

## 2. část: Dynamické metody měření $k_a$

Ing. VÁCLAV LINEK, CSc., Ing. OLDŘICH HOLEČEK, CSc., VŠCHT Praha

**Klíčová slova:** aerační kapacita, fermentory, dynamické metody

### 1. ÚVODNÍ POZNÁMKY

Při měření dynamickými metodami se  $k_a$  vyhodnocuje jako parametr (obecně jeden z více parametrů) matematického modelu transportu kyslíku v zařízení. Vypočtená hodnota  $k_a$  závisí na tom, do jaké míry vystihuje použitý model fyzikální situaci při experimentu. Různí autoři užívají při stejném experimentálním postupu různých modelů a dospívají tak k odlišným hodnotám  $k_a$  za identických experimentálních podmínek. Obecně je tedy třeba považovat každou kombinaci experimentálního postupu s matematickým modelem užitým při vyhodnocování dat za samostatnou metodu stanovení  $k_a$  a každá taková metoda musí být hodnocena odděleně. Rozsah následující diskuse se sníží na únosnou míru, uvedeme-li zásadní výsledek předem.

Všechny dynamické metody stanovení  $k_a$ , při kterých se užívá k interpretaci experimentálních dat matematického modelu vedoucího na omezující podmínky typu rovnice (7) z 1. části článku v kombinaci s experimentálním postupem, který nedovoluje těmto omezením vyhovět, dávaly při experimentálním testování v nekoalescentních vsádkách při vyšších hodnotách  $k_a$  chybné výsledky. Testování bylo prováděno tak, že hodnoty  $k_a$  získané ověřovanou metodou byly porovnány s hodnotami naměřenými některou prokazatelně korektní metodou na identickém zařízení za stejných experimentálních podmínek. Chybu je možné v některých případech snížit zdokonalením modelu v jiných rysech (např. uvážením současného mezifázového transportu kyslíku a inertního plynu [13]). Pokud však není odstraněn uvedený základní rozpor, nelze ji učinit zanedbatelnou v celém rozsahu experimentálních podmínek. Chování chyby přitom odpovídá výsledkům kvalitativního rozboru provedeného v odstavci 2, tj. nekorektní metoda, která dává v koalescentních vsádkách (voda) prakticky stejné výsledky jako korektní postupy, v nekoalescentních vsádkách zcela selhává.

Analýza experimentálních dat, ze kterých uvedený výsledek plyne, byla publikována v plném rozsahu již dříve [4]. To umožňuje omezit následující podrobnější diskusi hlavně na několik často užívaných metod, u kterých vede rozpor mezi experimentální realizací a použitým matematickým modelem k největším chybám.

### 2. EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY

Budeme se zabývat experimentálními postupy, které nazveme postupy A, B a C.

Postup A se realizuje tak, že se vsádka za míchání aeruje jedním plynem až do nasycení (přitom se dosáhne ustálené

hodnoty zadržky plynu v kapalině) a pak se vstup plynu mžikově přepne na druhý plyn o jiné koncentraci kyslíku než měl první. Objemový průtok plynu a frekvence otáčení míchadla se při pokusu nemění, takže velikost zadržky plynu zůstává stejná.

Při postupu B se nejprve připraví vsádka, která neobsahuje bubliny plynu a koncentrace v ní rozpuštěného kyslíku neodpovídá rovnováze s plynem, kterým se bude aerovat. Pak se současně spustí aerace a míchání. U dále citovaných experimentů byla vsádka často připravována tak, že se kapalná fáze nasýtila za míchání jiným plynem, než jaký byl pak použit k aeraci, pak bylo míchání i probublávání plynem zastaveno a vyčkalo se, až všechny bubliny opustí vsádku. Další používané metody přípravy vsádky jsou snížení koncentrace kyslíku rozpuštěného v kapalině přidávkou siličitanu sodného nebo odstranění všech v kapalině rozpuštěných plynů vakuovou desorpčí. Při postupu B se na počátku pokusu vytváří zadržka plynu v kapalině a objemový zlomek plynu ve vsádce (a tím i  $k_a$ ) se mění od nuly do ustálené hodnoty. Toto období experimentu budeme dále nazývat náběhová perioda.

Při postupu C je změna koncentrace kyslíku v plynné fázi ve fermentoru vyvolána náhlou změnou tlaku asi o 20 %. Tak malé změny tlaku mohou být snadno realizovány i ve velkých fermentorech, přitom použitý pokles tlaku nevyvolá spontánní desorpci plynu spojenou s nukleací bublin (tzv. sodovkový efekt). Změna tlaku se může provádět při nepřerušované dodávce plynu, pak je postup označován jako  $C_A$ . Pokud se vsádka nejprve nasýtí plynem při jedné úrovni tlaku, zastaví se přívod plynu a míchání, aby bubliny mohly ze vsádky uniknout a pak se spustí aerace a míchání vsádky při změně tlaku, jde o postup  $C_B$ .

Z popisu experimentálních realizací postupů A, B a C je zřejmé, že omezující podmínky typu rovnice (7) [35] nelze při postupu A splnit nikdy, při postupu B to je možné jen při dokonalém odstranění všech rozpuštěných plynů ze vsádky a následující aeraci čistým kyslíkem a při postupu C je podmínka splněna při absorpci čistého kyslíku.

### 3. MODEL Y TRANSPORTU KYSLÍKU V ZAŘÍZENÍ

Většina dosud publikovaných hodnot  $k_a$  kyslíku naměřených dynamickými metodami byla vyhodnocena na základě předpokladu platnosti modelů, které budeme dále označovat jako modely 1 až 5.

Model 1 [17]

$$\frac{dc_l}{dt} = k_a(c_l^o - c_l) \quad (8)$$



$$c_1^0 = K_0 c_g \quad (9)$$

$$c_g = c_{g1} = c_{g2} \quad (10)$$

s počáteční podmínkou (3) dává explicitní závislost koncentrace kyslíku rozpuštěného v kapalině na čase ve tvaru

$$G = \frac{c_1 - c_1(t_0)}{c_1(\infty) - c_1(t_0)} = 1 - \exp\{-k_1 a(t - t_0)\} \quad (11)$$

Model 2 [18, 19]

$$\frac{dc_1}{dt} = k_1 a(c_1^0 - c_1) \quad (12)$$

$$\dot{V}_{g1}(c_{g1} - c_{g2}) = V_1 k_1 a(c_1^0 - c_1) \quad (13)$$

$$c_1^0 = K_0 c_{g2} \quad (14)$$

s počáteční podmínkou (3) předpovídá závislost koncentrace  $c_1$  na čase ve tvaru

$$G = 1 - \exp\{-k_1 a(t - t_0) / (1 + V_1 k_1 a K_0 / \dot{V}_{g1})\} \cdot (15)$$

Modely 1 a 2 viditelně mohou poskytnout pouze hrubý obraz skutečného děje. Jejich jedinou výhodou je, že dovolují explicitní analytické vyjádření závislosti  $c_1$ , což je patrně důvodem jejich častého užívání.

Model 3 [20]

$$\frac{dc_1}{dt} = k_1 a(c_1^0 - c_1) \quad (16)$$

$$V_g \frac{dc_{g2}}{dt} = (c_{g1} - c_{g2}) \dot{V}_{g1} - k_1 a(c_1^0 - c_1) V_1 \quad (17)$$

$$c_1^0 = K_0 c_{g2} \quad (18)$$

Analytické řešení modelu 3 s počáteční podmínkou (3) [35] je následující

$$G = 1 - \alpha \exp\{\beta_1(t - t_0)\} - (1 - \alpha) \exp\{\beta_2(t - t_0)\} \quad (19)$$

kde

$$\beta_{1,2} = \frac{-q_1 \pm \sqrt{q_1^2 - 4q_2}}{2}$$

$$\alpha = -\beta_2 / \sqrt{q_1^2 - 4q_2}$$

$$q_1 = 1 + k_1 a(1 + K_0 V_1 / \bar{V}_g), \quad q_2 = k_1 a$$

Model 4 je doporučován [21, 22] k vyhodnocování experimentů změřených postupy B a C<sub>B</sub>. V náběhové periodě se předpokládá, že žádný plyn ze vsádky neuniká a že mezifázová plocha lineárně vzrůstá s rostoucí hodnotou zádrže plynu až obě veličiny dosáhnou na konci náběhové periody svých ustálených hodnot ( $V_g(\Theta) = \bar{V}_g$ ). Pro  $t < \Theta$  (délka náběhové periody)

$$\frac{dc_1}{dt} = k_1 a(c_1^0 - c_1) V_g / \bar{V}_g \quad (20)$$

$$V_g \frac{dc_g}{dt} = \dot{V}_{g1} c_{g1} - c_g \frac{dV_g}{dt} - k_1 a(c_1^0 - c_1) V_1 V_g / \bar{V}_g \quad (21)$$

$$\frac{dV_g}{dt} = \dot{V}_{g1} - k_1 a(c_1^0 - c_1) V_1 V_g RT / \bar{V}_g p \quad (22)$$

$$c_1^0 = K_0 c_g \quad (23)$$

a pro  $t > \Theta$  platí rovnice (16), (23) spolu s rovnicemi (24) a (25)

$$\bar{V}_g \frac{dc_g}{dt} = \dot{V}_{g1} c_{g1} - \dot{V}_{g2} c_{g2} - k_1 a(c_1^0 - c_1) V_1 \quad (24)$$

$$\dot{V}_{g2} = \dot{V}_{g1} - k_1 a(c_1^0 - c_1) V_1 RT / p. \quad (25)$$

Rovněž byly používány varianty těchto modelů zahrnující současný mezifázový transport dusíku. Zde je neuvádíme a odvoláváme se na jejich přehled uvedený v práci [4]. Varianty modelů 3 a 4 s uvažováním transportu dusíku jsou dále označeny jako modely 3' a 4'.

V poměrně nedávné době byly navrženy dva modely [14–16] určené k vyhodnocení pokusů provedených postupem A tak, že první plyn je dusík. V obou případech se vychází z bilancí kyslíku ve tvaru

$$\dot{V}_{g1} \int_0^\tau (c_{g1} - c_{g2}) dt = V_1 c_1(\tau) + \bar{V}_g \bar{c}_{gV}(\tau) \quad (26)$$

a

$$k_1 a V_1 K_0 (\bar{c}_{gA} - c_1) = V_1 \frac{dc_1}{dt} \quad (27)$$

přítom  $\tau$  je celkový čas uplynulý od začátku pokusu,  $t$  – běžný čas měřený od téhož počátku a obě rovnice jsou zapísány pro okamžik  $t = \tau$ . Střední koncentrace kyslíku v bublinách  $\bar{c}_{gV}$  je způměrněna přes objem bublin,  $\bar{c}_{gA}$  přes mezifázovou plochu. V první verzi [14] odvození autoři předpokládají platnost vztahů

$$\bar{c}_{gV} = \bar{c}_{gA} = \sum_{i=1}^n c_{gi} / n \quad (28)$$

a v druhé verzi [16] vztahů

$$\bar{c}_{gV} = \bar{c}_{gA} \quad (29)$$

Kombinací rovnic (26) a (27) buď s (28) nebo (29) a zavedením normalizovaných koncentrací  $c_g = c_g / c_{g1}$ ;  $c_1 = c_1 / (K_0 c_{g1})$  a  $c_{g2} = c_{g2} / c_{g1}$  dospívají autoři k výslednému vzorci pro výpočet  $k_1 a$  ve tvaru

$$k_1 a = \frac{dC_1/dt}{(\dot{V}_{g1}/\bar{V}_g) \int_0^\tau (1 - C_{g2}) dt - C_1(K_0 V_1/\bar{V}_g + 1)} \quad (30)$$

Autoři vztahu navrhuji [14] stanovit  $k_1 a$  jako směrnici závislosti čitatele na jmenovateli pravé strany rovnice (30) změřených pro různé hodnoty  $\tau$ . Metodu nazývají dvouodezvovou. Limitováním vztahu (30) pro  $\tau \rightarrow 0$  dostávají za předpokladu, že pro  $t = 0$ ,  $c_{g2} = 0$  a  $dC/dt = 0$ , vztah

$$k_1 a = (\bar{V}_g / \dot{V}_{g1}) \frac{d^2 C_1}{dt^2} \Big|_{t=0} \quad (31)$$

který budeme nazývat model 5.

Při všech popsaných postupech většina experimentátorů sledovala odezvu zařízení na koncentrační vzruch zavedený do plynné fáze reaktoru měřením časového průběhu koncentrace kyslíku rozpuštěného v kapalině. V nedávno navržené variantě [14–16] postupu A založené na vztahu (30) se měří navíc časový průběh koncentrace kyslíku

v plynu vystupujícím ze vsádky. Kromě hodnoty  $k_1a$  je obvykle dalším regresním parametrem počáteční čas  $t_0$ , neboť v důsledku dopravního zpoždění mezi přepínacím ventilem a vstupem plynu do aparatury není čas  $t_0$  přesně znám.

*Dokončení v č. 12/91*