią odciętych, czyli $L_b = 0$, powoduje zmianę charakteru stabilności stanu zerowego. Dla większych wartości czasu przebywania cieczy, w bioreaktorze występują dwa stany stacjonarne, tj. stabilny górny stan stacjonarny oraz zerowy stan niestabilny.



Rys. 5.24. Charakterystyka stabilności liniowej stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną otrzymana dla wartości stałej inhibicji $K_{in}=0,01 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($c_{Af}^c = 0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $u_{0g} = 0,15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$);

Na rysunku 5.25 przedstawiono charakterystyki stacjonarne bioreaktora hybrydowego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną dla tak szerokiego zakresu stężeń substratu węglowego w strumieniu cieczy zasilającej, aby określić obszar stanów wielokrotnych. Zawarto na nim również informacje dotyczące stabilności poszczególnych stanów stacjonarnych. Do analizy przyjęto proces aerobowej biodegradacji fenolu. Podobnie jak na rys. 5.24, na gałęzi stanów stacjonarnych pojawia się punkt zwrotny, w którym dochodzi do zmiany krotności i stabilności stanów stacjonarnych. Oprócz stabilnego stanu górnego oraz stanu zerowego, istnieje pośredni niestabilny stan stacjonarny. Stany pośrednie, oznaczone na rys. 5.25 linią przerywaną, charakteryzują się niskimi stopniami przereagowania substratu A oraz cieńszymi biofilmami i nie są interesujące z technologicznego punktu widzenia.



Rys. 5.25. Charakterystyka stabilności liniowej stanów stacjonarnych hybrydowego bioreaktora fluidyzacyjnego z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną otrzymana dla procesu biodegradacji fenolu ($\tau_0^c = 15$ h; $u_{0g} = 0,15$ m·s⁻¹);

Gałęzie stanów stacjonarnych, zamieszczone na rys. 5.25, można podzielić na trzy zakresy, tj. obszar podwójnych, potrójnych oraz pojedynczych stanów stacjonarnych. W zakresie niskich stężeń c_{Af}^c występuje górny stabilny stan stacjonarny oraz zerowy stan niestabilny. Zwiększenie c_{Af}^c prowadzi do wystąpienia potrójnych stanów stacjonarnych. Obecny jest dodatkowo pośredni stan niestabilny. Dla bardzo wysokich stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym możliwy do osiągnięcia jest tylko pojedynczy stabilny zerowy stan stacjonarny. Występowanie wielokrotności niezerowych stanów stacjonarnych dla wysokich wartości stężeń fenolu w fazie ciekłej nie jest niebezpieczne z procesowego punktu widzenia, gdyż znacznie wykracza poza zakres stężeń tego substratu jakie stosowane są w praktyce przemysłowej.

Wykazano, że dla zakresu warunków procesowych, w których mogą być prowadzone procesy mikrobiologiczne będące przedmiotem przedłożonej rozprawy należy spodziewać się istnienia pojedynczych niezerowych stabilnych stanów stacjonarnych. W instalacjach przemysłowych może dochodzić do niewielkich wahań zarówno objętościowych natężeń przepływu surowca, jak i stężeń substratu węglowego w strumieniu zasilającym. W takich przypadkach brak punktów zwrotnych na gałęziach stanów stacjonarnych jest okolicznością korzystną.

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Obserwowany rozwój nauk przyrodniczych i technologii w dużej mierze związany jest z wykorzystaniem procesów mikrobiologicznych. Poszukiwane są rozwiązania zarówno technologiczne, jak i konstrukcyjne umożliwiające uzyskanie wysokich stopni przereagowania substratów przy zminimalizowaniu kosztów budowy aparatury oraz eksploatacji danej instalacji. Trendy w rozwoju konstrukcji bioreaktorów skierowane są ku aparatom wykazującym nie tylko znaczne efektywności, ale również większe bezpieczeństwo procesowe, niż standardowo stosowane aparaty. Jednym z takich nowoczesnych rozwiązań są hybrydowe bioreaktory fluidyzacyjne, których właściwości procesowe nie były dotychczas znane. Można wyróżnić trzy różne konstrukcje hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych, tj. aparaty z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną oraz z wewnętrzną cyrkulacją cieczy z dodatkową strefą odgazowania lub bez tej strefy.

Skutecznym i wielokrotnie sprawdzonym sposobem analizy właściwości procesowych obiektów inżynierii i technologii chemicznej jest analiza nieliniowa ich stanów stacjonarnych. Dotyczy to również analizowanych w rozprawie hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Stworzenie modeli matematycznych tych obiektów, zaproponowanie metod numerycznych ich rozwiązania oraz analiza wpływu parametrów ruchowych na ich właściwości stacjonarne jest istotna głównie ze względów poznawczych. Na tej podstawie można następnie dokonać oceny technologicznej i zakresu stosowalności takich aparatów.

W niniejszej rozprawie zostały zaproponowane modele matematyczne trzech typów, wymienionych powyżej hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych, jak również dokonano analizy nieliniowej stanów stacjonarnych możliwych do realizacji w takich aparatach. Utworzone i omówione modele matematyczne opisujące aerobowe procesy mikrobiologiczne w tego typu bioreaktorach nie były, jak dotychczas, przedmiotem badań teoretycznych w innych ośrodkach.

Rozdział drugi przedłożonej rozprawy został poświęcony hydrodynamice hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. Zaproponowano prosty, a jednocześnie

wystarczająco dokładny model hydrodynamiki aparatów zarówno z zewnętrzną jak również z wewnętrzną cyrkulacją cieczy. Prawidłowy opis matematyczny hydrodynamiki bioreaktorów hybrydowych jest niezbędny do przeprowadzenia analizy nieliniowej ich stanów stacjonarnych. Zamieszczono również wyniki badań doświadczalnych pozwalające na dobór odpowiedniej korelacji umożliwiającej analizę właściwości hydrodynamicznych fluidyzującego złoża materiału drobnoziarnistego.

W rozdziale trzecim zaproponowano modele matematyczne aerobowych procesów mikrobiologicznych prowadzonych w hybrydowych bioreaktorach fluidyzacyjnych z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną oraz z cyrkulacją wewnętrzną z zastosowaniem, lub bez, powiększonej strefy odgazowania cieczy. Podczas tworzenia równań opisujących bioprocesy zachodzące w aparatach wzięto pod uwagę dwa graniczne modele hydrodynamiki fazy ciekłej, tj. całkowite jej wymieszanie oraz przepływ tłokowy. W dalszych częściach rozprawy dokonano porównania wpływu założonego charakteru przepływu fazy ciekłej na uzyskiwane stopnie przereagowania substratów.

W modelach matematycznych, będących przedmiotem pracy, założono stosowanie sferycznych ziaren nośnika, istnienie zewnętrznych oporów wnikania masy do biofilmu, oporu dyfuzyjnego w biofilmie oraz przebieg procesu mikrobiologicznego zarówno w biofilmie jak i w fazie ciekłej.

Zgodnie z założeniami zawartymi w rozdziale trzecim, modele matematyczne hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych są uniwersalne ze względu na możliwość zastosowania w nich dowolnej dwusubstratowej kinetyki aerobowego procesu mikrobiologicznego. W niniejszej rozprawie przyjęto dwa dobrze znane modele kinetyczne takich procesów, tj. przyswajanie glukozy przez bakterie *Pseudomonas aeruginosa* oraz biodegradację fenolu z wykorzystaniem bakterii *Pseudomonas putida*, jako szczególne przypadki procesów aerobowych. Używano również pewnych modeli abstrakcyjnych, nie związanych ściśle z konkretnym procesem, w celu dokonania ogólnej analizy wpływu wybranych parametrów na charakter stanów stacjonarnych.

Rozdział czwarty rozprawy poświęcony został metodom analizy nieliniowej stanów stacjonarnych bioreaktorów hybrydowych. Opisane zostały w nim zastosowane algorytmy numeryczne oraz metoda analizy stabilności stanów stacjonarnych.

W rozdziale piątym zaprezentowano wybrane wyniki eksperymentów numerycznych. Analizie poddano: warunki stosowania hybrydowych bioreaktorów

fluidyzacyjnych, wpływ charakteru przepływu cieczy w poszczególnych strefach aparatów, porównanie różnych konstrukcji bioreaktorów hybrydowych, wpływ kinetyki procesu mikrobiologicznego, wpływ stężenia substratu węglowego w strumieniu zasilającym, czasu przebywania cieczy w bioreaktorze, stopnia napowietrzenia fazy ciekłej, średnicy ziaren nośnika oraz wysokości złoża materiału drobnoziarnistego w warunkach minimum fluidyzacji na kształt i położenie gałęzi stanów stacjonarnych badanych bioreaktorów.

Głównym celem programu badawczego rozprawy było właśnie poznanie charakterystyk stacjonarnych hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych. W związku z brakiem wcześniejszych opracowań na ten temat, przeważająca większość wniosków ma charakter poznawczy. Jednakże na etapie projektowania takich aparatów i procesów można wykorzystać utworzone modele matematyczne i charakterystyki stacjonarne w celu określenia zdolności przerobowej danego, wybranego aparatu oraz bezpiecznych warunków jego pracy.

Dość złożona budowa hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych skutkuje potrzebą poznania hydrodynamiki ich pracy dla realizacji aerobowych procesów mikrobiologicznych. Prawidłowe warunki pracy bioreaktora hybrydowego, tj. brak cyrkulacji pęcherzy powietrza oraz niezaburzona fluidyzacja bioziaren, są powodem do określenia zakresów możliwych do stosowania objętościowych natężeń przepływu mediów, zwłaszcza powietrza.

Wykazano, że analizowane aparaty hybrydowe cechują się zwiększeniem bezpieczeństwa procesowego. Jest to spowodowane brakiem występowania zjawiska wymycia biomasy z bioreaktora. Jednocześnie aparaty hybrydowe umożliwiają uzyskiwanie większych lub porównywalnych stopni przemiany substratu w stosunku do klasycznych barbotażowych bioreaktorów zbiornikowych (rys. 5.6 - 5.9). Spośród trzech typów hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych, aparat z zewnętrzną rurą cyrkulacyjną umożliwia osiągnięcie najwyższych stopni przereagowania substratu węglowego ze względu na możliwość lepszego natlenienia środowiska reakcyjnego (rys. 5.11). Zatem najbardziej uzasadnione staje się stosowanie właśnie takich aparatów.

Dokonano oceny struktury strumienia cieczy w poszczególnych strefach aparatu na uzyskiwane stopnie przemiany substratu węglowego. W tym celu przyjęto dwa

skrajne modele, tj. idealne wymieszanie we wszystkich strefach aparatu oraz przepływ tłokowy w strefie barbotażu i opadania cieczy. Na rys. 5.3 i 5.4 porównano charakterystyki stacjonarne bioreaktorów uzyskane dla tych skrajnych modeli. Wykazano brak znaczących różnic pomiędzy charakterystykami stacjonarnymi bioreaktorów hybrydowych z przepływem tłokowym i całkowitym wymieszaniem cieczy w strefie barbotażu „2” i opadania cieczy „3”. Wynika to z pomijalnie małych spadków stężeń substratu podczas jednokrotnego przepływu fazy ciekłej przez daną strefę oraz stosunkowo krótkiego czasu przebywania cieczy w poszczególnych strefach.

Na podstawie wykonanych symulacji numerycznych wyznaczono zakresy czasów przebywania cieczy, dla których uzyskuje się wysokie stopnie przereagowania substratu węglowego (rys. 5.14). Hybrydowe bioreaktory fluidyzacyjne umożliwiają osiągnięcie zadawalających stopni przemiany już dla bardzo krótkich czasów przebywania cieczy, nawet poniżej 8 h.

Stężenie substratu węglowego c_{Af}^c w strumieniu zasilającym jest parametrem, który może ulegać zmianom w czasie pracy rzeczywistej instalacji przemysłowej. Z tego powodu na rys. 5.15 przedstawiono wpływ c_{Af}^c na charakterystykę stacjonarną bioreaktora oraz grubość biofilmu. Wykazano, że dla stężeń substratu węglowego spotykanych w praktyce, hybrydowe bioreaktory fluidyzacyjne zapewniają osiągnięcie wysokich stopni przemiany.

W rozprawie udowodniono, że duże znaczenie dla efektywnej pracy hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych ma również charakterystyka i ilość materiału drobnoziarnistego, będącego nośnikiem do immobilizacji biofilmu. Obecność złoża fluidalnego nie tylko zwiększa bezpieczeństwo procesowe, ale również powoduje wzrost wydajności bioreaktora. Okazuje się, że zmiana średnicy nośnika nie ma większego wpływu na charakterystykę procesową bioreaktora. Zatem użycie drobnych ziaren w celu zwiększenia ich powierzchni właściwej nie będzie dobrym rozwiązaniem. Mniejszym ziarnom odpowiadają mniejsze prędkości unoszenia, a to powoduje ich gromadzenie się pod górnym dnem sitowym strefy fluidyzacji.

Innym sposobem zwiększenia powierzchni dostępnej do immobilizacji mikroorganizmów jest zwiększenie udziału ciała stałego w bioreaktorze. Wykazano, że

wpływ obecności ciała stałego w złożu fluidalnym na uzyskiwane stopnie przemiany substratu węglowego jest silnie zróżnicowany w zależności od ilości tego ciała stałego. Jeżeli w złożu znajduje się niewielka ilość bioziaren, to wówczas zwiększenie ich liczby powoduje silny wzrost stopnia przemiany substratu węglowego. Od pewnego udziału ciała stałego począwszy, dalsze jego zwiększanie nie powoduje już poprawy efektywności pracy bioreaktora (rys. 5.18). Tłumaczy to się wyczerpaniem obydwu substratów.

Ocenie poddano również wpływ stałej szybkości zrywania biofilmu na zdolność przerobową bioreaktora. Wartość tego współczynnika jest trudna do wyznaczenia, gdyż zależy od wielu czynników, tj. rodzaju i gatunku mikroorganizmów, morfologii biofilmu oraz warunków hydrodynamicznych w bioreaktorze. W doniesieniach literaturowych cytowane są bardzo zróżnicowane wartości tego współczynnika. Biorąc to pod uwagę, przyjęto dwie wartości tego parametru kinetycznego, różniące się o 50% i wyznaczono dla nich gałęzie stanów stacjonarnych bioreaktora. Wykazano (rys. 5.19), że nawet tak duża zmiana stałej zrywania biofilmu nie ma większego wpływu na uzyskiwane stopnie przereagowania. Jednak jej wartość silnie wpływa na grubość biofilmu.

Wiele aerobowych procesów mikrobiologicznych wykazuje inhibicję substratami, zwłaszcza substratem węglowym. Charakterystyki stacjonarne otrzymane dla takich procesów znacznie różnią się od uzyskanych dla procesów bez inhibicji. Z tego powodu w rozprawie dokonano oceny wpływu postaci równań kinetycznych oraz wartości ich parametrów na właściwości procesowe bioreaktora hybrydowego. Modele kinetyczne zawierają bowiem w sobie informacje o ewentualnym inhibitującym wpływie substratów i ich stechiometrycznym zapotrzebowaniu.

Oceny takiej dokonano, biorąc za punkt odniesienia właściwości stacjonarne bioreaktora, w którym przebiega dwusubstratowy proces aerobowy bez inhibicji, tj. typu Monoda-Monoda. W charakterze przykładu przyjęto biodegradację glukozy. Następnie dokonano modyfikacji równania kinetycznego do postaci Haldanea-Monoda. W ten sposób, zmieniając stałą inhibicji można określić wpływ hamowania wzrostu biomasy powodowany substratem węglowym. Przykładem procesowym jest biodegradacja fenolu.

Wykazano, że dla procesów z inhibicją pojawiają się wielokrotne stany stacjonarne (rys. 5.22, 5.23).

Inhibicja substratem węglowym powoduje interesujące zjawisko występowania dwóch maksimów lokalnych grubości biofilmu (rys. 5.22d, 5.23d, 5.24d, 5.25d). Zjawisko to tłumaczy się wzajemnym oddziaływaniem inhibitującego wpływu substratu bądź to w fazie ciekłej, bądź w biofilmie - zależnie od warunków pracy bioreaktora.

Ilościowo oceniono również wpływ współczynnika wydajności tlenu względem substratu węglowego, tj. w_{TA} . Jest on jednym z istotnych parametrów modeli kinetycznych procesów mikrobiologicznych. Wykazano, że wartość tego parametru decyduje o doborze warunków procesowych aparatu takich jak współczynniki recyrkulacji cieczy (rys. 5.1, 5.2), czy intensywność napowietrzania. Wpływa w ten sposób na geometrię aparatu i dobór ziaren nośnika.

Ostatni z przedstawionych tu wniosków dotyczy określenia charakteru stabilności stanów stacjonarnych. Zastosowano w tym celu analizę stabilności liniowej omówioną w rozdziale 4. Z analizy tej wynikają dwa ważne wnioski o znaczeniu poznawczym i praktycznym. Omówiono je poniżej.

1) W przypadku procesów mikrobiologicznych przebiegających bez inhibicji substratem, wszystkie niezerowe stany stacjonarne są jednokrotnymi stanami stabilnymi.

2) Dla procesów inhibitowanych substratem węglowym wykryto zjawisko wielokrotności stanów stacjonarnych. Pojawia się ono zarówno w pewnym przedziale średniego czasu przebywania cieczy (rys. 5.24), jak i w pewnym zakresie stężeń substratu węglowego (rys. 5.25). W tym drugim przypadku występuje jednak dla dużych stężeń substratu c_{Af}^c , znacznie przekraczających stężenia stosowane w praktyce przemysłowej. Nie jest zatem źródłem ewentualnego niebezpieczeństwa procesowego.

Z analizy stabilności stanów stacjonarnych wynika, że w przypadku występowania stanów wielokrotnych, stanami stabilnymi są niezerowe stany górne. Z procesowego punktu widzenia jest to okoliczność korzystna.

LITERATURA

- Al-Qodah Z., 2000, *Antibiotics production in a fluidized bed reactor utilizing a transverse magnetic field*, Bioprocess Eng., 22, 299-308.
- Andrews G. F., 1982, *Fluidized-bed fermenters: a steady state analysis*, Biotechn. Bioeng., 24, 2013-2030.
- Andrews J.F., 1968, *A mathematical model for the continuous culture of micro-organisms utilizing inhibitory substrates*, Biotechn. Bioeng., 10, 707-723.
- Andrews G. F., Przechdzicki J., 1986, *Design of fluidized-bed fermentators*, Biotechn. Bioeng., 28, 802-810.
- Andrews G., Trapasso R., 1985, *The optimal design of fluidized bed bioreactors*, J. Wat. Pollut. Control Fed., 57, 143-150.
- Assadi M.M., Jahangiri M.R., 2001, *Textile wastewater treatment by Aspergillus niger*, Desalination, 141, 1-6.
- Bakker W.A.M., Kers P., Beeftink H.H., Tramper J., de Gooijer C.D., 1996, *Nitrite conversion by immobilized Nitrobacter agilis cells in an air-lift loop bioreactor cascade: effects of combined substrate and product inhibition*, J. Ferment. Bioeng., 81(5), 390-393.
- Bales V., Antosova M., 1999, *Mathematical and experimental modeling of phenol degradation in air-lift bioreactors*, Environ. Eng. Policy, 1, 209-216.
- Beyenal H., Chen S. N., Lewandowski Z., 2003, *The double substrate growth kinetics of Pseudomonas aeruginosa*, Enzym. Microb. Technol., 32, 92-98.
- Beyenal H., Seker S., Tanyolac A., 1997, *Diffusion coefficients of phenol and oxygen in a biofilm of pseudomonas putida*, AIChE J., 43, 243-250.
- Blakebrough N., Shephert P.G., Nimmons I., 1967, *Equipment for hydrocarbon fermentations*, Biotechn. Bioeng., 9, 77-89.
- Bodalo A., Gomez J. L., Gomez E., Bastida J., Maximo M. F., 1995, *Fluidized bed reactors operating with immobilized enzyme systems: design model and its experimental verification*, Enzyme Microb. Technol., 17, 915-922.
- Bohlmann U., Bohnet M., 2001, *Improvement of process stability of microbiological quinoline degradation in a three-phase fluidized bed reactor*, Eng. Life Sci., 1, 91-96.

- Boroń D., 2016, *Badania doświadczalne hydrodynamiki dwufazowych aparatów fluidyzacyjnych i bioreaktorów hybrydowych*, Prace własne Katedry Inżynierii Chemicznej i Procesowej PK, Kraków.
- Campos J. C., Boges R. M. H., Oliviera Filho A. M., Nobrega R., Sant' Anna Jr G. L., 2002, *Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes*, Water Res., 36, 95-104.
- Chambless J. D., Stewart P. S., 2007, *A three-dimensional computer model analysis of three hypothetical biofilm detachment mechanisms*, Biotechn. Bioeng., 97, 1573-1584.
- Chang H. T., Rittmann B. E., 1987, *Mathematical modeling of biofilm on activated carbon*, Environ. Sci. Technol., 21, 273-280.
- Chen X., Zheng P., Cai J., Qaisar M., 2010, *Bed expansion behavior and sensitivity analysis for super- high- rate anaerobic bioreactor*, J Zhejiang Univ Sci B., 11(2), 79-86.
- Chisti Y., Wenge F., Moo- Young M., 1995, *Relationship between riser and downcomer gas hold-up in internal-loop airlift reactors without gas- liquid separators*, Chem. Eng. Journal, 57, B7- B13.
- Choi J. W., Min J., Lee W. H., Lee S. B., 1999, *Mathematical model for a three-phase fluidized bed biofilm reactor in wastewater treatment*, Biotechn. Bioprocess Eng., 4, 51-58.
- Deckwer W. D., Becker F. U., Ledakowicz S., Wagner-Dobler I., 2004, *Microbial removal of ionic mercury in a three-phase fluidized bed reactor*, Environ. Sci. Technol., 38, 1858-1865.
- Denac M., Dunn I. J., 1988, *Packed- and fluidized-bed biofilm reactor performance for anaerobic wastewater treatment*, Biotechn. Bioeng., 32, 159-173.
- Denac M., Uzman S., Tanaka H., Dunn I. J., 1983, *Modeling of experiments on biofilm penetration effects in a fluidized bed nitrification reactor*, Biotechn. Bioeng., 25, 1841-1861.
- Dunn I.J., Heinzle E., Ingham J., Prenosil J.E., 2000, *Biological reaction engineering*, Wiley, Weinheim.
- Dunn I. J., Tanaka H., Uzman S., Denac M., 1983, *Biofilm fluidized-bed reactors and their application to waste water nitrification*, Ann. N.Y. Acad. Sci., 413, 168-183.

- Dziubiński M., Prywer J., 2009, *Mechanika płynów dwufazowych*, Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, Warszawa.
- Ergun S., 1952, *Fluid flow through packed columns*, Chem. Eng. Prog., 48, 89-94.
- Eswari A., Rajendran L., 2012, *Approximate analytical solution of the concentration of phenol and oxygen and rate of phenol degradation in fluidized bed bioreactor*, Biochem. Eng. J., 68, 42-53.
- Fan L. S., Fujie K., Long T. R., Tang W. T., 1987, *Characteristics of draft tube gas-liquid-solid fluidized-bed bioreactor with immobilized living cells for phenol degradation*, Biotechn. Bioeng., 30, 498-504.
- Fan L.T., Schmits J.A., Miller E.N., 1963, *Dynamics of liquid- solid fluidized bed expansion*, AIChE Journal, 9(2), 149- 153.
- Ferrer P., Sola C., 1992, *Lipase production by immobilized Candida rugosa cells*, Appl. Microbiol. Biotechn., 37, 737-741.
- Finlayson B.A., 1972, *The method of weighted residuals and variational principles*, Academic Press, New York.
- Gadani V., Villon P., Manem J., Rittmann B., 1993, *A new method to solve a non-steady-state multispecies biofilm model*, Bull. Math. Biol., 55, 1039-1061.
- Galli R., 1987, *Biodegradation of dichloromethane in waste water using a fluidized bed bioreactor*, Appl. Microbiol. Biotechn., 27, 206-213.
- Garrido J.M., van Benthum W.A.J., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J., 1997, *Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor*, Biotechn. Bioeng, 53, 168-178.
- Gavrilescu M., Roman R.V., 1996, *Application of an airlift bioreactor to the nystatin biosynthesis*, Acta Biotechnol., 16(4), 303-314.
- Gjaltema A., Tijhuis L., van Loosdrecht M.C.M, Heijnen J.J., 1995, *Detachment of biomass from suspended nongrowing spherical biofilms in airlift reactors*, Biotechnol. Bioeng., 46, 258-269.
- Godia F., Sola C., 1995, *Fluidized-bed bioreactors*, Biotechn. Prog., 11, 479-497.
- Gorris L. G. M., van Deursen J. M. A., van der Drift C., Vogels G. D., 1989, *Biofilm development in laboratory methanogenic fluidized bed reactors*, Biotechn. Bioeng., 33, 687-693.

- Grzywacz R., 2012, *Właściwości stacjonarne bioreaktorów barbotażowych typu airlift*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- Grzywacz R., 2013, *Airlift Bioreactor*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- Guo Y.X., Rathor M.N., Ti H.C., 1997, *Hydrodynamics and mass transfer studies in a novel external-loop airlift reactor*, Chem. Eng. Journal, 67, 205-214.
- Hancher C. W., Perona J. J., 1982, *Kinetic model for a fluidized bed bioreactor for denitrification of wastewaters*, Biotechn. Bioeng. Symp., 12, 317-326.
- Heijnen J.J., Hols J., van der Lans R.G.J.M., van Leeuwen H.L.J.M., Mulder A., Welevrede R., 1997, *A simple hydrodynamic model for the liquid circulation velocity in a full scale two and three-phase internal airlift reactor operating in the gas recirculating regime*, Chem. Eng. Sci., 52, 2527- 2540.
- Heltzer H.J., 2000, *Particle stress in bioreactors*, Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 67, 35-82.
- Hirata A., Noguchi M., Takeuchi N., Tsuneda S., 1998, *Kinetics of biological treatment of phenolic wastewater in three-phase fluidized bed containing biofilm and suspended sludge*, Wat. Sci. Tech., 38, 205-212.
- Huang Y. L., Shu C. H., Yang S. T., 1997, *Kinetics and modeling of GM-CSF production by recombinant yeast in a three-phase fluidized bed bioreactor*, Biotechn. Bioeng., 53, 470-477.
- Iooss G., Joseph D.D., 1997, *Elementary stability and bifurcation theory*, Springer, Berlin Heidelberg.
- Jia X., Wen J., Jiang Y., Liu X., Feng W., 2006, *Modeling of batch phenol biodegradation in internal loop airlift bioreactor with gas recirculation by Candidia tropicalis*, Chem. Eng. Sci., 61, 3463-3475.
- Jin B., Yan X.Q., Yu Q., van Leeuwen, 2002, *A comprehensive pilot plant system for fungal biomass protein production and wastewater reclamation*, Adv. in Environ. Research, 6, 179-189.
- Kafarow W.W., Winarow A.J., Gordiejew L.S., 1983, *Modelowanie reaktorów biochemicznych*, Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, Warszawa.
- Kawai T., Uzumaki T., Kawase Y., 1996, *Simulation of airlift bioreactors: steady-state performance of continuous culture processes*, Comp. Chem. Eng., 20, 1089-1099.

- Kaufman E. N., Cooper S. P., Budner M. K., Richardson G. R., 1996, *Continuous and simultaneous fermentation and recovery of lactic acid in a biparticle fluidized-bed bioreactor*, Appl. Biochem. Biotechn., 57/58, 503-515.
- Kim J. H., Oh D. K., Park S. K., Park Y. H., Wallis D. A., 1986, *Production of penicillin in a fluidized bed bioreactor using a carrier-supported mycelial growth*, Biotechn. Bioeng., 28, 1838-1844.
- Kim S.W., Kang S.W., Lee J.S., 1997, *Cellulase and xylanase production by Aspergillus niger KKS in various bioreactors*, Bioresour. Technol., 59, 63-67.
- Kmieć A., 1980, *Ekspansja złoża oraz wymiana ciepła i masy w układach fluidalnych*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Koch R., Noworyta A., 1992, *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Kommedal R., Bakke R., 2003, *Modeling pseudomonas aeruginosa biofilm detachment*, HiT Working Paper no. 3/2003, Telemark University College, Porsgrunn.
- Kuyukina M. S., Ivshina I. B., Serebrennikova M. K., Krivorutchko A. B., Podorozho E. A., Ivanov R. V., Lozinsky V. I., 2009, *Petroleum-contaminated water treatment in a fluidized-bed bioreactor with immobilized Rhodococcus cells*, Int. Biodeterior. Biodegrad., 63, 427-432.
- Lakshmi L.P., Setty Y.P., 2008, *Liquid-solid mass transfer in a two phase fluidized bed bioreactor*, Chem. Eng. Journal, 135, 135-140.
- Leva M., 1959, *Fluidization*, Mc Graw-Hill, Nowy Jork.
- Livinston A. G., 1991, *Biodegradation of 3,4-dichloroaniline in a fluidized bed bioreactor and a steady-state biofilm kinetic model*, Biotechn. Bioeng., 38, 260-272.
- Loh K-C., Liu J., 2001, *External loop inversed fluidized bed airlift bioreactor (EIFBAB) for treating high strength phenolic wastewater*, Chem. Eng. Sci., 56, 6171-6176.
- Lu W.J., Hwang S.J., Chang C.M., 1995, *Liquid velocity and gas holdup in three-phase internal loop airlift reactors with low-density particle*, Chem. Eng. Sci., 50, 1301-1310.

- Malfait J.L., Wilcox D.J., Mercer D.G., Barker L.D., 1981, *Cultivation of a filamentous mold in a glass pilot scale airlift fermentor*, Biotechn. Bioeng., 23, 863-877.
- Merchuk J.C., 2003, *Airlift bioreactors: review of recent advances*, Can. Journ. Chem. Eng., 81, 324-337.
- Merchuk J.C., Berzin I., 1995, *Distribution of energy dissipation in airlift reactors*, Chem. Eng. Sci., 50 (14), 2225-2233.
- Merchuk J.C., Gluz M., Mukmenev I., 2000, *Comparison of photobioreactors for cultivation of the red microalga Porphyridium sp.*, J Chem. Technol. Biotechnol., 75, 1119-1126.
- Miura H., Takahashi T., Ichikawa J., Kawase Y., 2001, *Bed expansion in liquid- solid two-phase fluidized beds with Newtonian and non- Newtonian fluids over the wide range of Reynolds numbers*, Powder Techno., 117 (3), 239-246.
- Miyahara T., Kowate O., 1993, *Hydrodynamics of solid-suspended bubble column with draught tube containing low density particles*, Chem. Eng. Sci., 48, 127-133.
- Moresi M., 1981, *Optimal design of airlift fermenters*, Biotechn. Bioeng., 23, 2537-2560.
- Mowla D., Ahmadi M., 2007, *Theoretical and experimental investigation of biodegradation of hydrocarbon polluted water in a three phase fluidized-bed bioreactor with PVC biofilm support*, Biochem. Eng. J., 36, 147-156.
- Monod J., 1942, *Researches sur la croissance des cultures bacteriennes*, Herman et Cie, Paryż.
- Mulder A., van de Graaf A. A., Robertson L. A., Kuenen J. G., 1995, *Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor*, FEMS Microbiol. Ecol., 16, 177-184.
- Nicolella C., Chiarle S., Di Felice R., Rovatti M., 1997, *Mechanisms of biofilm detachment in fluidized bed reactors*, Wat. Sci. Technol., 36, 229-235
- Nicolella C., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J., 1998, *Mass transfer and reaction in a biofilm airlift suspension reactor*, Chem. Eng. Sci., 53, 2743-2753.
- Olivieri G., Marzocchella A., Salatino P., 2010, *A novel three-phase airlift reactor without circulation of solids*, Can. Journ. Chem. Eng., 88, 574-578.

- Olivieri G., Russo M. E., Marzocchella A., Salatino P., 2011, *Modeling of an aerobic biofilm reactor with double-limiting substrate kinetics: bifurcational and dynamical analysis*, Biotechn. Prog., 27, 1599-1613.
- Onysko K. A., Robinson C. W., Budman H. M., 2002, *Improved modelling of the unsteady-state behaviour of an immobilized-cell, fluidized-bed bioreactor for phenol biodegradation*, Can. J. Chem. Eng., 80, 239-252.
- Park Y., Davis M. E., Wallis D. A., 1984, *Analysis of a continuous, aerobic, fixed-film bioreactor. I. Steady-state behavior*, Biotechn. Bioeng., 26, 457-467.
- Poggi-Varaldo H. M., Barcenas-Torres J. D., Moreno-Medina C. U., Garcia-Mena J., Garibay-Orijel C., Rios-Leal E., Rinderknecht-Seijas N., 2012, *Influence of discontinuing feeding degradable cosubstrate on the performance of a fluidized bed bioreactor treating a mixture of trichlorophenol and phenol*, J. Env. Manag., 113, 527-537.
- Portumarthi R., Mugeraya G., Jetty A., 2008, *Biological treatment of toxic petroleum spent caustic in fluidized bed bioreactor using immobilized cells of thiobacillus RAI01*, Appl. Biochem. Biotechn., 151, 532-546.
- Qiu L., Chen W., Zhong L., Wu W., Wu S., Chen J., Zhang F., Zhong W., 2014, *Formaldehyde biodegradation by immobilized Methylobacterium sp. XJLW*, Bioprocess Biosyst. Eng., 37, 1377-1384.
- Razumow I.M., 1975, *Fluidyzacja i transport pneumatyczny materiałów sypkich*, Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, Warszawa.
- Rheinbolt W.C., Burkardt J.V., 1983, *A locally parameterized continuation process*, ACM Trans. Math. Soft, 9, 216-235.
- Rittmann B. E., 1982, *Comparative performance of biofilm reactor types*, Biotechn. Bioeng., 24, 1341-1370.
- Russo M. E., Maffettone P. L., Marzocchella A., Salatino P., 2008, *Bifurcational and dynamical analysis of a continuous biofilm reactor*, J. Biotechn., 135, 295-303.
- Ryhiner G., Petrozzi S., Dunn I. J., 1988, *Operation of a three-phase biofilm fluidized sand bed reactor for aerobic wastewater treatment*, Biotechn. Bioeng., 32, 677-688.
- Saravanane R., Murthy D. V. S., Krishnaiah K., 2001, *Bioaugmentation and treatment of cephalixin drug-based pharmaceutical effluent in an upflow anaerobic fluidized bed system*, Biores. Technol., 76, 279-281.

- Scheible O. K., Grey G. M., 1988, *Treatment of municipal wastewaters by the fluidized bed bioreactor process*, US EPA, Cincinnati.
- Schugerl K., Bellgard K. H., 2000, *Bioreaction Engineering*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Scott Ch. D., Davison B. H., Scott T. C., Woodward J., Dees C., Rothrock D. S., 1994, *An advanced bioprocessing concept for the conversion of waste paper to ethanol*, Appl. Biochem. Biotechnol., 45/46, 641-653.
- Scott Ch. D., Hancher Ch. W., 1976, *Use of a tapered fluidized bed as a continuous bioreactor*, Biotechn. Bioeng., 18, 1393-1403.
- Shieh W. K., 1980, *Suggested kinetic model for the fluidized-bed biofilm reactor*, Biotechn. Bioeng., 22, 667-676.
- Seker S., Beyenal H., Salih B., Tanyolac A., 1997, *Multi-substrate growth kinetics of Pseudomonas putida for phenol removal*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 47, 610-614.
- Seydel R., 2010, *Practical bifurcation and stability analysis*, Springer, New York London.
- Skoneczny S., 2013, *Nieliniowa charakterystyka stacjonarna bioreaktorów przepływowych z unieruchomionym biofilmem*, Praca doktorska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.
- Skoneczny S., Stryjewski W., Bizon K., Tabiś B., 2017, *Three-phase fluidized-bed bioreactor modeling and simulation*, Biochem. Eng. Journal, 121, 118-130.
- Somlev V., Tishkov S., 1992, *Application of fluidized carrier to bacterial sulphate-reduction in industrial wastewater purification*, Biotechn. Tech., 6, 91-96.
- Sreekrishnan T. R., Ramachandran K. B., Ghosh P., 1991, *Effect of operating variables on biofilm formation and performance of an anaerobic fluidized-bed bioreactor*, Biotechn. Bioeng., 37, 557-566.
- Stewart P.S., 1993, *A model of biofilm detachment*, Biotechnol. Bioeng., 41, 111-117.
- Stryjewski W., 2015, *Modelowanie i analiza procesowa bioreaktorów fluidyzacyjnych*, Praca doktorska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.
- Stryjewski W., Tabiś B., Boroń D., 2015, *Dynamic behaviour of stirred tank bioreactors based on structured and unstructured kinetic models. A comparative study*, Chem. Eng. Res. Des., 104, 541-550.

- Tabiś B., 2000, *Zasady inżynierii reaktorów chemicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Tabiś B., 2005, *Wpływ rozkładu gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie na stacjonarne cechy bioreaktora fluidyzacyjnego*, Chem. Proc. Eng., 26, 325-338.
- Tabiś B., Boroń D., 2015, *Warunki stosowania hybrydowych bioreaktorów fluidyzacyjnych*, Inż. Ap. Chem., 54(5), 283-285.
- Tabiś B., Gawdzik A., 1989, *Modelowanie i projektowanie reaktorów heterogenicznych*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- Tabiś B., Georgiou A., 2003. Method for determination of the steady states of a three-phase fluidized bed bioreactor. Inż. Chem. Proc., 24, 551-566.
- Tabiś B., Grzywacz R., 2011, *Numerical and technological properties of bubble column bioreactors for aerobic processes*, Comput. Chem. Eng., 35, 212-219.
- Tabiś B., Kupiec K., 2003, *Hydrodynamika trójfazowego bioreaktora airlift dla ziarna stałego o małej gęstości*, Inż. Chem. Proc., 24, 217-233.
- Tabiś B., Skoneczny S., 2012, *Ocena obecności i zrywania biofilmu w bioreaktorze zbiornikowym na jego zdolność biodegradacji toksycznego związku węglowego*, Inż. Apar. Chem., 51(2), 26-27.
- Tabiś B., Siudzińska R., 2005, *Ocena rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie immobilizowanym na materiale drobnoziarnistym*, Przem. Chem., 84(4), 250-253.
- Tabiś B., Stryjewski W., 2013, *Mathematical modelling and stationary characteristics of a two-phase fluidized-bed bioreactor with external aeration*, Chem. Proc. Eng., 34(4), 435-448.
- Tang W. T., Fan L. S., 1987, *Steady state phenol degradation in a draft-tube, gas-liquid-solid fluidized bed bioreactor*, AIChE J., 33, 239-249.
- Tang W. T., Wisecarver K., Fan L. S., 1987, *Dynamics of a draft tube gas-liquid-solid fluidized bed bioreactor for phenol degradation*, Chem. Eng. Sci., 42, 2123-2134.
- Tanyolac A., Beyenal H., 1996, *Predicting average biofilm density of a fully active spherical bioparticle*, J. Biotechn., 52, 39-49.
- Tripathy A., Sahu A.K., Biswal S.K., Mishra B.K., 2013, *A model for expansion ratio in liquid-solid fluidized beds*, Particuology, 11, 789-792.

- Truck H. U., Chmiel H., Hammes W. P., Trosch W., 1990, *Effects of oxygen supply on the production of nikkomycin with immobilized cells of Streptomyces tendae*, Appl. Microbiol. Biotechn., 34, 1-4.
- Tsuneda S., Auresenia J., Inoue Y., Hashimoto Y., Hirata A., 2002, *Kinetic model for dynamic response of three-phase fluidized bed biofilm reactor for wastewater treatment*, Biochem. Eng. J., 10, 31-37.
- Viggiani A., Olivieri G., Siani L., Di Donato A., Marzocchella A., Salatino P., Barbieri P., Galli E., 2006, *An airlift biofilm reactor for biodegradation of phenol by Pseudomonas stutzeri OX1*, J. Biotechn., 123, 464-477.
- Vinod A. V., Reddy G. V., 2005, *Simulation of biodegradation process of phenolic wastewater at higher concentrations in a fluidized-bed bioreactor*, Biochem. Eng. J., 24, 1-10.
- Vinod A. V., Reddy G. V., 2006, *Mass transfer correlation for phenol biodegradation in a fluidized bed bioreactor*, J. Hazard. Mater., 136, 727-734.
- Visnowsky G., Claus J.D., Merchuk J.C., 2003, *Cultivation of insect cells in airlift bioreactors: influence of reactor configuration and superficial gas velocity*, Latin Americal Applied Research, 33, 207-211.
- Webster T. S., Condee Ch., Hatzinger P. B., 2013, *Ex situ treatment of N-nitrosodimethyloamine (NDMA) in groundwater using a fluidized bed reactor*, Wat. Res., 47, 811-820.
- Westlake R., 1986, *Large-scale continuous production of single cell protein*, Chem. Ing. Tech., 58, 934-937.
- Wisecarver K. D., Fan L. S., 1989, *Biological phenol degradation in a gas-liquid-solid fluidized bed reactor*, Biotechn. Bioeng., 33, 1029-1038.
- Worden R. M., Donaldson T. L., 1987, *Dynamics of a biological fixed film for phenol degradation in a fluidized-bed bioreactor*, Biotechn. Bioeng., 30, 398-412.
- Yen H-W., Liu Y.X., 2014, *Application of airlift bioreactor for the cultivation of aerobic oleaginous yeast Rhodotorula glutinis with different aeration rates*, J of Bioscience Bioeng, 118 (2), 195-198.
- Yuan Q., Xu H., Hu Z., 1999, *Two-phase culture for enhanced alkaloid synthesis and release in a new airlift reactor by Catharanthus roseus*, Biotechnol. Tech. 13, 107-109.
- Znad H., Bales V., Markos J., Kawase Y., 2004, *Modeling and simulation of airlift bioreactors*, Biochem. Eng. J. , 21, 73-81.

SUMMARY

This thesis focuses on modelling and nonlinear steady-state analysis of hybrid fluidized-bed bioreactors. The idea behind such devices is to combine air-lift bioreactors with fluidized-bed apparatuses. It enables the improvement of conditions of an aerobic microbiological process by combining the advantages of both mentioned constructions. Mathematical models of three types of such hybrid bioreactors were formulated, i.e. with external liquid circulation and with internal liquid circulation without or with an enlarged degassing zone of the liquid phase. Calculations were also realized to determine the steady states of the analyzed bioreactors with regard to selected process parameters. Analysis of steady-state branches and the determination of local stability of these states made it possible to evaluate the operating conditions of the bioreactors analyzed.

The presented mathematical model of the bioreactor was formulated for a double-substrate aerobic kinetics of a microbiological process. The model is general in nature and can be used to analyze any double-substrate process, i.e. with or without substrate inhibition.

Due to different hydrodynamic conditions prevailing in particular zones of hybrid devices, the proposed mathematical model includes mass balances of a carbonaceous substrate, oxygen and biomass in the liquid phase separately for each of the bioreactor zones, mass balance of oxygen in the gas phase and equations describing the microbiological process in the biofilm formed on fluidizing particles. For the steady-state analysis it was also necessary to describe the hydrodynamics of the device operation.

A simple but sufficiently accurate model of the hydrodynamics of hybrid fluidized-bed bioreactors was created. Calculations were performed based on which conclusions were drawn regarding hydrodynamic restrictions of the operation of the bioreactors analyzed. These limitations have influence on the possibility of changing the operating parameters in order to increase the efficiency of such devices.

Two groups of mathematical models of bioreactors have been presented that differ in the assumed character of the liquid phase flow. For all constructions analyzed, models were created with perfect mixing of the liquid in the whole apparatus. Models were also formulated that take into account perfect mixing only in the fluidized-bed zone and plug flow of the liquid in other zones. In each of these mathematical models, plug flow of the gas phase was assumed.

Mass balances of a carbonaceous substrate, oxygen and biomass in the liquid phase take into account the convective inflow and outflow of their mass, mass transfer between the contacting phases and the microbiological process. It was assumed that the biofilm is formed on spherical, inert carrier particles. External resistances of mass transfer from the liquid phase to the biofilm and diffusional mass transfer of the carbonaceous substrate and oxygen through the biofilm were taken into account. A uniform biofilm thickness was assumed on all carrier grains, but with different values depending on a given steady state. Determination of the biofilm thickness was possible after creating its global biomass balance.

The assumption of the perfect mixing of the liquid in the whole bioreactor significantly simplifies the mathematical model of the apparatus. Then, for hybrid fluidized-bed bioreactors without an enlarged degassing zone at steady conditions it consists of nine algebraic equations describing the liquid phase, two ordinary differential equations referring to the biofilm process with boundary conditions and the equation used to calculate the thickness of the biofilm. Because of equipping the apparatus with an enlarged degassing zone of the liquid, the mathematical model consists of additional three algebraic equations describing the liquid phase in the degassing zone.

The mathematical model of steady states of hybrid bioreactors with plug flow of the liquid phase in the bubbling zone and in the downcomer region is a system of three nonlinear algebraic equations relating to the liquid phase in the fluidized bed, two ordinary differential equations used to determine concentrations inside the biofilm with appropriate boundary conditions, the algebraic equation describing the current biofilm thickness and six differential equations related to the mass balance in the bubbling and downcomer zones together with initial conditions.

Steady states have been determined for two limit structures of the liquid flow in hybrid bioreactors at the same process conditions. Steady-state branches obtained with

regard to the residence time of the liquid in the bioreactor for perfect mixing of the liquid and for piston flow do not differ significantly both quantitatively and qualitatively. A similar conclusion was drawn from the comparison at varying concentration of the carbonaceous substrate in the feed stream of the bioreactor. Therefore, it is reasonable to use the model that takes into account perfect mixing of the liquid in the whole apparatus, what simplifies the steady-state analysis.

The thesis presents results of numerical simulations used to compare the newly proposed hybrid bioreactors with standard bubble tank apparatuses. It results that hybrid bioreactors exhibit similar or higher degrees of conversion of the carbonaceous substrate compared with tank bioreactors. It is therefore justified to use them in industrial practice.

Calculations were also performed to compare the three proposed designs of hybrid fluidization bioreactors. The steady-state characteristics were obtained with regard to the mean residence time of the liquid, the amount of air supplied and the concentration of the carbonaceous substrate in the feed stream of the bioreactor. Such a comparison shows that the construction with an external circulation pipe is the most advantageous. For hydrodynamic reasons, it enables the best aeration of the reaction medium, thus achieving high degrees of conversion of the carbonaceous substrate, especially for its higher concentrations in the feed stream.

The general analysis of the stationary characteristics of hybrid fluidized-bed bioreactors was related to the assessment of the influence of the following process parameters: mean residence time of the liquid in the vessel, superficial velocity of air supplied the apparatus and concentration of the carbonaceous substrate in the liquid stream supplied to the device on its stationary characteristics depicted by the shape and position of the steady-state branches.

Ranges of the residence time of the liquid were determined, for which high degrees of conversion of the carbonaceous substrate are obtained. Oxygen deficiency causes a decrease in the degree of conversion of the carbonaceous substrate, therefore special attention has been paid to the effect of aeration intensity.

The influence of characteristics of the fine bed material on the operating conditions of hybrid fluidized-bed bioreactors was also analyzed in the thesis. A slight influence of the grain diameter of the biofilm carrier on the obtained conversion degrees was demonstrated. The change in this diameter is, however, related to the

disclosure of hydrodynamic constraints resulting from the properties of the fluidized bed. The diameter of the carrier affects the boundaries of the fluidized bed existence, determined by the minimum fluidization velocity, the terminal velocity of bioparticles and the relation between the dynamic height of the bed and the height of the fluidization zone. A greater effect on obtaining high values of conversion degrees is exerted by the height of the fluidized bed under conditions of minimum fluidization, and thus the amount of the solid in the bioreactor. Initially, increasing the bed height, with sufficient aeration of the liquid phase, enables higher levels of conversion degrees of the carbonaceous substrate. However, a further increase in this height leads to the stabilization of the substrate conversion degrees. This means that there is an optimal amount of carrier grain in the bed.

A significant effect of the biofilm detachment rate coefficient on its thickness has been proved. According to the results obtained in the submitted thesis, there was no noticeable effect of the biofilm detachment rate coefficient on the steady-state characteristics of the bioreactors analyzed.

The influence of kinetics of the microbiological process on the steady-state characteristics of hybrid bioreactors was also analyzed, i.e. the analysis covered transformations following the Monod-Monod and Haldane-Monod kinetics. In addition, the influence of the yield coefficient of oxygen with regard to the carbonaceous substrate was determined. It has been shown that for higher values of this coefficient, smaller degrees of conversion of the carbonaceous substrate are obtained. Taking into account the carbonaceous substrate inhibition leads to the conclusion that the smaller the value of the inhibition constant, the lower the degree of conversion of the carbonaceous substrate is obtained. The results also show that for processes with the inhibition by the carbonaceous substrate, multiple non-zero steady states may occur in hybrid bioreactors. However, if a given microbiological process does not exhibit the substrate inhibition, only single, non-zero steady states with stable character can be achieved.