

# Kritická studie metod měření aerační kapacity $k_1a$ fermentorů

663

## 2. Dynamické metody měření $k_1a$

### DOKONČENÍ

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

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

## 4. VÝSLEDKY TESTŮ SPOLEHLIVOSTI DYNAMIC-KÝCH METOD

Jednotlivé metody budou citovány zkratkami typu (P,  $P_1$ – $P_2$ , M), jejichž význam je následující. Prvá část, P, označuje použitý postup, tj. A, B,  $C_A$  nebo  $C_B$ . Druhá část,  $P_1$ – $P_2$ , označuje použitou záměnu a část třetí, M, použitý model. Například zkratka (A,  $N_2$ –vz, 3) označuje metodu měření  $k_1a$  postupem A záměnou dusíku za vzduch a vyhodnocenou modelem 3, tj. ze vztahu (19). Zkratka (B, O– $O_2$ , 4) označuje metodu měření  $k_1a$  založenou na postupu B, kdy je vsádka zbavená všech rozpuštěných plynů vakuovou desorpčí aerována čistým kyslíkem. K vyhodnocení  $k_1a$  je použit model 4, to jsou vztahy (20) až (25).

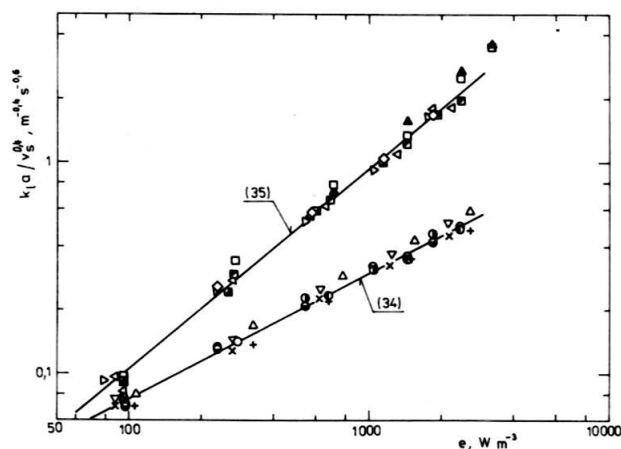
Výsledky testů jsou prezentovány převážně graficky, a to buď tak, že je vyneseno  $k_1a$  naměřené metodou testovanou proti  $k_1a$  naměřenému metodou korektní za identických podmínek, nebo jsou metody porovnávány v souřadnicích  $\log(k_1a/v_s^{0,4})$  proti  $\log e$ . První způsob nevyžaduje komentář, druhý je založen na následujících empiricky ověřených faktech [4]. Závislost korektně změřených hod-

not  $k_1a$  na příkonu rozptýleném míchadlem v jednotce objemu vsádky  $e$  a postupné rychlosti plynu  $v_s$  lze vyjádřit vztahem tvaru

$$k_1a = K e^{n_1} v_s^{n_2} \quad (32)$$

Pro reaktory geometricky podobné je v turbulentní oblasti a použitím rozsahu průtoků plynu možné s dostatečnou přesností položit  $n_2 = 0,4$ . Hodnoty veličin  $K$  a  $n_1$  závisí hlavně na koncentraci látek brzdících koalescenci bublin (např.  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ) v kapalné fázi. Je známo [23], že exponent  $n_1$  s koncentrací těchto látek roste až do jisté kritické hodnoty, která se už dalším zvyšováním koncentrace nemění. Hodnota exponentu  $n_1$  a veličina  $K$  je pro všechny nekoalescentní vsádky nad kritickou koncentrací při dané geometrii zařízení v turbulentní oblasti stejná. Experimentální body změřené při různých rychlostech plynu musí tedy při splnění udaných podmínek v uvedených souřadnicích ležet pro koalescentní vsádky na jedné přímce a pro všechny nekoalescentní vsádky s nadkritickou koncentrací rozpuštěné látky na jiné, ale rovněž jediné přímce (obr. 2). To zjednodušuje srovnávání výsledků.

Za korektní metody, se kterými jsou testované metody



Obr. 2. Porovnání  $k_1a$  změřených korektními metodami ( $B, O-O_2, 4$ ) a ( $C_B, O_2-O_2, 4$ ) ve vodě a vodných roztocích solí

Označení		Vsádka	Metoda měření $k_1a$
$v_s = 2,12$	$4,24$ mm/s		
○	○	voda	( $B, O-O_2, 4$ )
●	●	voda	( $C_B, O_2-O_2, 4$ )
+	×	0,5 mol/l NaSCN	( $B, O-O_2, 4$ )
△	▽	0,25 mol/l KI	( $B, O-O_2, 4$ )
□	◇	0,5 mol/l $Na_2SO_4$	( $B, O-O_2, 4$ )
▲	▼	0,5 mol/l $Na_2SO_4$	( $C_B, O_2-O_2, 4$ )
◁	▷	0,2 mol/l $K_2SO_4$	( $B, O-O_2, 4$ )
■	◼	0,2 mol/l $Na_2SO_4$	( $B, O-O_2, 4$ )

srovnávány, považujeme klasickou (SM) a injekční (ISM) variantu ustálené sulfítové metody s absorpcí čistého kyslíku a dynamické metody ( $B, O-O_2, 4$ ), ( $C_B, O_2-O_2, 4$ ) a ( $C_A, O_2-O_2, 3$ ). Korektnost variant sulfítové metody SM a ISM byla již zdůvodněna v [35], oddíl 4. Podrobné experimentální ověření korektnosti metody ( $B, O-O_2, 4$ ) jejím porovnáním s ustálenými metodami bylo publikováno dříve [4, 24]. Zde toto porovnání uvádíme na obr. 3 pouze pro roztok 1% karboxymethylcelulosy (KMC) + 0,5 mol/l  $Na_2SO_4$ , tj. pro nekoalescentní viskózní vsádku, ve které by se případné odchylky  $k_1a$  projevíly nejvýrazněji. Metoda ( $B, O-O_2, 4$ ) byla na základě těchto a dalších výsledků [4] doporučena Evropskou federací chemického inženýrství na jejím zasedání v Paříži v roce 1988 jako standardní testovací metoda. Korektnost uvedených metod dokládá i shoda  $k_1a$  změřených v různých druzích vsádek: Obr. 1 ilustruje shodu injekční ustálené sulfítové metody ISM s dynamickou metodou ( $C_A, O_2-O_2, 3$ ) pro nekoalescentní vsádku (roztok 0,5 mol/l  $Na_2SO_4$ ). Regresí experimentálních dat byla získána rovnice

$$k_1a = 3,11 \cdot 10^{-4} e^{1,24} v_s^{0,4}. \quad (33)$$

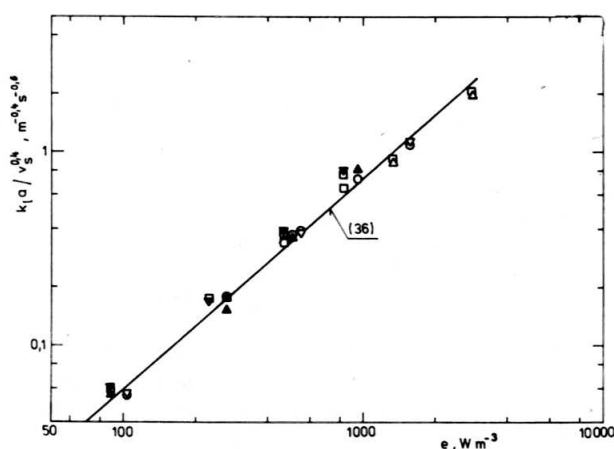
Obr. 2 ilustruje shodu standardní metody ( $B, O-O_2, 4$ ) s metodou tlakového skoku ( $C_B, O_2-O_2, 4$ ). Regresí dat pro koalescentní vsádky (voda s roztoky KI a NaSCN) byla získána rovnice

$$k_1a = 4,95 \cdot 10^{-3} e^{0,599} v_s^{0,4} \quad (34)$$

a pro nízkoviskózní nekoalescentní vsádky (roztok 0,2 mol/l a 0,5 mol/l  $Na_2SO_4$  a  $K_2SO_4$ ) rovnice

$$k_1a = 1,35 \cdot 10^{-3} e^{0,946} v_s^{0,4}. \quad (35)$$

Shodu standardní dynamické metody ( $B, O-O_2, 4$ ), metody tlakového skoku ( $C_B, O_2-O_2, 4$ ) a klasické sulfítové metody SM pro viskózní nekoalescentní vsádku (roztok 1%



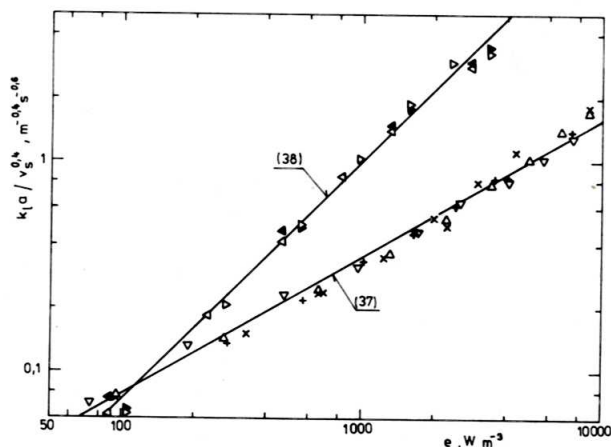
Obr. 3. Porovnání  $k_1a$  změřených korektními metodami ( $B, O-O_2, 4$ ) a ( $C_B, O_2-O_2, 4$ ) a klasickou sulfítovou metodou (SM) v roztoku 1% KMC + 0,5 mol/l  $Na_2SO_4$  nebo  $Na_2SO_3$

Označení		Metoda měření $k_1a$
$v_s = 2,12$	$4,24$ mm/s	
○	□	( $B, O-O_2, 4$ )
▲	▼	SM, kyslík
▽	△	( $C_B, O_2-O_2, 4$ )

karboxymethylcelulosy + 0,5 mol/l  $Na_2SO_4$  nebo  $Na_2SO_3$ ) ilustruje obr. 3. Regresí experimentálních dat byla získána rovnice

$$k_1a = 4,8 \cdot 10^{-4} e^{1,065} v_s^{0,4}. \quad (36)$$

Použitelnost metod k měření  $k_1a$  ve velkých zařízeních je podmíněna tím, zda je možno k měření použít vzduch místo čistého kyslíku. Z korektních metod to umožňuje pouze dynamická metoda tlakového skoku, jak dokládají výsledky na obr. 1 a 4: metoda ( $C_A, O_2-O_2, 3$ ), používající



Obr. 4. Porovnání  $k_1a$  změřených korektními metodami ( $C_A, O_2-O_2, 3$ ) a ( $C_A, vz-vz, 3$ ) ve vodě a roztoku 1% KMC + 0,5 mol/l  $Na_2SO_4$

Označení		Vsádka	Metoda měření $k_1a$
$v_s = 2,12$	$4,24$ mm/s		
×	+	voda	( $C_A, O_2-O_2, 3$ )
△	▽	voda	( $C_A, vz-vz, 3$ )
►	◄	1% KMC	( $C_A, O_2-O_2, 3$ )
▷	◁	1% KMC	( $C_A, vz-vz, 3$ )



absorpci čistého kyslíku a metoda ( $C_A, vz-3$ ) s absorpcí vzduchu dávají shodné hodnoty  $k_1a$  ve všech druzích vsádek. Pro vodu byla regresí dat zjištěna rovnice (obr. 4)

$$k_1a = 3,84 \cdot 10^{-3} e^{0,654} v_s^{0,4} \quad (37)$$

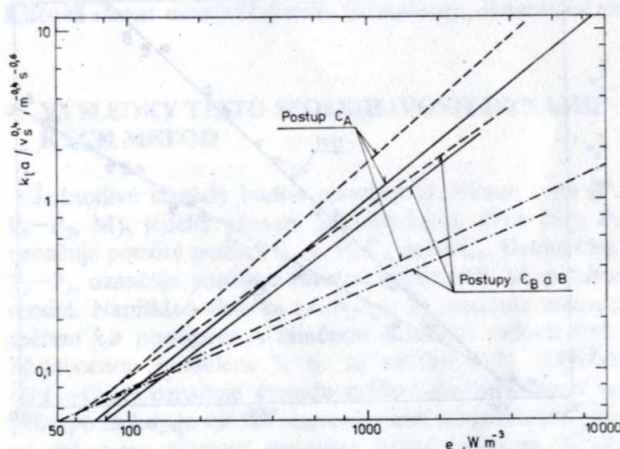
pro roztok 1% karboxymethylcelulosa + 0,5 mol/l  $Na_2SO_4$  rovnice (obr. 4)

$$k_1a = 3,95 \cdot 10^{-4} e^{1,134} v_s^{0,4} \quad (38)$$

a pro nízkoviskózní nekoalescentní vsádku (0,5 mol/l  $Na_2SO_4$ ) rovnice (33) (obr. 1).

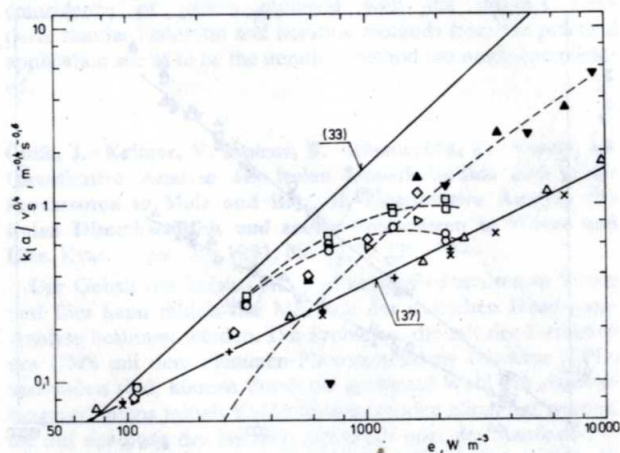
Postupy A a  $C_A$ , při kterých je disperze v ustáleném stavu vedou k poněkud odlišným hodnotám  $k_1a$  než postupy B a  $C_B$ , které zahrnují i periodu, kdy se disperze teprve utváří. Rozdíly jsou patrné z obr. 5, na kterém jsou souhrnně vyneseny výsledné korelace změřené oběma druhy postupů. Shoda mezi nimi existuje (hodnoty  $k_1a$  se liší o méně než 10 %) jen pro nízkoviskózní koalescentní a nekoalescentní vsádky (voda a roztoky elektrolytů) pokud  $e < 300 \text{ W/m}^3$ . Ve všech ostatních situacích dávají postupy A a  $C_A$  vyšší  $k_1a$  než postupy B a  $C_B$ . Dále uváděné porovnávací testy respektují odlišnost stavu disperze při obou postupech a jsou srovnávána pouze data změřená stejnými postupy.

Testy korektnosti dosud nejpoužívanějších dynamických metod využívajících postup A, to jsou metody ( $A, N_2-vz, 3$ ) a ( $A, N_2-vz, 2$ ), jsou uvedeny na obr. 6 až 8 pro různé typy vsádek. Ve vodě tyto metody poskytují stejné  $k_1a$  jako metody korektní (viz obr. 6 rovnice (37)), zatímco ve vsádkách nekoalescentních dávají při vyšších intenzitách míchání  $e > 400 \text{ W/m}^3$ , nižší hodnoty  $k_1a$  než metody korektní (viz obr. 6 a 7, rovnice (33) a (38)). V některých případech byl dokonce pozorován mírný pokles  $k_1a$  s dalším zvyšováním intenzity míchání, viz obr. 6 pro  $e > 10^3 \text{ W/m}^3$  a obr. 8. Chyba metod se nesnížila, ani když byl uvažován současný mezifázový transport dusíku, modely 3 a 3' vedly ke stejným ale chybným  $k_1a$ , (obr. 6 a 7). V systému glukosaoxidasovém, u něhož fyzikální vlast-



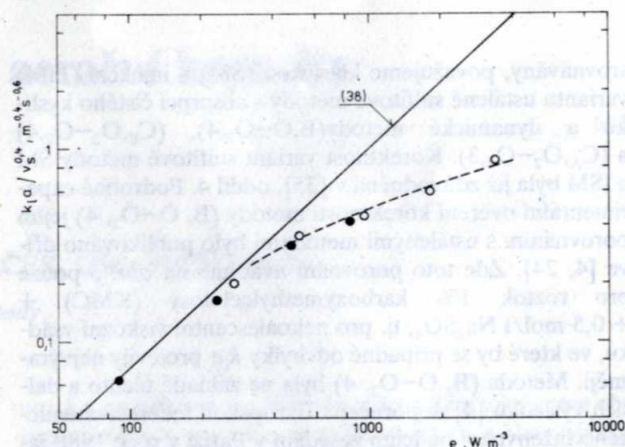
Obr. 5. Porovnání  $k_1a$  změřených postupy A a  $C_A$  a postupy B a  $C_B$  v různých typech vsádek

Čára	Vsádka
— · — · —	voda
— · — — —	0,5 mol/l $Na_2SO_4$
— — — — —	1% karboxymethylcelulosa + 0,5 mol/l $Na_2SO_4$



Obr. 6. Porovnání  $k_1a$  změřených nekorektními postupy ( $A, N_2-vz, 2$ ), ( $A, N_2-vz, 3, 3'$ ) a ( $A, N_2-vz, 5$ ) s korelacemi (33) a (37) změřenými korektními postupy

Označení	Označení	Vsádka	Metoda měření $k_1a$
$\times$	$\Delta$	voda	( $A, N_2-vz, 3$ )
$+$	$\square$	voda	( $A, N_2-O_2, 3$ )
$\square$	$\diamond$	0,5 mol/l $Na_2SO_4$	( $A, N_2-vz, 3, 3'$ )
$\circ$	$\triangleright$	0,5 mol/l $Na_2SO_4$	( $A, N_2-vz, 2$ )
$\blacktriangledown$	$\blacktriangle$	0,5 mol/l $Na_2SO_4$	( $A, N_2-vz, 5$ )



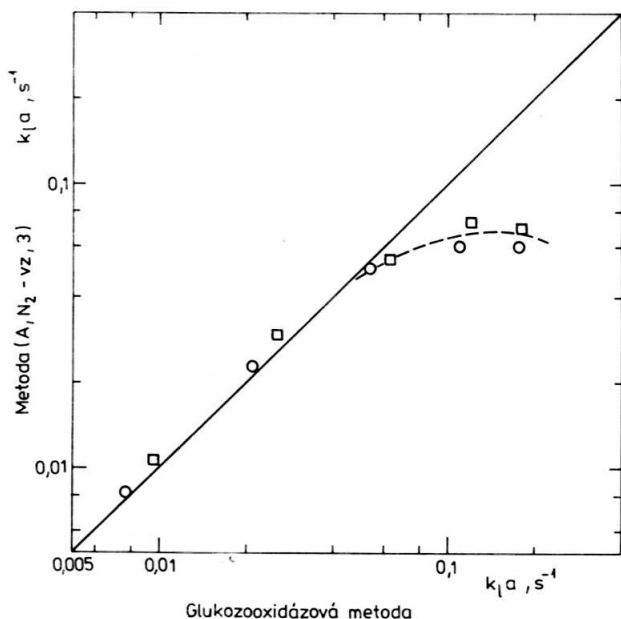
Obr. 7.: Porovnání  $k_1a$  změřených nekorektními postupy ( $A, vz-N_2, 3, 3'$ ) s korelací (38) změřenou korektními postupy v roztoku 1% KMC + 0,5 mol/l  $Na_2SO_4$ .

$\circ v_s = 2,12 \text{ mm/s}$ ,  $\bullet v_s = 4,24 \text{ mm/s}$

nosti vsádky se blíží vlastnostem fermentačních médií, dávala dynamická metoda ( $A, N_2-vz, 3$ ) o 70 % nižší hodnoty než korektní ustálená metoda (obr. 8). Chyba nedávno doporučované metody ( $A, N_2-vz, 5$ ) je rovněž velká (viz obr. 6) zvláště v oblasti nízkých  $e$ . Mimo rozsah obrázku leží hodnoty změřené při  $e = 107 \text{ W/m}^3$ ,  $k_1a/v_s^{0,4} = 0,014$  a při  $e = 97 \text{ W/m}^3$ ,  $k_1a/v_s^{0,4} = 0,00324$ , kdy chyba dosahuje extrémní hodnoty 97 %. Potvrzuje se tak konstatování jiných autorů [25], že tato metoda může být použita pouze k řádovému odhadu  $k_1a$ .

Testy korektnosti nejčastěji používaných dynamických metod využívajících postup B, to jsou metody ( $B, vz-N_2, 4$ ) a ( $B, vz-N_2, 4'$ ), jsou uvedeny na obr. 9 a 10. Ve vodě nebyly zjištěny významné rozdíly od  $k_1a$  změřených korektními postupy.

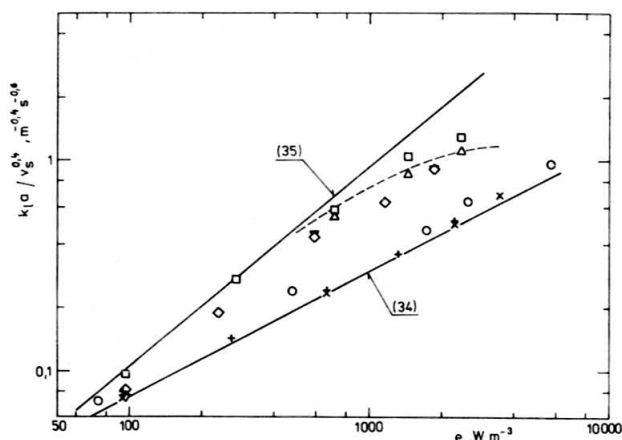




Obr. 8.: Porovnání  $k_{1a}$  změřených nekorektním postupem ( $A, N_2-vz, 3$ ) v roztoku 0,5 mol/l glukosy v 0,1 mol/l fosfátového pufru s přidavkem enzymů glukózoxydasy a katalasy s hodnotami změřenými korektní ustálenou metodou absorpci vzduchu. Převzato z práce [5].

○  $v_s = 2,12$  mm/s, □  $v_s = 4,24$  mm/s.

ními metodami (obr. 9 rovnice (34)), zatímco v ostatních druzích vsádek byly rozdíly významné v oblasti hodnot  $e > 6000$  W/m<sup>3</sup>. Odchytky od korektních metod (obr. 9 rovnice (35) a obr. 10 rovnice (36)) rostou s rostoucí intenzitou míchání vsádky. Ve viskózní vsádce (1% roztok karboxymethylcelulosity + 0,5 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ve které jsou rozdíly nejvyšší, byl dokonce pozorován pokles  $k_{1a}$  v ob-

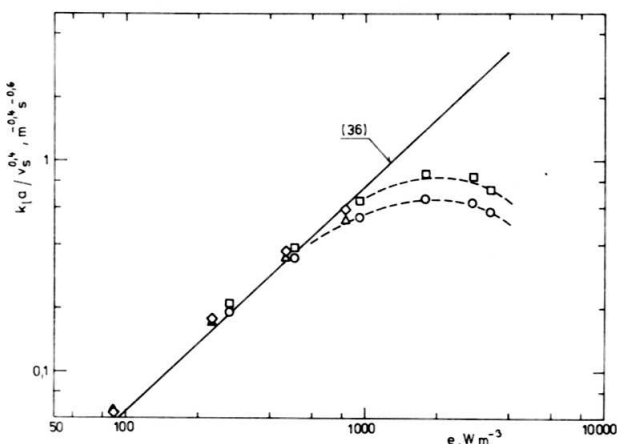


Obr. 9. Porovnání  $k_{1a}$  změřených nekorektním postupem ( $B, N_2-vz, 4'$ ) s korelacemi (34) a (35) změřenými korektními postupy.

Označení		Vsádka	Metoda měření $k_{1a}$
$v_s = 2,12$	$4,24$ mm/s		
×	○	voda	( $B, N_2-vz, 4'$ )
+	○	voda	( $B, N_2-O_2, 4'$ )
△	▽	0,5 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	( $B, N_2-O_2, 4'$ )
□	▽	0,5 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	( $B, N_2-vz, 4'$ )

lasti vysoké intenzity míchání vsádky, když  $e > 1200$  W/m<sup>3</sup> (obr. 10). Použití modelu, který bral v úvahu současný mezifázový transport dusíku, tj. modelu 4', vedlo sice ke snížení chyby metody z 80 % na 70 % při nejvyšší intenzitě míchání (obr. 10), ale chyba zůstala i nadále neúnosně vysoká.

Lze shrnout, že běžně užívané dynamické metody ( $A, N_2-vz, 3$ ) a ( $B, N_2-vz, 4$ ) vedou k nesprávným nízkým hodnotám  $k_{1a}$  (až o 80 %) v nekoalescentních vsádkách pokud  $e > 400$  W/m<sup>3</sup>. Ani uvážení současného mezifázového transportu dusíku jejich chybu nesnížilo na únosnou míru. Ve vsádkách koalescentních je však jejich chyba zanedbatelná. Proto testy nových metod měření  $k_{1a}$  provedené pouze s vodou jako vsádkou nemají žádnou vypovídací schopnost o korektnosti metod i v jiných druzích vsádek, tedy i ve fermentačních mediích. V nekoalescentních



Obr. 10. Porovnání  $k_{1a}$  změřených nekorektními postupy ( $B, vz-N_2, 4, 4'$ ) s korelací (36) změřenou korektními postupy v roztoku 1% KMC + 0,5 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

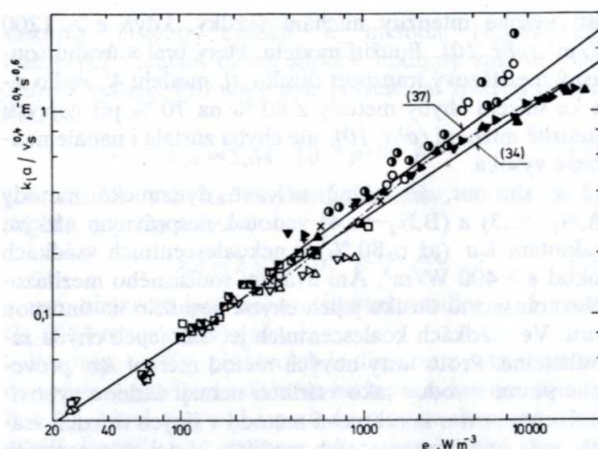
Označení		Metoda měření $k_{1a}$
$v_s = 2,12$	$4,24$ mm/s	
○	△	( $B, vz-N_2, 4$ )
□	◇	( $B, vz-N_2, 4'$ )

či viskózních vsádkách v širokém rozsahu hodnot  $e$  je pro použití ve velkých zařízeních vhodná pouze tlaková varianta dynamické metody ( $C_A, vz-vz, 3'$ ), protože se k absorpci užívá vzduch a měří se při ustáleném stavu disperze.

## 5. DŮSLEDKY POUŽÍVÁNÍ CHYBNÝCH METOD MĚŘENÍ $k_{1a}$

V předchozím oddíle bylo ukázáno, že v nekoalescentních vsádkách běžně používané dynamické metody podhodnocují  $k_{1a}$  oproti korektním metodám, pokud  $e > 400$  W/m<sup>3</sup>, zatímco ve vsádkách koalescentních dávají hodnoty shodné. Abychom demonstrovali, že nejenom data změřená nekorektními metodami v naší laboratoři vykazují tento charakter, porovnali jsme publikovaná data změřená různými autory nekorektními metodami v geometricky podobných zařízeních s korelacemi, které byly v této práci získány korektními metodami měření  $k_{1a}$ . Pro koalescentní vsádku vodu je toto porovnání s korelací (37) pro postup A a korelací (34) pro postup B na obr. 11. Pro



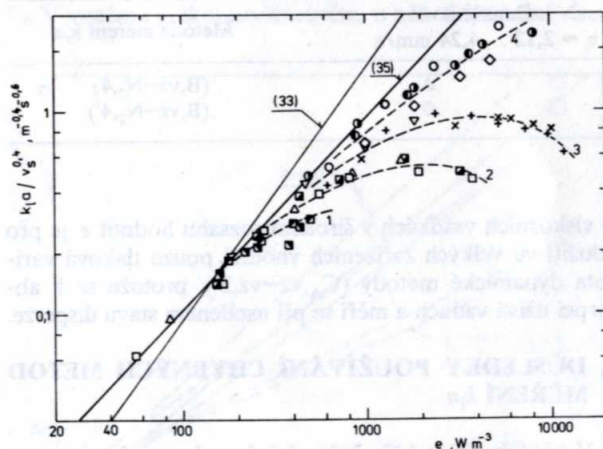


Obr. 11. Porovnání korelací (34) a (37) pro vodu s literárními daty změřenými různými variantami dynamické metody.

$v_s$ , cm/s	$d_v$ , m	Metoda měření $k_1a$	odkaz
□ 0,44    ▣ 0,71	0,61	(B,N <sub>2</sub> -vz,1)	[26]
▢ 0,898    ▤ 1,8	1,83	(B,N <sub>2</sub> -vz,1)	[26]
△ 0,851    ▴ 1,24	1,81	(B,N <sub>2</sub> -vz,1)	[27]
0,192; 0,289; 0,386			
čára — — — — —	0,21	(B,N <sub>2</sub> -vz,1)	[17]
+ 0,833    × 1,69	0,597	(B,N <sub>2</sub> -vz,1)	[17]
▲ 0,347    ▴ 0,706    ▽ 1,06	0,152	(A,vz-He, 2)	[28]
○ 0,456    ○ 0,913	0,305	(A,N <sub>2</sub> -vz,5)	[15]
● 0,571    × 2,28	0,61	(A,N <sub>2</sub> -vz,5)	[15]

nekoalescentní roztoky Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je porovnání s korelací (33) pro postup A a korelací (35) pro postup B na obr. 12.

Korelace pro vodu uspokojivě popisují data změřená v širokém rozsahu příkonů i průtoků plynu a ve větším ob-



Obr. 12. Porovnání korelací (33) a (35) pro nekoalescentní nízkoviskózní roztoky solí (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) s literárními daty změřenými různými nekorektními variantami dynamické metody.

$v_s$ , cm/s	čára	$d_v$ , m	metoda měření $k_1a$	odkaz	vsádka
□ 0,44    ▣ 0,71	2	0,61	(B,N <sub>2</sub> -vz,1)	[26]	0,11 mol/l K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
▢ 0,898    ▤ 1,8	1	1,83	(B,N <sub>2</sub> -vz,1)	[26]	0,11 mol/l K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
▽ 0,17    △ 0,29		0,29	(B,O-vz,1)	[29]	0,3 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
○ 0,347    ● 0,706    ● 1,06	4	0,152	(B,vz-He,2)	[28]	0,4 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		0,152	(B,vz-He,2)	[28]	0,133 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
+ 0,347    × 0,706	3	0,152	(A,vz-He,2)	[28]	0,4 mol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

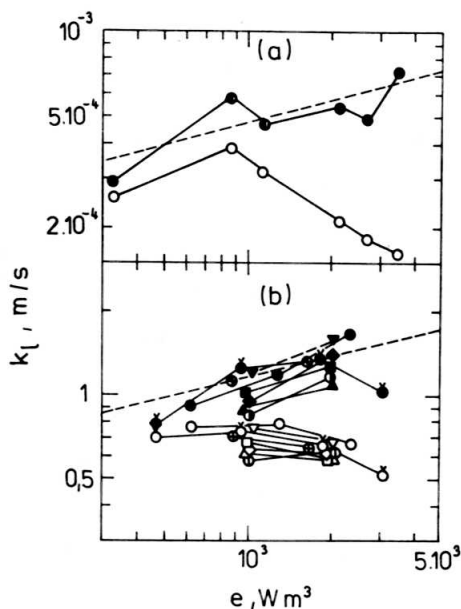
jemu reaktorů než byly korelace získány. Souhlasí např. s daty Smitha et al. [26] a Fuchse et al. [17] (pro různé velké nádoby) a rovněž s daty změřenými Pollardem [27] v mnohem větším reaktoru v oblasti nízkých hodnot  $k_1a$ , kde se ještě neprojeví příčiny vedoucí k odchylkám korektních a nekorektních metod. Odchyšky Pollardových dat při  $e = 500$  až  $800 \text{ W/m}^3$  jsou pravděpodobně důsledkem toho, že plyn nebyl přiváděn přímo pod míchadlo, takže všechny přiváděný plyn nemusel procházet rotorovou oblastí míchadla a být dobře rozptýlován. Naproti tomu data změřená Smithem et al. [26] ve stejné velké nádobě, ale s přívodem plynu pod míchadlo při stejných příkonech již zcela odpovídají korelaci (34). Významné odchylky Nienowových et al. [29] dat od korelace (37) při vysokých hodnotách  $e$  okolo  $10^4 \text{ W/m}^3$  lze vysvětlit nedostatkem použitých metod měření  $k_1a$ , jak bylo ukázáno v oddíle 5.4. Lze však konstatovat, že pro koalescentní systémy, ve kterých chyby nekorektních metod nejsou velké, vyhovují uvedená literární data  $k_1a$  změřená nekorektními metodami jednoduché korelaci (32), přitom velikosti nádob se pohybovaly od 2,5 litru do 4630 litru.

V nekoalescentních vsádkách (obr. 12) vykazují literární data  $k_1a$  změřená různými nekorektními metodami podobné překvapivé chování jaké bylo pro nekorektně změřená  $k_1a$  nalezeno i v této práci: s rostoucím disipovaným příkonem  $e$  hodnoty  $k_1a$  klesají. Odpovídající závislosti  $k_1a$  na  $e$  se odklánějí od přímek reprezentujících závislosti korektně změřených  $k_1a$ , tj. od vztahů (33) a (35). Zdá se, že odklon nastává dříve ve větších zařízeních. Čára 1 na obr. 12 odpovídá datům změřeným v tanku průměru 1,83 m, čára 2 datům z tanku o průměru 0,61 m a čára 4 je pro data z tanku o průměru 0,152 m. Chyba metody (A, vz-He, 2) je podstatně větší než chyba metody (B, vz-He, 2), srovnej čáry 3 a 4.

Chyby hodnot  $k_1a$  se promítají do odvozených závislostí, např. do závislosti  $k_1$  na  $e$ , neboť  $k_1$  se určuje jako poměr  $k_1a$  a specifické mezifázové plochy disperze  $a$  změřené nějakou nezávislou metodou. Z literárních dat lze nalézt celkem jednoznačný závěr: pokud autoři změřili  $k_1a$  některou z korektních ustálených metod, pak jimi nalezené závislosti  $k_1$  na  $e$  souhlasí s teoreticky odvozeným vztahem, že  $k_1$  vzrůstá s disipovaným příkonem  $e$  umocněným na  $1/4$ ,  $k_1 \sim e^{0,25}$ . Např. Yoshida a Miura [32] našli exponent rovný 0,24, Prasher a Wills [33] našli hodnotu exponentu 0,25 a Koetsir et al. [34] našli 0,3. Pokud však  $k_1a$  byla měřena nekorektními dynamickými metodami, dospívají autoři k opačnému závěru, že  $k_1$  s rostoucím  $e$  klesá [30, 31]. V práci [24] jsme předložili korelace pro odhad chyb některých nekorektních dynamických metod měření  $k_1a$ . Jestliže byla původní  $k_1a$  data autorů [30, 31] opravena pomocí příslušných korekcí uvedených v práci [24], byla pro takto opravená data opět nalezena shoda s teoretickým vztahem  $k_1 \sim e^{0,25}$ , viz obr. 13 převzatý z práce [24]. Pozorované poklesy  $k_1$  s rostoucím  $e$  nemusí



tedy reprezentovat žádný skutečný jev, ale pouze důsledek použití nekorektní varianty dynamické metody použité k měření  $k_1a$ .



Obr. 13. Porovnání původních hodnot  $k_1$  (prázdné body) převzatých z literatury (a) vypočtených z  $k_1a$  měřených nekorektní dynamickou metodou a  $k_1$  opravených na chybu použité metody měření  $k_1a$  (plné body) s teoretickým vztahem  $k_1 \sim e^{0.25}$  (čárkovaná čára). Původní data převzata z  
(a) práce [30] pro systém  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$   
(b) práce [31] pro následující systémy

Systém	$v_g$ , mm/s	Koncentrace, kmol/m <sup>3</sup>
○ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$	3	1,2
⊙ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$	7	1,2
⊕ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$	10	1,2
† $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$	7	0,4
▲ $\text{KCl} + \text{KOH}$	7	0,4
▽ $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$	7	0,4
◇ $\text{LiNO}_3 + \text{KOH}$	7	0,2
□ $\text{NaCl} + \text{KOH}$	7	0,2

## 6. ZÁVĚRY

Moderní způsoby měření  $k_1a$  dynamickými metodami s využitím kyslíkových sond umožnily nashromáždit velké množství dat, která si však vzájemně odporují. Po analýze zdrojů této nekonzistentnosti se ukázala nutnost zásadního rozlišení dynamických postupů na postupy korektní, které eliminují neurčitost hnací síly absorpce vyvolanou nevýstižným popisem šíření koncentračního vzruchu v plynné fázi fermentoru a na postupy nekorektní, široce využívané, avšak vedoucí k výsledkům sporné kvality až ke zcela bezcenným výsledkům, neboť zpětně korigovat nekorektně změřená data je prakticky nemožné. Rozpornost většiny publikovaných dat lze radikálně řešit rozsáhlým přeměněním  $k_1a$  dat prakticky ve všech modelových systémech, možná s výjimkou vody. Jedním ze závěrů této práce je doporučení zastavit používání nekorektních dynamických postupů měření  $k_1a$ . Z hlediska použití ve velkých zařízeních je vhodná metoda tlakového skoku ( $C_A$ , vz-vz, 3'),

protože se k absorpci používá vzduch a měří se při ustáleném stavu disperze.

Na základě přeměření  $k_1a$  korektními postupy bylo ukázáno, že v koalescentních, nekoalescentních, nízkoviskózních i viskózních kapalinách data  $k_1a$  vyhovují jednoduchým korelacím typu (32) s konstantními exponenty. Pro vodu byla ukázána platnost korelace typu (32) v geometricky podobných reaktorech objemu od 2,5 do 4630 l. Podobná korektní data pro nekoalescentní a viskózní vsádky jsou dostupná pouze v omezeném rozsahu velikostí reaktorů. Lze však očekávat, že korelace typu (32) bude platit i pro ně. Pokles exponentu  $n_1$  s rostoucím měrným příkonem  $e$  opakovaně nalezený v pracích dosud považovaných za základní je vyvolán použitím nekorektních metod měření. Velikost chyby  $k_1a$  dat změřených nekorektními postupy je určena především schopností systému koaleskovat: největší chyby byly nalezeny u nekoalescentních vsádek, kde rovněž došlo k největšímu podhodnocení exponentu  $n_1$ .

## Symbody

- $a$  specifická mezifázová plocha disperze vztažená na jednotku objemu ( $\text{m}^{-1}$ )
- $c_{g,1}$  koncentrace kyslíku v plynné či kapalně fázi ( $\text{kmol m}^{-3}$ )
- $c_1^0$  rovnovážná koncentrace kyslíku v kapalně fázi ( $\text{kmol m}^{-3}$ )
- $C_{g,1}$  normalizované koncentrace kyslíku v plynné či kapalně fázi (–)
- $d_v$  průměr nádoby (m)
- $e$  příkon disipovaný v jednotce objemu kapalně fáze ( $\text{W m}^{-3}$ )
- $G$  signál sondy normalizovaný podle vztahu (11) (–)
- $k_1$  koeficient přestupu kyslíku v kapalně fázi ( $\text{m s}^{-1}$ )
- $k_1a$  objemový koeficient přestupu hmoty kyslíku ( $\text{s}^{-1}$ )
- $K_0$  rovnovážný součinitel,  $K_0 = c_1^0 / c_g$  (–)
- $n_{1,2}$  exponenty v rovnici (32)
- $p$  celkový tlak (Pa)
- $R$  univerzální plynová konstanta ( $\text{Pa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
- $t$  čas (s)
- $t_0$  čas (s)
- $T$  absolutní teplota (K)
- $v_g$  fiktivní rychlost plynu ( $\text{m s}^{-1}$ )
- $V_1$  objem kapalně fáze v reaktoru ( $\text{m}^3$ )
- $\bar{V}_g$  okamžitá hodnota zadržky plynu v reaktoru ( $\text{m}^3$ )
- $\bar{V}_g^0$  ustálená hodnota  $\bar{V}_g$  ( $\text{m}^3$ )
- $\bar{V}_g$  objemový průtok plynně fáze ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ )
- $\Theta$  čas dosažení ustálené hodnoty zadržky plynu v reaktoru,  $\bar{V}_g(\Theta) = \bar{V}_g^0$  (s)

## Indexy dolní

- $g$  v plynné fázi
- $l$  v kapalně fázi
- $1$  vstup do zařízení
- $2$  výstup ze zařízení

## Literatura

- [1] LINEK, V., VACEK, V., SINKULE, J., BENEŠ, P.: Measurement of Oxygen by Membrane-Covered Probes. Guidelines for Applications in Chemical and Biochemical Engineering, Ellis Horwood, Chichester 1988.
- [2] LINEK, V., VACEK, V., SINKULE, J., BENEŠ, P.: Měření koncentrace kyslíku membránou pokrytými kyslíkovými sondami. Academia Praha 1987.



- [3] LINEK, V., BENEŠ, P., VACEK, V.: Chem. Eng. Technol., **12**, 1989, s. 213.
- [4] LINEK, V., VACEK, V., BENEŠ, P.: Chem. Eng. J., **34**, 1987, s. 11. Sborník VŠCHT Praha, K21, 1987, s. 179.
- [5] LINEK, V. et al.: Biotechnol. Bioeng., **23**, 1981, s. 1467.
- [6] SCHUMPE, A., DECKWER, W. D.: Chem. Eng. Sci., **35**, 1980, s. 2221.
- [7] MIDOUX, N., LAURENT, A., CHARPENTIER, J. C.: AIChE J., **25**, 1980, s. 157.
- [8] JUDAT, H.: Ger. Chem. Eng., **5**, 1982, s. 357.
- [9] LINEK, V., VACEK, V.: Chem. Eng. Sci., **36**, 1981, s. 1747.
- [10] IMAY, Y., TAKEI, H., MATSUMURA, M.: Biotechnol. Bioeng., **29**, 1987, s. 982.
- [11] LINEK, V., BENEŠ, R., VACEK, V.: Biotechnol. Bioeng., **33**, 1989, s. 1406.
- [12] WEILAND, P. et al.: Chem. Eng. Technol., **9**, 1986, s. 143.
- [13] LINEK, V., BENEŠ, R., NOVORKA, F.: Biotechnol. Bioeng., **23**, 1981, s. 301.
- [14] CHAPMAN, C. V., GIBILARO, L. G., NIENOW, A. W.: Chem. Eng. Sci., **37**, 1982, s. 891.
- [15] GIBILARO, L. G. et al.: Chem. Eng. Sci., **40**, 1985, s. 1811.
- [16] DAVIES, S. et al.: The application of two novel technique for mass transfer coefficient determination to the scale-up of gas sparged agitated vessels. 5th European Conf. on Mixing, June 1985, Würzburg, F.R.G.
- [17] FUCHS, R., RYH, D. Y., HUMPHREY, A. E.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **10**, 1971, s. 190.
- [18] CALDERBANK, P. M.: Trans. Inst. Chem. Eng., **37**, 1959, s. 173.
- [19] ROBINSIN, C. W., WILKE, C. R.: Biotechnol. Bioeng., **15**, 1973, s. 755.
- [20] DANG, N. D. P., KARRER, D. A., DUNN, I. J.: Biotechnol. Bioeng., **19**, 1977, s. 853.
- [21] LINEK, V., BENEŠ, P., NOVORKA, F.: Biotechnol. Bioeng., **23**, 1981, s. 301.
- [22] LINEK, V., VACEK, V.: Biotechnol. Bioeng., **19**, 1977, s. 983.
- [23] LINEK, V., BENEŠ, P., HOLEČEK, O.: Biotechnol. Bioeng., **22**, 1988, s. 482.
- [24] LINEK, V., BENEŠ, P., VACEK, V., NOVORKA, F.: Chem. Eng. J., **25**, 1982, s. 77.
- [25] KAMP, E. et al.: Biotechnol. Bioeng., **30**, 1987, s. 179.
- [26] SMITH, J. M., van't RIET, K., MIDDLETON, J. C.: 2nd European Conf. on Mixing, 30th March 1977, Cambridge, England, F4-BHRA, Cranfield, 1978.
- [27] POLLARD, G. J.: Int. Symp. on Mixing, Faculté Polytechnique de Moná, February **21**, 1978, s. C4-1.
- [28] HASSAN, I. T. M.: Ph. D. Thesis. University of Waterloo, 1976.
- [29] NIENOW, A. W., WISDOM, D. J., MIDDLETON, J. C.: 2nd European Conf. on Mixing, 30th March 1977, Cambridge, England, F1-1, BHRA, Cranfield, 1978.
- [30] ROBINSON, C. W., WILKE, C. R.: AIChE J., **20**, 1974, s. 285.
- [31] HASSAN, I. T. M., ROBINSON, C. W.: Can. J. Chem. Eng., **58**, 1980, s. 198.
- [32] YOSHIDA, F., MIURA, Y.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **2**, 1963, s. 263.
- [33] PRASHER, B. D., WILLS, G. B.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **12**, 1973, s. 351.
- [34] KOETSIER, W. T., THOENES, D., FRANKENA, J. F.: Chem. Eng. J., **5**, 1973, s. 61.
- [35] LINEK, V., HOLEČEK, O.: Kvas. prům., **37**, 1991, s. 104.

Lektoroval doc. ing. Jan Páca, ČSc.

**Linek, V.—Holeček, C.: Kritická studie metod měření aerační kapacity  $k_a$  fermentorů. 2.: Dynamické metody měření.** Kvas. prům., **37**, 1991, č. 10–11 a 12, s. 291–293, 334–341.

V první části článku byly kvalitativně analyzovány obecné příči-

ny chyb při měření  $k_a$  a proveden rozbor ustálených metod měření. V této části jsou uvedeny výsledky experimentálního testování nejužívanějších dynamických metod. Testy byly prováděny porovnáním hodnot  $k_a$  naměřených zkoumanou metodou s hodnotami zjištěnými za identických podmínek jinou metodou, jejíž korektnost byla předem prokázána. Nejužívanější dynamické metody dávají v nekoalescentních vsádkách hodnoty  $k_a$  chybné až o stovky procent. Chyba je ve všech zkoumaných případech způsobena nesplnitelností podmínek matematického modelu transportu kyslíku pro nekoalescentní vsádky. Testy ukázaly, že pro velká zařízení je použitelná pouze metoda tlakového skoku, která dává správné výsledky i při aeraci nekoalescentní vsádky vzduchem.

**Linek, V.—Holeček, O.: Критический обзор методов измерения объемного коэффициента массопередачи  $k_a$  в ферменторах. 2. Динамические методы измерения.** Квас. прум., **37**, 1991, № 10–11 и 12, с. 291–293, 334–341.

В первой части статьи был произведен качественный анализ происхождения ошибок при измерении  $k_a$  и были обсуждены методы измерения. В этой части приведены результаты экспериментальной проверки преимущественно таких динамических методов. Проверки были выполнены сравнением значений  $k_a$  измеренных исследованным методом с значениями полученными при одинаковых условиях другим методом, корректность которого была заранее доказана. Показалось, что именно наиболее применяемые динамические методы дают в некоалесцентных жидкостях ошибочные значения  $k_a$  в пределах даже до 100 %. Во всех исследованных случаях причиной ошибки является математическая модель переноса кислорода для некоалесцентной жидкости. Проверки показали, что для промышленных аппаратов используемый только метод скачкового давления. Этот метод дает правильные результаты и при аэрации некоалесцентной жидкости с воздухом.

**Linek, V.—Holeček, O.: A Critical Study of Fermentor Aeration Capacity ( $k_a$ ) Measurement Methods. 2. Dynamic Measurement Methods.** Kvas. prům., **37**, 1991, No. 10–11 and 12, pp. 291–293, 334–341.

In the first part of the paper general causes of the  $k_a$  measurement errors were quantitatively analyzed and an analysis of the steady-state methods was presented. This part shows results of tests of mainly used dynamic methods. Measurements were tested by comparing  $k_a$  values resulting from the method tested with those found under identical conditions by a method, the reliability of which was proved in advance. Mainly used dynamic methods yield in noncoalescent systems errors of  $k_a$  values up to hundreds of per cent. In all cases tested the error was caused by incorrect assumptions in the oxygen transport model, because they cannot be fulfilled in the apparatus with a noncoalescent liquid. It was shown that for large equipment only the pressure-step method is applicable, which yields correct results even for air aeration in a noncoalescent liquid.

**Linek, V.—Holeček, O.: Kritische Studie der Messverfahren von Belüftungskapazität  $k_a$  von Fermentor. 2. Dynamische Messverfahren.** Kvas. prům., **37**, 1991, Nr. 10–11 und 12, s. 291–293, 334–341.

Im ersten Teil des Artikels wurden die allgemeinen Fehlerquellen bei  $k_a$ -Messungen analysiert und stationäre Methoden wurden diskutiert. In diesem Teil sind Ergebnisse der Experimentaltestung der dynamischen Methoden angeführt. Die Testung beruhte in Vergleichung der mit der untersuchten Methode gemessenen  $k_a$ -Werte mit den  $k_a$ -Werten, welche unter gleichen Bedingungen mit einer anderen, zweifellos korrekten Methode gemessen wurden. Es zeigte sich, dass gerade die beliebtesten dyna-

mischen Methoden zu einem Fehler in  $k_a$ -Bestimmung von bis hundertern Prozent führen. Der Fehler ist in allen untersuchten Fällen für nichtkoaleszend Einsatz. Die Testungen zeigten, dass

für grosse Anlagen kann nur die Methode des Drucksprunges verwendet werden. Diese Methode gibt korrekte Ergebnisse auch bei Belüftung von nichtkoaleszentem Einsatz.