

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechniki Krakowskiej

Szymon Skoneczny

**NIELINIOWA CHARAKTERYSTYKA STACJONARNA
BIOREAKTORÓW PRZEPLYWOWYCH
Z UNIERUCHOMIONYM BIOFILMEM**

Praca doktorska

Promotor: Prof. dr hab. inż. Bolesław Tabiś

Kraków 2013



„Matematyka jest językiem nauki i w wielu przypadkach pełne i dokładne wyjaśnienie koncepcji naukowej staje się możliwe dopiero wtedy, gdy użyje się szczegółowego wywodu matematycznego”.

Simon Sign, *Wielki wybuch, narodziny wszechświata*

Promotorowi pracy

*Prof. dr hab. inż. Bolesławowi Tabisiowi
składam podziękowania za wszechstronną
pomoc, cierpliwość i wiarę w moją osobę.*

Szymon Skoneczny

SPIS TREŚCI

Wykaz oznaczeń	1
1. Wstęp	5
1.1. Wprowadzenie.....	5
1.2. Rozpowszechnienie i znaczenie techniczne biofilmów	8
1.3. Przedmiot i cel pracy	10
2. Modelowanie matematyczne procesu w biofilmie	13
2.1. Sposoby ilościowego uwzględniania obecności biofilmu.....	13
2.1.1. Model Topiwali-Hamera	15
2.1.2. Modele heterogeniczne	16
2.1.3. Klasyfikacja modeli matematycznych biofilmów	17
2.2. Program badawczy	19
3. Przepływowy bioreaktor zbiornikowy z biofilmem na ścianach	23
3.1. Kinetyka procesu mikrobiologicznego.....	23
3.2. Model dynamiki biofilmu	28
3.2.1. Aerobowy proces dwusubstratowy.....	30
3.2.2. Proces mikrobiologiczny jednosubstratowy	34
3.2.3. Warunki stacjonarne w biofilmie	35
3.3. Metoda określania głębokości penetracji dyfuzyjnej	42
3.4. Model matematyczny barbotażowego bioreaktora zbiornikowego dla procesu aerobowego.....	57
3.4.1. Model nie uwzględniający obecności biofilmu	57
3.4.2. Model uwzględniający obecność biofilmu.....	60

4. Właściwości stacjonarne bioreaktora zbiornikowego z biofilmem na ścianach	65
4.1. Omówienie metody badawczej.....	65
4.2. Charakterystyka stacjonarna bioreaktora zbiornikowego z biofilmem dla kinetyki jednosubstratowej.....	68
4.3. Metoda badania stabilności lokalnej stanów stacjonarnych bioreaktora.....	71
4.4. Dyskusja wyników symulacji cyfrowych.....	75
4.5. Uwzględnienie rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie.....	84
4.5.1. Fakty empiryczne.....	84
4.5.2. Zastosowanie automatów komórkowych do określenia struktury biofilmu...92	
4.5.3. Wpływ struktury biofilmu na stacjonarne właściwości bioreaktora.....	107
5. Reaktor rurowy z immobilizowanym biofilmem.....	115
5.1. Bioreaktory rurowe w biotechnologii.....	115
5.2. Model bioreaktora	120
5.3. Metoda wyznaczania stanów stacjonarnych bioreaktora rurowego z biofilmem na ścianach	126
5.4. Konsekwencje procesowe obecności biofilmu w bioreaktorze rurowym	127
6. Podsumowanie wyników i wnioski.....	133
Uzupełnienie A	143
Uzupełnienie B.....	146
Uzupełnienie C.....	150
Uzupełnienie D	151
Literatura.....	153
Summary	165

WYKAZ OZNACZEŃ

a	zewnątrzna powierzchnia właściwa biofilmu w aparacie	[1/m]
a_b	współczynnik aktywności biofilmu	
ak_c	objętościowy współczynnik wnikania tlenu z powietrza do fazy ciekłej	[1/h]
c_A, c_B, c_T	stężenie odpowiednio substratu limitującego, biomasy oraz tlenu	[kg/m ³]
Bi	liczba Biota	
d	średnica	[m]
D_e	efektywny współczynnik dyfuzji w biofilmie	[m ² /h]
F_V	objętościowe natężenie przepływu przez bioreaktor	[m ³ /h]
F_{Vf}	natężenie przepływu strumienia zasilającego	[m ³ /h]
F_{Vr}	natężenie przepływu strumienia recyrkulowanego	[m ³ /h]
g	przyspieszenie ziemskie	[m/s ²]
h	współrzędna wysokości w aparacie	[m]
H	wysokość układu dwufazowego ciec-z-gaz w bioreaktorze	[m]
H_0	wysokość słupa cieczy nienagazowanej	[m]
k	maksymalna szybkość wzrostu mikroorganizmów	[1/h]
k_s	współczynnik wnikania masy od cieczy do biofilmu	[m/h]
K	stała równowagi międzyfazowej gaz-ciecz	[m _c ³ / m _g ³]
K	stała nasycenia w równaniu kinetycznym	[kg/m ³]
K_{in}	stała inhibicji	[kg/m ³]
L_a	grubość biofilmu aktywnego, głębokość penetracji dyfuzyjnej w biofilmie	[m]
L_b	grubość biofilmu	[m]
L_r	długość reaktora rurowego	[m]
m	masa	[kg]
m	stosunek stężeń wybranych reagentów w strumieniach zasilających	

J	macierz Jacobiego	
p	wektor parametrów modelu	
r_A	szybkość zużywania substratu węglowego A	[kg/m ³ ·h]
r_B	szybkość wzrostu biomasy	[kg/m ³ ·h]
r_T	szybkość zużywania tlenu	[kg/m ³ ·h]
r_{det}	szybkość zrywania biofilmu	[kg/m ² ·h]
r_o	szybkość obumierania mikroorganizmów	[kg/m ³ ·h]
S	przekrój poprzeczny aparatu	[m ²]
t	czas	[s], [h]
u	prędkość (ogólnie)	[m/s], [m/h]
u_b	prędkość lokalna w biofilmie	[m/h]
u_b	prędkość wznoszenia pęcherzy gazowych	[m/s], [m/h]
V	objętość	[m ³]
w_{BA}, w_{BT}	współczynniki wydajności biomasy	[kg B/kg <i>i</i>]
x	współrzędna bieżąca w biofilmie lub w reaktorze rurowym	[m]
x	wektor zmiennych stanu	
X_B	udział aktywnej biomasy przeniesionej z biofilmu do cieczy	
z	bezwymiarowa współrzędna w biofilmie	
Z	bezwymiarowa współrzędna w aparacie	

Symbole greckie

α	stopień przemiany substratu węglowego (limitującego)
β	bezwymiarowe stężenie biomasy w fazie ciekłej
γ	bezwymiarowe stężenie tlenu rozpuszczonego w cieczy
δ	bezwymiarowe stężenie tlenu w biofilmie
$\varepsilon, \varepsilon^g$	odpowiednio stopień zatrzymania cieczy i gazu
ε_b	porowatość biofilmu
ζ	stopień rozwinięcia zewnętrznej powierzchni biofilmu
η	bezwymiarowe stężenie substratu węglowego w biofilmie
λ	wektor parametrów modelu (ogólnie)
λ	parametr kontynuacyjny

ξ	parametr związany z geometrią aparatu	
ρ	gęstość	[kg/m ³]
τ	średni czas przebywania	[h]
Φ	moduł Thielego dla biofilmu	

Indeksy górne

- c - faza ciekła
- g - faza gazowa (powietrze)

Indeksy dolne

- a - dotyczy komórek aktywnych
- A - substrat węglowy, substrat ograniczający wzrost biomasy
- b - dotyczy biofilmu
- B - biomasa mikroorganizmów
- f - strumień zasilający
- i - dotyczy komórek nieaktywnych (inertnych biologicznie)
- k - dotyczy komórek mikroorganizmów
- s - dotyczy stężeń na powierzchni biofilmu
- T - tlen
- w - dotyczy wody

1. WSTĘP

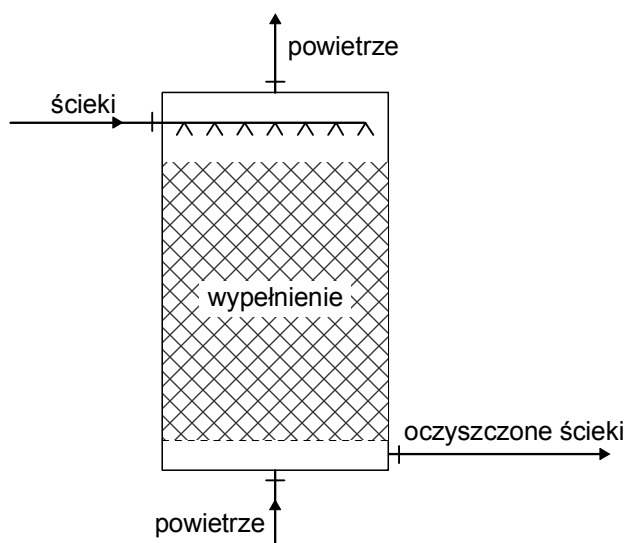
1.1. Wprowadzenie

Racjonalne gospodarowanie odpadami oraz kontrola zagrożeń w produkcji przemysłowej, przetwórstwie i rolnictwie należą do priorytetowych zadań w zrównoważonym rozwoju przemysłu i ochronie środowiska. Zagadnienia takie jak: przewidywanie zmian środowiska w skali globalnej, czy tematyka obiegu wody, to problemy priorytetowe dla współczesnego świata. Obieg wody należy do podstawowych cykli środowiskowych pozwalający żyć ludziom i innym organizmom. Ze względu na to, że woda jest zarówno zasobem naturalnym, jak i odbiornikiem odpadów, wymaga ona szczególnej ochrony. Unia Europejska oraz rządy poszczególnych państw ustaliły ostre ograniczenia na emisję zanieczyszczeń do atmosfery oraz w ściekach odprowadzanych do naturalnych odbiorników. Łączy się to z usprawnieniem działania wielu stacji uzdatniania wody oraz ze stosowaniem technologii biologicznego oczyszczania ścieków będącej najskuteczniejszą metodą usuwania toksycznych związków.

W porównaniu z innymi krajami europejskimi, zasoby wody w Polsce w przeliczeniu na mieszkańca są niewielkie. Ponadto rzeki w stanie dobrym i bardzo dobrym stanowią zaledwie około 7 %, natomiast w stanie słabym i złym - aż 26 % ogółu rzek [1]. Monitoring jakości wód podziemnych w Polsce w roku 2011 wykazał, że wody o słabej jakości stanowią aż 30,1 % ogółu wód podziemnych. Zgodnie z założeniami Unii Europejskiej do roku 2015, stan ekologiczny i chemiczny wód powierzchniowych i podziemnych krajów członkowskich, w tym również Polski, ma być co najmniej dobry [2]. Zważywszy na małe zasoby wody w Polsce i ich zły stan, uzasadniony jest nacisk na redukcję ilości ścieków, ich oczyszczanie oraz prowadzenie daleko posuniętych badań naukowych mających na celu stworzenie nowych i udoskonalanie obecnie stosowanych technologii oczyszczania ścieków.

Problem ścieków i odpadów w starożytności rozwiązywany był przez wprowadzenie ich do naturalnych zbiorników wodnych, takich jak morza, rzeki i

jeziora. Środowiska wodne posiadają naturalną zdolność do rozkładu zanieczyszczeń wskutek procesów mikrobiologicznych. Mineralizacja zanieczyszczeń polega na tlenowym, mikrobiologicznym rozkładzie zanieczyszczeń do prostych związków mineralnych: dwutlenku węgla i wody. Rośliny zielone żyjące w tych zbiornikach wiążą powstający dwutlenek węgla i wytwarzają tlen zużywany do rozkładu zanieczyszczeń organicznych [3]. Jednakże zbyt duża ilość zanieczyszczeń organicznych w zbiornikach wodnych doprowadza do procesów beztlenowego rozkładu, czemu towarzyszy powstawanie siarczków i amin o nieprzyjemnym zapachu i powoduje znaczne pogorszenie stanu czystości wód. Dlatego wraz z rozwojem cywilizacji i wiążącym się z nim wzrostem produkcji ścieków i odpadów, człowiek zmuszony został do ingerowania w sposób sztuczny w proces oczyszczania ścieków. Człowiek obserwując zjawiska biologiczne zachodzące w środowisku naturalnym, postanowił wykorzystać je w praktyce przemysłowej. Oprócz mikroorganizmów, które rozkładają toksyczne związki, człowiek użył zwierząt, takich jak np. małże i pstrągi, które z kolei są dobrym biologicznym wskaźnikiem czystości wody opuszczającej oczyszczalnię.

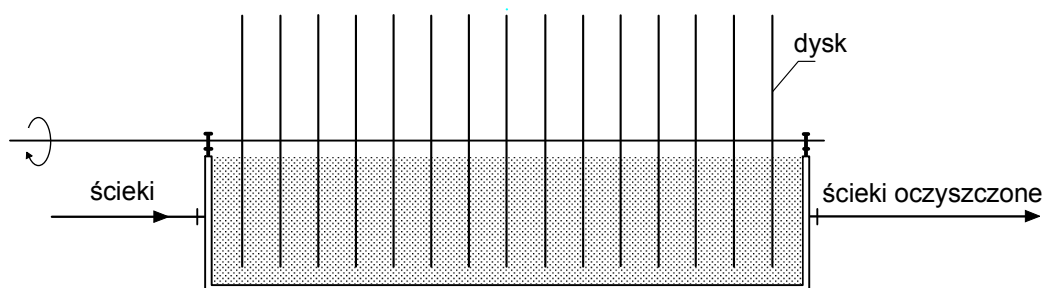


Rys. 1.1. Schemat złoza zraszanego stosowanego do immobilizacji mikroorganizmów

Wysoki wzrost uprzemysłowienia Anglii w XIX wieku spowodował w tym kraju znaczny przyrost ilości odpadów i ścieków. Doprowadziło to do tak znacznego zanieczyszczenia wód, że mieszkańcom dużych aglomeracji groziły epidemie chorób zakaźnych. Zagrożenie to spowodowało, że konieczne stało się efektywne i szybkie

rozkładanie związków toksycznych. W roku 1893 zainstalowano pierwszy biologiczny filtr zraszany służący do oczyszczania ścieków. W instalacji tej mikroorganizmy narastały na tłuczonym kamieniu. Była to prawdopodobnie pierwsza konstrukcja reaktora z biofilmem [4]. Rozwiązania oparte na technologii filtrów zraszanych (rys. 1.1) dominowały wśród metod oczyszczania ścieków do lat dwudziestych XX wieku. Współczesne złoża zraszane wypełniane są głównie materiałem z tworzywa syntetycznego, które w przeciwieństwie do kamienia jest lekkie i zapewnia dużą powierzchnię właściwą dostępną dla narastania biofilmu.

W latach sześćdziesiątych XX w. w Europie w komercyjnym zastosowaniu pojawiły się bioreaktory dyskowe (*Rotating biological contactors*). Reaktor tego typu zbudowany jest z równoległych dysków osadzonych na wspólnym wale, częściowo zanurzonych w fazie ciekłej (rys. 1.2). Dyski, wykonane z różnych materiałów, w tym również ze styropianu, stanowią podłoże dla narastającego biofilmu, a ich obracanie powoduje periodyczny kontakt biofilmu z powietrzem [5]. Według Wika [6], można wpływać na szybkość procesu mikrobiologicznego poprzez regulację szybkości obrotów dysków.



Rys. 1.2. Schemat rotacyjnego bioreaktora dyskowego

Często stosowanymi typami bioreaktorów z biofilmem są dwu- i trójfazowe bioreaktory fluidyzacyjne [7-14]. Nośnikiem biofilmu są drobnoziarniste materiały, charakteryzujące się znaczną zewnętrzną powierzchnią właściwą przypadającą na jednostkę objętości aparatu. Oprócz wyżej wymienionych bioreaktorów, stosuje się wiele innych typów bioreaktorów z biofilmem, takich jak np. fermentory ze stałą grubością biofilmu (*Constant depth film fermentor - CDF*), w których grubość biofilmu jest kontrolowana poprzez usuwanie nadmiaru biomasy za pomocą mechanicznego ostrza [15], bioreaktory rurowe [16-19], membranowe [20-21], aparaty

airlift (*Biofilm airlift suspension* - BAS) [22-23], reaktory z wewnętrzną cyrkulacją (*Internal circulation* - IC) [24] i inne. Szybkość cyrkulacji cieczy wewnątrz aparatu airlift zależy od intensywności napowietrzania strefy wznoszenia. Biofilm narasta na drobnoziarnistym materiale, np. piasku czy węgla aktywnym. Tak powstałe bioziarna cyrkulują razem z cieczą pomiędzy strefą wznoszenia i strefą opadania. Z kolei w reaktorze IC gaz powstały w anaerobowym procesie mikrobiologicznym wykorzystywany jest jako siła napędowa powodująca cyrkulację cząstek stałych i płynów w aparacie [24].

W wymienionych powyżej aparatach, konstrukcyjnie lub ruchowo zapewniono dużą powierzchnię do narastania biofilmu. Bioreaktory takie, w porównaniu z aparatami wykorzystującymi mikroorganizmy jedynie pływające w fazie ciekłej, wykazują wiele zalet. Wynikają one z cech, które wymieniono poniżej.

a) W bioreaktorach z zawieszonym wzrostem mikroorganizmów (*Suspended growth*) do uzyskania wysokich stopni przemiany substratów konieczne jest użycie dużych czasów przebywania cieczy w aparacie. Wynika to z małej szybkości procesów mikrobiologicznych. W warunkach ustalonych właściwa szybkość wzrostu biomasy jest równa odwrotności średniego czasu przebywania cieczy. Zmniejszenie średniego czasu przebywania poza pewną wartość graniczną powoduje wymycie biomasy i utratę zdolności produkcyjnej bioreaktora. Duże czasy przebywania wymuszają z kolei budowę dużych jednostek. Immobilizacja biofilmu daje możliwość rozdzielenia czasu przebywania cieczy od czasu przebywania biomasy. Wówczas możliwe jest prowadzenie procesu przy większych objętościowych natężeniach zasilania, czyli poniżej czasu wymycia mikroorganizmów [25].

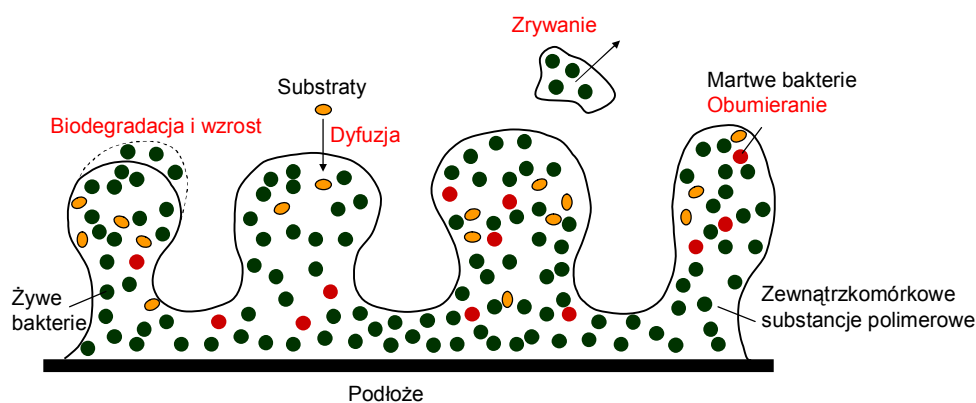
b) Duży udział immobilizowanego biofilmu na rozwiniętej powierzchni aparatu lub nośnika prowadzi do powstania zjawiska, które nazwano pozorną redukcją inhibicji substratem.

c) W biofilmach wielogatunkowych mikroorganizmy wolniej wzrastające, np. autotrofy, chronione są przed wymywaniem, co jest związane z ich rozwojem u podstawy biofilmu, dzięki czemu są mniej podatne na siły ścinające i zrywanie [24].

d) Biofilmy wykazują zwiększoną odporność na działanie toksycznych związków, niż biomasa zawieszona w fazie ciekłej [25].

1.2. Rozpowszechnienie i znaczenie techniczne biofilmów

Biofilm bakteryjny to wieloskładnikowa struktura biologiczna, zawierająca komórki mikroorganizmów, przyczepiona do stałego podłoża lub porowatego materiału albo nawzajem do siebie. Ta forma występowania bakterii jest bardzo rozpowszechniona na naszej planecie. Niemalże każde naturalne środowisko wodne umożliwia rozwijanie się bakterii w postaci biofilmów. Są to układy złożone, zarówno pod względem procesów w nich zachodzących, morfologii oraz składu (rys. 1.3). Zjawiska natury chemicznej, fizycznej i biologicznej zachodzące wewnątrz biofilmów czynią je wyjątkową formą życia, która może rozwijać się w nieprzyjnym środowisku, a nawet wykazywać odporność na toksyczne związki i antybiotyki.



Rys. 1.3. Rysunek schematyczny biofilmu

Przez wiele lat panowała opinia, że pod względem strukturalnym biofilm jest mniej więcej homogeniczną warstwą mikroorganizmów osadzonych wewnątrz macierzy zewnątrzkomórkowych biopolimerów, w skład których wchodzi głównie polisacharydy, a także proteiny, glikoproteiny, glikolipidy i niekiedy zewnątrzkomórkowe DNA [26]. Rozwój technik analitycznych w latach osiemdziesiątych XX wieku pozwolił na ujawnienie, że biofilmy mogą przyjmować skomplikowaną strukturę, począwszy od porowatej, przez kanałową, aż do struktur przypominających kształtem grzyby [27]. Obecnie do ilościowego opisu morfologii biofilmu stosuje się takie wielkości jak: grubość biofilmu, chropowatość powierzchni, porowatość, stopień rozwinięcia powierzchni (definiowany jako stosunek powierzchni zewnętrznej biofilmu do powierzchni podłoża, na którym narasta [28]), wymiar fraktalny [29].

Przy braku stabilności biologicznej wody, a więc gdy zawiera ona organiczne i nieorganiczne substancje pokarmowe, dochodzi do rozwoju bakterii w instalacjach wody użytkowej. Biofilmy formujące się w rurociągach dostarczających ciepłą wodę użytkową są głównym źródłem bakterii *Legionella*, wywołujących tzw. chorobę legionistów [30]. Nazwa tej choroby pochodzi od ofiar pierwszej jej epidemii, która miała miejsce w roku 1976 w Filadelfii w trakcie zjazdu weteranów wojennych. Wywołana przez bakterie rozwijające się w systemie klimatyzacji choroba legionistów pochłonęła wtedy 26 ofiar śmiertelnych. W latach 2007-2008 zanotowano 779 przypadków śmiertelnych tej choroby w Europie [31]. Najpopularniejszą metodą dezynfekcji jest metoda termiczna, polegająca na podgrzaniu wody w całej instalacji powyżej 70 °C. Wtedy chorobotwórcza bakteria ulega nieodwracalnej degradacji. Chorobotwórcze właściwości biofilmów powodują, że konieczne jest prowadzenie badań naukowych na temat powstawania i usuwania biofilmów w implantach medycznych, systemach dystrybucji wody pitnej, ciepłej wody użytkowej i innych.

Udowodniono, że powstawanie biofilmów wpływa na szybkość korozji metali. Zjawisko to nazywane jest mikrobiologicznie wzbudzoną korozją [32] lub biokorozją [33]. Badania poświęcone biokorozji trwają od ponad 50 lat. Zjawisko to posiada duże znaczenie ekonomiczne i środowiskowe. Spośród zagrożeń stwarzanych przez mikrobiologicznie wzbudzoną korozję należy wymienić niszczenie materiałów budowlanych, z których wykonane są budynki, w tym również zabytki. Zanieczyszczenia biofilmami oraz produktami biokorozji zmniejszają wydajność wymienników ciepła. Stwarza to zagrożenie w układach chłodzących, np. w elektrowniach. Usuwanie biofilmów w skali przemysłowej jest procesem koniecznym i ogromnie kosztownym [6].

Podsumowując powyższy krótki przegląd, można mówić zarówno o negatywnych, jak i o pozytywnych skutkach obecności biofilmów. Jak wspomniano powyżej, w wielu procesach biotechnologicznych biofilmy odgrywają pożądaną rolę jako efektywne narzędzia zwiększające wydajność procesów mikrobiologicznych. Badania nad kontrolowanym i ukierunkowanym wykorzystaniem biofilmów, jak i nad zwalczaniem biofilmów szkodliwych prowadzi się w wielu ośrodkach na świecie. Również i w Polsce prowadzi się podobne badania, zarówno nad wykorzystaniem biofilmów w biologicznym oczyszczaniu ścieków [34-37], ochrony przed korozją [38] jak i usuwania biofilmów w przemyśle spożywczym [39].

1.3. Przedmiot i cel pracy

Dotychczas opublikowane prace dotyczące stacjonarnych i dynamicznych właściwości bioreaktorów z biofilmem dotyczą przede wszystkim fluidyzacyjnych bioreaktorów dwu- i trójfazowych. Udział biofilmu przypadający na jednostkę objętości takich aparatów jest znaczny. Należy jednak zaznaczyć, że powstawanie biofilmów w środowiskach wodnych jest w zasadzie zjawiskiem nieuniknionym, jeśli tylko w środowisku tym znajdują się żywe bakterie i odpowiedni substrat będący dla nich pożywką [40, 41]. Dlatego z obecnością biofilmów mamy również do czynienia w rurociągach wodnych, kanałach napowietrzających, w różnego rodzaju biofiltrach i w aparatach typu zbiornikowego.

Pomimo tego, że biofilm może powstawać również w aparatach zbiornikowych lub rurowych, nie ma, jak dotychczas, wyczerpującego opracowania, którego celem byłoby określenie wpływu obecności biofilmu na charakterystykę stacjonarną takich bioreaktorów. Tymczasem występują one licznie, i to w ogromnie zróżnicowanych skalach; od laboratoryjnej do przemysłowej. Przykłady zastosowań laboratoryjnych bioreaktorów zbiornikowych – do badań kinetyki procesów mikrobiologicznych – podano m.in. w pracach Pawlowskiego i Howella [42], Sekera i współautorów [43] oraz Dokianakisa i współautorów [44]. Z punktu widzenia modelowania matematycznego, duże napowietrzane i mieszane baseny stosowane w oczyszczalniach ścieków również można traktować jako przepływowe bioreaktory zbiornikowe [45]. Aparatów zbiornikowych używa się również w procesach anaerobowych, np. do otrzymywania wodoru [46] lub etanolu [47].

Bioreaktory rurowe w skali przemysłowej wykorzystywane są na przykład do produkcji etanolu [48, 49] lub biopestycydów [18]. Aparaty te są również stosowane w badaniach laboratoryjnych [50, 51]. Z punktu widzenia modelowania matematycznego, bioreaktorami rurowymi są nie tylko aparaty konstrukcją przypominające klasyczne rurowe reaktory chemiczne, np. fotobioreaktory, ale również i sieci instalacji wodnych, wewnątrz których może nastąpić immobilizacja mikroorganizmów. Takie obiekty można modelować jako aparaty o przepływie tłokowym. Wielkoskalowymi bioreaktorami, traktowanymi ilościowo jako aparaty rurowe, są również kanały napowietrzające [52, 53]. Tak więc, bioreaktory rurowe, podobnie jak reaktory zbiornikowe, również występują w różnych skalach.

Biorąc pod uwagę znaczenie i rozpowszechnienie przepływowych bioreaktorów zbiornikowych i rurowych, zaproponowano stosowny program badawczy, mający na celu utworzenie metod wyznaczania ich stanów stacjonarnych, a następnie poznanie charakterystyki nieliniowej tych stanów. Program ten zrealizowano w ramach niniejszej pracy.

2. MODELOWANIE MATEMATYCZNE PROCESU W BIOFILMIE

2.1. Sposoby ilościowego uwzględniania obecności biofilmu

Model matematyczny, to uproszczona reprezentacja rzeczywistości oparta na hipotezach i związkach ilościowych użytych w celu racjonalizacji obserwacji, a jednocześnie prowadząca do głębszego zrozumienia zasad leżących u podstaw badanych problemów i obiektów w najróżniejszych dziedzinach nauki [54]. Modele matematyczne stosowane są nie tylko do wyjaśniania eksperymentalnie zaobserwowanych zjawisk, ale również do jakościowych i ilościowych przewidywań będących podstawą projektowania, optymalizacji i syntezy układów regulacji automatycznej analizowanych obiektów. Modelowanie matematyczne jest użytecznym narzędziem również w pracach eksperymentalnych. Stanowi bowiem wskazówkę co do zakresu wymaganych pomiarów, a poprzez analizę czułości parametrycznej umożliwia identyfikację tych parametrów modelu, które powinny zostać wyznaczone ze szczególną dokładnością.

Na przełomie lat 60-tych i 70-tych ubiegłego wieku zaczęto interesować się tworzeniem modeli matematycznych bioreaktorów z biofilmem [55-57]. Były to najprostsze próby, nie oparte w pełni lub w ogóle na rzeczywistych zjawiskach zachodzących wewnątrz biofilmu. Natomiast badania nad zjawiskiem narastania biofilmu i jego podstawowych właściwości są prowadzone od ponad 40 lat [58, 59]. Pierwsze modele matematyczne biofilmów zakładały jego płaską geometrię i jednorodny rozkład biomasy. Za pomocą tych modeli opisywano zużywanie i dyfuzję pojedynczego substratu limitującego. W roku 1986 Wanner i Gujer [60] opracowali model biofilmu, który uwzględniał w swej strukturze obecność kilku gatunków mikroorganizmów, transport komórek, obecność zewnątrzkomórkowych substancji polimerowych, cząsteczki organiczne i nieorganiczne oraz składniki rozpuszczone. Modele biofilmów, w których uwzględniono kinetykę wielosubstratową oraz różne gatunki mikroorganizmów określane są mianem modeli drugiej generacji [61].

Symulacje wykonane przy użyciu takich modeli stanowiły duży wkład w poznanie, zrozumienie i interpretację zjawisk zachodzących wewnątrz biofilmu. Wśród tych zjawisk należy wymienić szybkość zużywania i przenoszenia substratów, szybkość narastania biofilmu, interakcję pomiędzy gatunkami, zrywanie biofilmu oraz wpływ antybiotyków na obumieranie mikroorganizmów [62, 63]. Opracowany przez Wannera i Gujera model biofilmu był bardzo nowatorski, czego dowodzi stosowanie go również po roku 2000 [64].

Postęp w badaniach eksperymentalnych, ale również i teoretycznych, nad biofilmami stał się możliwy dzięki znacznemu rozwojowi w technice mikroskopii. Ważnym narzędziem w tym zakresie jest konfokalna skaningowa mikroskopia laserowa (*CSLM*). Technika ta pozwala na uzyskanie obrazów trójwymiarowych *in situ*. Dzięki temu możliwe są badania żywych biofilmów, a więc ich rozwoju i reakcji na zmienne warunki środowiskowe [65]. Zastosowanie najnowszych urządzeń analitycznych, takich jak konfokalny skaningowy mikroskop laserowy, daje możliwość prowadzenia bardziej szczegółowych obserwacji i weryfikacji wyników symulacji komputerowych. Zastosowanie nowoczesnej mikroskopii w latach 90-tych wykazało, że morfologia biofilmu jest znacznie bardziej złożona, niż jak do tej pory sądzono. Należało zatem opracować nowe modele, które byłyby w stanie ująć zjawisko strukturalnej heterogeniczności biofilmów. Rozwiązaniem stały się modele dyskretne.

Modele dyskretne, określane mianem modeli trzeciej generacji, umożliwiają określenie przestrzennej budowy biofilmów na podstawie lokalnych interakcji między mikroorganizmami, a ich otoczeniem. Do tej grupy modeli zalicza się dwu- i trójwymiarowe modele oparte na odpowiednio zdefiniowanej siatce (automaty komórkowe) oraz oparte na osobnikach, w literaturze angielskiej nazywane *Individual-based models* lub *Particle-based models* [61]. Modelowanie biofilmu przy użyciu automatów komórkowych zostało użyte w pracach między innymi Picioreanu i współautorów [54, 66-68], Pizarro i współautorów [69-71] oraz Morgnerotha i współautorów [72, 73]. Głównym celem badań z użyciem modeli trzeciej generacji stało się określenie dynamiki wzrostu biofilmu na podstawie parametrów fizycznych, biologicznych i chemicznych zaangażowanych w proces tworzenia biofilmu. Najnowsze prace o charakterze poznawczym, z użyciem modeli trzeciej generacji, dotyczą np. wpływu obumierania mikroorganizmów na rozwój biofilmu [74] oraz

dynamiki wzrostu bakterii fotosyntetycznych [75]. W pracy Liao i współautorów [75], automaty komórkowe zastosowano również do wyznaczenia optymalnych warunków pracy bioreaktora.

Historia automatów komórkowych miała początek w latach 40-tych dwudziestego wieku, gdy słynny matematyk John von Neumann badał możliwość stworzenia samoreprodukującej się maszyny. Niestety, budowa takiej maszyny wiązała się z ogromnymi trudnościami technicznymi. Za namową polskiego matematyka Stanisława Ulama, von Neumann skoncentrował się na matematycznej abstrakcji swojego projektu [76]. Dalsze prace doprowadziły do powstania pierwszego automatu komórkowego. Pomimo pierwotnego przeznaczenia, rozkwit zastosowania tej metody nastąpił w latach 80-tych w modelowaniu złożonych układów dynamicznych; między innymi w socjologii, fizyce i biologii, również w modelowaniu biofilmów. Dzięki automatom komórkowym stało się możliwe modelowanie przestrzennej struktury biofilmu, która - jak się okazało - jest ważną cechą procesową biofilmu i obecnie obiektem wielu badań eksperymentalnych [77] i teoretycznych [78].

2.1.1. Model Topiwali-Hamera

Jeden z pierwszych modeli biofilmu został zaproponowany przez Topiwalę i Hamera [56]. Idea tego modelu opiera się na założeniu braku zewnętrznych i wewnętrznych oporów przenoszenia masy, a więc przyjmuje się, że mikroorganizmy w biofilmie mają równie łatwy dostęp do substratów co mikroorganizmy swobodnie unoszące się w fazie ciekłej. W tej metodzie całkowicie pomija się fizyczne zjawiska zachodzące wewnątrz biofilmu, takie jak dyfuzja substratu czy zrywanie biofilmu. Pomimo tych daleko idących uproszczeń, model ten był [57] i w dalszym ciągu jest [79, 80] stosowany w badaniach nieliniowych właściwości bioreaktorów. W pracy Russo i współautorów [80] dodatkowo uwzględnione zostało zrywanie biofilmu. Warto zwrócić uwagę, iż istnieją znane i stosunkowo niedawno opublikowane opracowania na temat analizy nieliniowej bioreaktorów zbiornikowych, które w ogóle nie uwzględniają obecności biofilmu na ścianach aparatów [81-85].

W oryginalnym modelu Topiwali-Hamera grubość biofilmu jest stała i z góry założona. W 2006 roku Dokianakis i współautorzy [44] użyli zmodyfikowanej wersji

modelu Topiwali-Hamera do badań kinetycznych w przepływowym bioreaktorze zbiornikowym. Biofilm w tym modelu został podzielony na dwie strefy: aktywną i nieaktywną. W procesie mikrobiologicznym uczestniczy aktywny obszar biofilmu. Natomiast w obszarze nieaktywnym stężenie substratu limitującego jest równe zeru. Zastosowano tzw. aproksymację zerowego rzędu, która polega na przyjęciu, że dane równanie kinetyczne procesu mikrobiologicznego aproksymuje się równaniem kinetycznym zerowego rzędu. Ponadto, przyjmując założenie o braku zewnętrznych oporów przenoszenia masy, wyznaczono analitycznie grubość aktywną biofilmu, zwaną także głębokością penetracji dyfuzyjnej. Aproksymacja zerowego rzędu jest często stosowanym uproszczeniem w równaniu kinetycznym Monoda [86, 87]. Natomiast w literaturze brak jest doniesień o stosowaniu tej metody do innych modeli kinetycznych.

2.1.2. Modele heterogeniczne

Modele heterogeniczne, uwzględniające zewnętrzne i wewnętrzne opory przenoszenia masy stanowią dokładniejsze odzwierciedlenie rzeczywistości, niż model Topiwali-Hamera. Z tego powodu stanowią bardziej wiarygodne narzędzie służące do opisu najważniejszych zjawisk przebiegających w bioreaktorach z biofilmem.

W bioreaktorze z immobilizowanym biofilmem proces mikrobiologiczny przebiega w fazie ciekłej oraz w fazie biofilmu. Mamy wtedy do czynienia z tzw. mieszanym wzrostem biomasy (*suspended and attached growth*). Rozpuszczone w cieczy substraty przenikają do biofilmu, a wewnątrz niego są transportowane poprzez dyfuzję. Substraty są jednocześnie zużywane do wzrostu bakterii. Zastosowanie modelu heterogenicznego oznacza, że bilanse masowe formułowane są oddzielnie dla każdej z faz.

Minęło 40 lat od opublikowania pracy Pawlowsky'ego i współautorów [57], w której zastosowano model Topiwali-Hamera do wyznaczenia nieliniowej charakterystyki stacjonarnej przepływowego bioreaktora zbiornikowego z biofilmem na jego ścianach. W literaturze zagranicznej nie ma, jak dotychczas, doniesień na temat analizy nieliniowej stanów stacjonarnych takich bioreaktorów z wykorzystaniem modeli heterogenicznych. Prawdopodobnie przyczyną jest konieczność tworzenia

złożonych procedur numerycznych związana z zastosowaniem wspomnianych modeli. Wyniki takiej analizy, z zastosowaniem modelu heterogenicznego, opublikowano dopiero w roku 2011, w odniesieniu do stacjonarnych i dynamicznych właściwości trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego [25].

2.1.3. Klasyfikacja modeli matematycznych biofilmów

W raporcie [61], wydanym w roku 2006, będącym najobszerniejszą do tej pory pozycją literaturową poświęconą modelowaniu matematycznemu biofilmów, dokonano ich podziału, na podstawie przyjętych uproszczeń, na modele analityczne, pseudoanalityczne, jednowymiarowe modele numeryczne oraz dwu- i trójwymiarowe modele numeryczne. Najbardziej rozbudowane modele dwu- i trójwymiarowe dają dodatkowo możliwość uwzględnienia transportu masy przez adwekcję. Dokonuje się tego poprzez obliczenie pola prędkości cieczy w najbliższym otoczeniu biofilmu. Modele analityczne i pseudoanalityczne posiadają znaczące ograniczenia (Tabela 2.1); przede wszystkim nie dają możliwości prawidłowego symulowania biofilmów, w których proces mikrobiologiczny zachodzi zgodnie z kinetyką wielosubstratową. Z tego powodu ich stosowalność jest znacznie ograniczona.

Tabela 2.1. Możliwości symulacyjne poszczególnych modeli biofilmów

Właściwość	Modele			
	A	PA	N1	N2/N3
Dynamika wzrostu	-	-	+	+
Heterogeniczna struktura	-	-	o	+
Kinetyka wielosubstratowa	o	o	+	+
Biofilm wielogatunkowy	o	o	+	+
Zewnętrzne opory wnikania masy	o	o	+	+
Hydrodynamika cieczy w otoczeniu biofilmu	-	-	-	+

(-) Właściwość nie może być symulowana; (o) właściwość może być symulowana, ale z ograniczeniami, (+) właściwość może być symulowana; A – modele analityczne, PA – pseudoanalityczne, N1 – numeryczne jednowymiarowe, N2/N3 – numeryczne dwu- i trójwymiarowe

Wyniki otrzymane przy użyciu modeli jednowymiarowych, o akronimie 1-D, były w literaturze porównywane z wynikami uzyskanymi przy użyciu bardziej złożonych modeli dwuwymiarowych, tj. 2-D, w pracy Morgenrotha i współautorów [72]. Cytowani autorzy wykazali, że użycie modeli 1-D daje zupełnie dobre rezultaty przy mniejszym nakładzie obliczeń, w porównaniu z modelami dwu- i trójwymiarowymi. Opierając się na tych obserwacjach, w analizie nieliniowej stanów stacjonarnych, będącej przedmiotem badań tej pracy, zastosowano modele 1-D. Przedstawiona powyżej klasyfikacja na modele analityczne, pseudoanalityczne, numeryczne jednowymiarowe i numeryczne dwu- i trójwymiarowe wystarczająco dobrze obrazuje postęp na przestrzeni dekad i obecny stan wiedzy w tym zakresie badawczym.

Prace opublikowane w ostatnich latach [88, 89] opisujące postępy w dziedzinie modelowania matematycznego biofilmów świadczą o nieustannym rozwijaniu tej problematyki. Jednym z elementów tego postępu jest tworzenie podziału modeli biofilmów w oparciu również o inne kryteria, tak jak to uczyniono w publikacji Wanga i Zhanga [35]. Uwzględniono tam między innymi różne sposoby opisu dyfuzyjnego ruchu masy w biofilmie. Symulacja dyfuzji może być przeprowadzona z użyciem modelu ciągłego, bądź dyskretnego. Kolejne kryterium oparte jest na sposobie ujęcia rozprzestrzeniania się biofilmu. Według tego kryterium modele biofilmów można podzielić na deterministyczne i probabilistyczne.

W celu poznania globalnych właściwości bioreaktorów, zwłaszcza tych, w których udział biofilmu jest znaczny, należy uwzględnić najważniejsze, możliwe do zdefiniowania, zjawiska odnoszące się do biofilmu. Do tych zjawisk niewątpliwie zaliczane jest jego zrywanie i przenoszenie do fazy ciekłej. Jest to proces wywierający istotny wpływ na wydajność, a nawet na charakter stabilności stanów stacjonarnych bioreaktorów. Systematyczne badania nad zrywaniem biofilmu trwają od ponad 30 lat [60, 77, 78, 90, 91]. Rozróżnia się cztery mechanizmy zrywania biofilmu [91]:

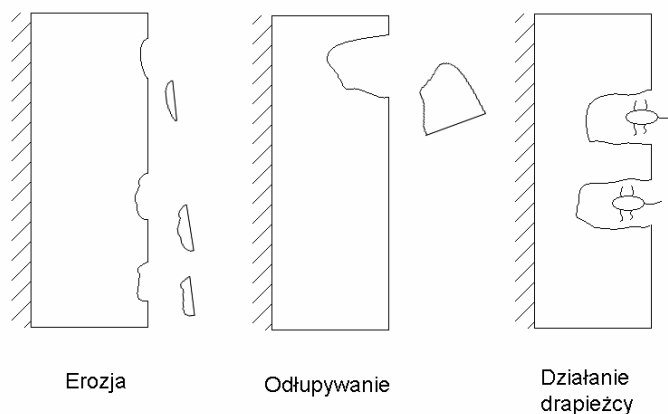
a) Erozja - usuwanie komórek mikroorganizmów z powierzchni biofilmu powodowane siłami ścinającymi.

b) Abrazja - usuwanie komórek mikroorganizmów z powierzchni biofilmu jako skutek wzajemnego obcierania się drobnych bioziaren, jakie stosuje się w bioreaktorach fluidyzacyjnych.

c) Odłupywanie, lub linienie (*sloughing*) - usuwanie większych kawałków biofilmu, nawet z możliwością odsłonięcia podłoża.

d) Działanie drapieżcy.

Na rys. 2.1. przedstawiono schematycznie trzy, z wymienionych wyżej mechanizmów zrywania biofilmu.



Rys. 2.1. Mechanizmy zrywania biofilmu.

2.2. Program badawczy

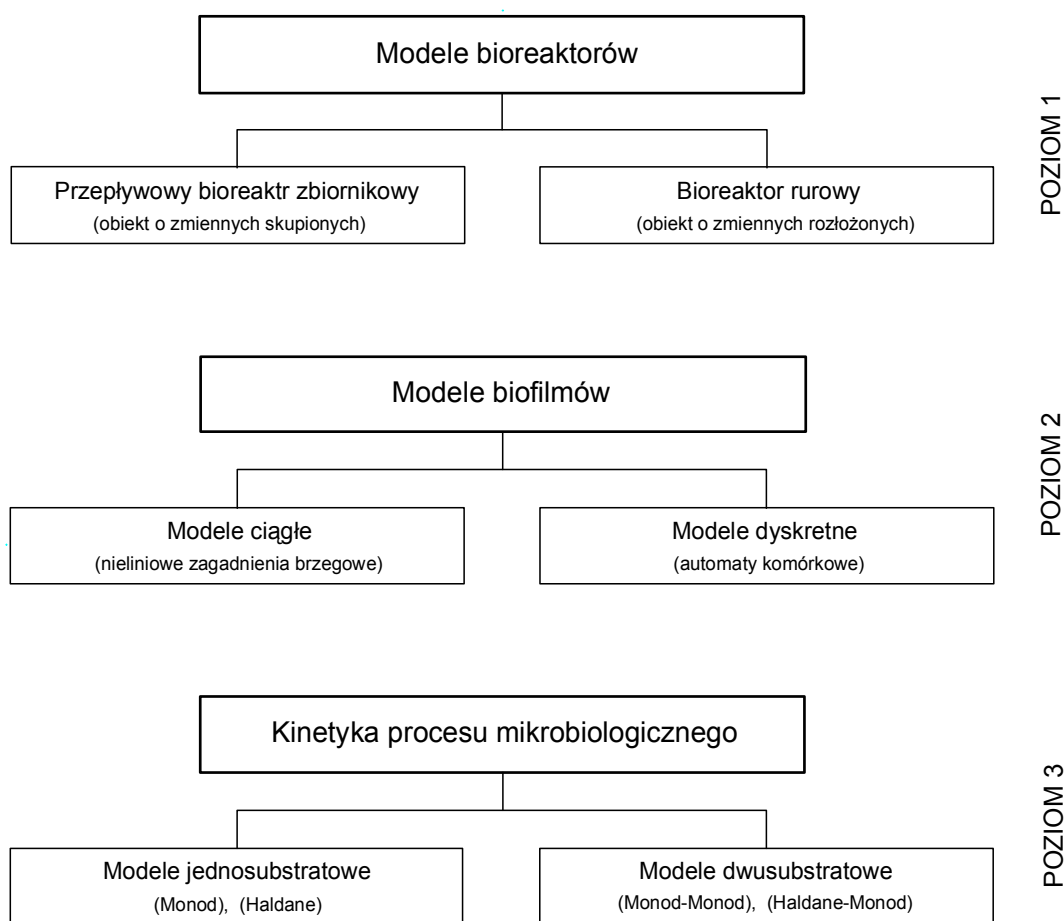
Biorąc pod uwagę dotychczasowe prace na temat modelowania bioreaktorów z biofilmem, omówione powyżej, oraz potrzebę poznania właściwości przepływowych bioreaktorów z biofilmem na ich ścianach, przygotowano stosowny program badawczy. Niniejsza rozprawa obejmuje następujące wątki tematyczne:

- modelowanie matematyczne biofilmu za pomocą modeli ciągłych, na potrzeby niniejszej rozprawy;
- zapropozowanie i analizę ilościową metody wyznaczania głębokości penetracji dyfuzyjnej w biofilmie;
- użycie metody automatów komórkowych do oceny morfologii biofilmu;
- modelowanie matematyczne bioreaktorów zbiornikowych i rurowych z użyciem modeli heterogenicznych;
- ilościową ocenę obecności biofilmu i jego międzyfazowego przenoszenia na stacjonarne właściwości bioreaktorów;

- f) wyznaczenie gałęzi stanów stacjonarnych i określenie na tej podstawie zależności parametrycznej stanów ustalonych;
- g) zaproponowanie metody i określenie stabilności liniowej przepływowych bioreaktorów zbiornikowych.

Program badawczy obejmuje nade wszystko elementy poznawcze, jednak uzyskana wiedza może być również przydatna do wyboru strategii sterowania procesem biodegradacji i racjonalnego projektowania takich aparatów. Okazuje się, że może być również wykorzystana do wyznaczania parametrów kinetycznych procesów mikrobiologicznych.

Schemat na rys. 2.2. przedstawia graficznie program i przedmiot badawczy pracy. Wzięto pod uwagę różne modele kinetyczne procesów mikrobiologicznych, różne modele biofilmu oraz dwa graniczne modele bioreaktorów.



Rys. 2.2. Program i przedmiot badawczy pracy

Modele bioreaktorów

Podstawą do wyboru analizowanych reaktorów była struktura strumieni przepływu płynu w aparacie. Uwzględniono dwa graniczne przypadki, tj. całkowite wymieszanie oraz przepływ tłokowy strumienia. Całkowite wymieszanie jest bowiem strukturą bliską bioreaktorom zbiornikowym oraz tym, w których istnieje intensywna recyrkulacja strumienia cieczy. Z kolei przepływ tłokowy jest granicznym przypadkiem aparatów rurowych. Według opinii Chisti [92] jeżeli liczba Pecleta w aparacie przepływowym, np. w kolumnowym, jest większa od 20, to można przyjąć założenie o przepływie tłokowym fazy ciekłej.

Utworzono modele bioreaktorów z biofilmem, którymi posłużono się do zbadania wpływu obecności biofilmu na stacjonarne właściwości bioreaktorów przepływowych. Wykazano, że uwzględnienie w modelu matematycznym obecności biofilmu na ścianach aparatu i jego przenoszenia do fazy ciekłej prowadzi do pełniejszej oceny jego właściwości procesowych w porównaniu z modelami nie uwzględniającymi takiego zjawiska.

Bioreaktory są obiektami nieliniowymi. Nieodłączną cechą takich obiektów jest zjawisko wielokrotności ich stanów stacjonarnych. Do ilościowej oceny tego zjawiska zastosowano kontynuację stanów stacjonarnych. Do określania stabilności liniowej stanów stacjonarnych bioreaktorów zbiornikowych wykorzystano metodę kolokacji ortogonalnej. Została ona użyta jako aproksymacja skończenie wymiarowa modelu biofilmu. Ideę tę wykorzystano również do wyznaczania stanów stacjonarnych bioreaktorów rurowych.

Modele biofilmu

W pracy zaproponowano własne modele heterogeniczne. Na przykładzie ich zastosowania do modelowania zbiornikowego bioreaktora przepływowego porównano wyniki otrzymane przy ich użyciu z wynikami uzyskanymi na podstawie modelu Topiwali-Hamera. Rozwiązano również pewne zagadnienia związane z modelowaniem samego biofilmu. Zaproponowano metodę określania głębokości penetracji dyfuzyjnej dla procesów jedno- i wielosubstratowych. Ponadto opracowano model biofilmu oparty na teorii automatów komórkowych. Przy użyciu tego modelu pokazano jak zmienia się w miarę upływu czasu morfologia biofilmu, oraz porowatość i rozkład gęstości biofilmu.

Modele kinetyczne

Analizą objęto procesy jednosubstratowe przebiegające zgodnie z kinetyką Monoda, jak i Haldane'a oraz procesy dwusubstratowe zachodzące według kinetyki Haldane'a-Monoda i Monoda-Monoda. Do każdego modelu kinetycznego dobrano przykład procesowy o znaczeniu praktycznym, a mianowicie:

- utlenianie jonu azotanowego (III) przebiegające według kinetyki Monoda,
- biodegradacja fenolu w warunkach dostatecznego natlenienia środowiska reakcyjnego przebiegająca według jednosubstratowej kinetyki Haldane'a,
- biodegradacja fenolu limitowana stężeniem fenolu oraz tlenu przebiegająca według dwusubstratowej kinetyki Haldane'a-Monoda,
- biodegradacja glukozy przebiegająca według dwusubstratowej kinetyki Monoda-Monoda.

Przykłady równań kinetycznych i wartości parametrów występujących w tych równaniach przedstawiono w rozdziale 3.

3. PRZEPIYOWY BIOREAKTOR ZBIORNIKOWY Z BIOFILMEM NA ŚCIANACH

3.1. Kinytyka procesu mikrobiologicznego

Modele kinetyczne procesów mikrobiologicznych dzieli się z reguły na dwie grupy, a mianowicie na:

- a) modele strukturalne,
- b) modele niestrukturalne.

Modele strukturalne wywodzą się z analizy biochemicznej przeprowadzonej na poziomie komórki. Uwzględniają one kluczowe reakcje enzymatyczne, niejednorodność wiekową i strukturę fizjologiczno-biochemiczną populacji drobnoustrojów. Modele strukturalne dają możliwość ilościowego opisu zmian składu mikroorganizmów oraz ich adaptację do zmieniającego się środowiska. Stosowanie modeli strukturalnych prowadzi do dużych układów równań różniczkowych i wymaga określenia wielu parametrów modelu. Jest to ich wadą.

Według modeli niestrukturalnych biomasę traktuje się jako pseudo-reagent w środowisku brzeczki fermentacyjnej. Określa się ilość tej biomasy oraz wypadkową aktywność biochemiczną poprzez wyznaczenie szybkości zużywania substratów i szybkości wzrostu biomasy jako całości. Modele te nie zawierają informacji o stanie fizjologicznym i strukturalnym mikroorganizmów. Tym nie mniej, ze względu na ich prostą konstrukcję i stosunkowo niewielką grupę parametrów są często stosowane w modelowaniu procesów mikrobiologicznych, zarówno jedno- jak i wielosubstratowych.

Podstawowe zasady kinetyki wzrostu biomasy zostały stworzone w latach 1940 - 1970. Oparte są na założeniu, że szybkość wzrostu mikroorganizmów r_B jest limitowana stężeniem kilku substratów, a w szczególności tylko jednego z nich, np. substratu węglowego. Pierwsze empiryczne równanie kinetyczne zostało zaproponowane przez Monoda w 1942 r. [93] w postaci:

$$r_B = f(c_A) \cdot c_B = \frac{k \cdot c_A}{K_A + c_A} \cdot c_B \quad \left[\frac{\text{kg B}}{\text{m}^3 \text{ h}} \right] \quad (3.1)$$

gdzie k jest maksymalną właściwą szybkością wzrostu, a K_A jest stałą związaną z danym procesem mikrobiologicznym. Obie stałe wyznaczone są doświadczalnie. Równanie Monoda jest stosowane dla procesów biochemicznych, w których nie obserwuje się występowania zjawiska inhibicji.

W literaturze spotykane są też inne równania kinetyczne opisujące wzrost biomasy. Część z nich jest modyfikacją równania Monoda [94]. W literaturze można ponadto spotkać między innymi:

a) model kinetyczny Tessiera pochodzący z roku 1942

$$r_B = f(c_A) \cdot c_B = k \cdot [1 - \exp(-c_A / K_A)] \cdot c_B \quad (3.2)$$

b) równanie Mosera zaproponowane w roku 1957

$$r_B = f(c_A) \cdot c_B = \frac{k \cdot c_A^n}{K_A + c_A^n} \cdot c_B \quad (3.3)$$

gdzie n jest stałą, również wyznaczaną doświadczalnie.

Równania (3.2) i (3.3) - analogicznie jak równanie Monoda - dotyczą procesów, w których nie występuje zjawisko inhibicji. Założenie takie nie jest jednak słuszne dla procesów mikrobiologicznych, w których rolę inhibitora może pełnić zarówno substrat jak i produkt.

W roku 1968 została przez Andrews'a [95] opublikowana praca dotycząca kinetyki wzrostu biomasy dla procesu, w którym substrat węglowy jest jednocześnie czynnikiem hamującym wzrost biomasy. Zgodnie z tym ujęciem kinetykę wzrostu biomasy dla procesu mikrobiologicznego z inhibicją substratem przedstawia równanie

$$r_B = f(c_A) \cdot c_B = \frac{k \cdot c_A}{K_A + c_A + \frac{c_A^2}{K_{in}}} \cdot c_B \quad (3.4)$$

gdzie K_{in} jest wyznaczaną doświadczalnie stałą inhibicji.

Równanie (3.4) pochodzi od równania Haldane'a (1930 r.), opisującego kinetykę reakcji enzymatycznych w warunkach inhibicji substratem. Dlatego potocznie bywa nazywane równaniem Haldane'a. Podobnie równanie Monoda (3.1) nawiązuje swoją postacią do równania Michaelisa-Menten, definiującego szybkość reakcji enzymatycznych w przypadku braku inhibicji.

Znane są również inne równania kinetyczne uwzględniające zjawisko inhibicji substratem. Należą do nich:

b) równanie Edwardsa

$$r_B = f(c_A) \cdot c_B = k \cdot \left[\exp\left(-\frac{c_A}{K_{in}}\right) - \exp\left(-\frac{c_A}{K_A}\right) \right] \cdot c_B \quad (3.5)$$

- równanie Yano i Kogi

$$r_B = f(c_A) \cdot c_B = \frac{k \cdot c_B}{1 + \frac{K}{c_A} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{c_A}{K_j}\right)^j} \quad (3.6)$$

c) równanie Yamane i współautorów

$$r_B = f(c_A) \cdot c_B = \frac{k \cdot c_A}{K_A + c_A + \left(\frac{c_A^2}{K_{in}}\right)^n} \cdot c_B \quad (3.7)$$

Modele kinetyczne (3.1)-(3.7) przedstawiające szybkość wzrostu biomasy dotyczą procesów, w których mamy do czynienia tylko z jednym substratem limitującym. Innymi słowy, pozostałe substraty występują w takim nadmiarze, że przebieg procesu praktycznie nie powoduje zmian ich stężeń. Gdy takie warunki nie są spełnione, to wtedy należy użyć modeli wielosubstratowych. Do najprostszych kinetyk wielosubstratowych należą modele dwusubstratowe. Przykładami ich stosowania są: aerobowa biodegradacja związków węglowych lub nityfikacja mikrobiologiczna. Obydwa wymienione procesy mają ogromne znaczenie w zagadnieniach ochrony środowiska.

Równania kinetyczne wielosubstratowych modeli kinetycznych tworzy się z reguły w postaci iloczynów funkcji zależnych tylko od stężenia jednego, danego substratu.

Przykładowo, dla dwusubstratowego procesu aerobowego wyrażenie określające szybkość wzrostu biomasy r_B przyjmie postać

$$r_B(c_A, c_B, c_T) = f_1(c_A) \cdot f_2(c_T) \cdot c_B \quad (3.8)$$

gdzie funkcje $f_1(c_A)$ i $f_2(c_T)$ są zależne odpowiednio od stężenia substratu węglowego i tlenu. Ich postaci zależą od typu danego procesu mikrobiologicznego, w szczególności od obecności lub braku zjawiska inhibicji.

Najczęściej przyjmuje się, iż szybkości zużywania substratów są proporcjonalne do szybkości wzrostu biomasy, a rolę stałych proporcjonalności pełnią współczynniki wydajności biomasy. Przykładowo, dla aerobowego procesu dwusubstratowego, z udziałem substratu węglowego A i tlenu T, równania określające szybkości zużywania obydwu substratów można zapisać w sposób ogólny następująco

$$r_A(c_A, c_B, c_T) = \frac{1}{w_{BA}} f_1(c_A) \cdot f_2(c_T) \cdot c_B \quad \left[\frac{\text{kg A}}{\text{m}^3 \text{ h}} \right] \quad (3.9a)$$

$$r_T(c_A, c_B, c_T) = \frac{1}{w_{BT}} f_1(c_A) \cdot f_2(c_T) \cdot c_B \quad \left[\frac{\text{kg T}}{\text{m}^3 \text{ h}} \right] \quad (3.9b)$$

W dalszej części rozprawy będą stosowane kinetyczne modele niestrukturalne. Ze studiów literaturowych wynika, że najczęściej używanymi niestrukturalnymi modelami kinetycznymi procesów mikrobiologicznych są równania Monoda i Haldane'a. Harmonogram pracy omówiony w punkcie 2.2 obejmuje testy stosowania obydwu tych modeli kinetycznych. Poniżej, w tabelach 3.1 i 3.2 zamieszczono przykłady procesów mikrobiologicznych przebiegających według obydwu wymienionych modeli oraz wartości ich parametrów kinetycznych.

Do przeważającej większości testów numerycznych zaproponowanych modeli i algorytmów przedstawionych w niniejszej pracy, wybrano aerobową biodegradację fenolu według kinetyki dwusubstratowej. Proces przebiega w obecności mikroorganizmów *Pseudomonas putida*. Przy wyborze tego procesu kierowano się następującymi zróżnicowanymi przesłankami:

- fenol jest związkiem silnie toksycznym, stwarzającym zagrożenie dla organizmów wodnych,

- jest związkiem wykazującym inhibitujący wpływ na wzrost mikroorganizmów, a zjawisko to ma istotny wpływ na charakterystykę stacjonarną bioreaktora,
- istnieje dobrze opracowana kinetyka tego procesu.

Tabela 3.1. Parametry kinetyczne dla procesów przebiegających według kinetyki Monoda

Proces	k [1/h]	K_s [kg/m ³]	w_{BA} [kg/kg]	Źródło
Utlenianie azotanu (III)	$7,917 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,23	[44]
Biodegradacja naftalenu	0,636	$5,72 \cdot 10^{-4}$	0,413	[96]
Biodegradacja fenantrenu	0,037	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,497	[97]
Biodegradacja pirenu	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,502	[97]

Tabela 3.2. Parametry kinetyczne dla procesów przebiegających według kinetyki Haldane'a

Proces	k [1/h]	K_s [kg/m ³]	K_m [kg/m ³]	w_{BA} [kg/kg]	Źródło
Biodegradacja 2,4-dichlorofenolu	0,039	$7,72 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	brak danych	[98]
Biodegradacja styrenu	0,160	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	brak danych	[99]
Biodegradacja fenolu (kinetyka jednosubstratowa)	0,260	$2,54 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	0,616	[42]
Biodegradacja MTBE	0,178	$2,23 \cdot 10^{-2}$	1,17	1,76	[100]
Biodegradacja toluenu	0,883	$9,99 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	brak danych	[100]

W tabeli 3.3. podano wartości parametrów kinetycznych aerobowego procesu biodegradacji fenolu dla modelu dwusubstratowego według Sekera i współautorów [43].

Do oceny wpływu typu kinetyki na pewne zagadnienia związane z modelowaniem biofilmu i na właściwości stacjonarne bioreaktora, w niniejszej pracy użyto również procesu przebiegającego bez zjawiska inhibicji, a mianowicie aerobowej biodegradacji glukozy [101]. Do opisu kinetyki tego procesu cytowani autorzy stosowali zarówno

model Monoda, jak i Tessiera. Parametry kinetyczne obydwu modeli podano w tabelach odpowiednio 3.4 i 3.5.

Tabela 3.3. Wartości parametrów kinetycznych dla aerobowej degradacji fenolu za pomocą bakterii *Pseudomonas putida* według kinetyki dwusubstratowej [43]

k [1/h]	K_A [kg/m ³]	K_{in} [kg/m ³]	K_T [kg/m ³]	w_{BA} [kg/kg]	w_{BT} [kg/kg]
0,569	$1,8539 \cdot 10^{-2}$	$9,9374 \cdot 10^{-2}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	0,521	0,338

Tabela 3.4. Wartości parametrów kinetycznych dla aerobowej degradacji glukozy za pomocą bakterii *Pseudomonas aeruginosa* według kinetyki dwusubstratowej [101]
(*model Monoda*)

k [1/h]	K_A [kg/m ³]	K_T [kg/m ³]	w_{BA} [kg/kg]	w_{BT} [kg/kg]
0,32	$2,032 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,628	0,635

Tabela 3.5. Wartości parametrów kinetycznych dla aerobowej degradacji glukozy za pomocą bakterii *Pseudomonas aeruginosa* według kinetyki dwusubstratowej [101]
(*model Tessiera*)

k [1/h]	K_A [kg/m ³]	K_T [kg/m ³]	w_{BA} [kg/kg]	w_{BT} [kg/kg]
0,29	$2,689 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,628	0,635

3.2. Model dynamiki biofilmu

Jeżeli w modelu matematycznym bioreaktora uwzględni się obecność aktywnego biofilmu, to wtedy równania bilansowe fazy ciekłej i ewentualnie gazowej należy uzupełnić o równania opisujące proces w biofilmie. Zgodnie z materiałem przeglądowym zamieszczonym w rozdziale 2, istnieją różne sposoby uwzględnienia i

ilościowego opisu fazy biofilmu. Stosowanie każdego z nich jest uzależnione od przedmiotu i celu badawczego. Jeżeli przedmiotem badawczym jest cały reaktor, to wydaje się, iż należy uwzględnić skalę bioreaktora w porównaniu do grubości biofilmu. Charakterystyczne wymiary bioreaktora, zwłaszcza przemysłowego, są rzędu metrów. Natomiast grubość biofilmu ma wymiary co najwyżej milimetrów, zaś grubość biofilmu aktywnego to ułamki milimetrów. Biorąc to pod uwagę, w dalszej części pracy, do modelowania bioreaktorów przyjęto jednowymiarowy model biofilmu. Oznacza to, iż wszelkie wielkości charakteryzujące fazę biofilmu, w szczególności rozkład stężeń reagentów są wielkościami uśrednionymi względem szerokości i długości biofilmu. Wymienione wielkości są natomiast funkcjami jednej współrzędnej, którą jest grubość biofilmu. Takie podejście jest analogiczne do jednowymiarowych modeli ziaren katalizatorów porowatych lub ziaren adsorbentów.

Do ilościowego opisu procesów w biofilmie wprowadzono pojęcia związane z jego gęstością oraz stężeniem biomasy w biofilmie.

Jeżeli przyjmie się, że głównymi składnikami w biofilmie są komórki mikroorganizmów, woda i zewnątrzkomórkowe polimery (EPS), to gęstość biofilmu mokrego można zdefiniować wyrażeniem

$$\rho_{bw} = \frac{m_k + m_{\text{EPS}} + m_w}{V_b} \quad (3.10)$$

Gęstości wielu biofilmów mokrych niewiele różnią się od gęstości wody i zwykle nie przekraczają wartości 1100 kg/m^3 . Niektórzy autorzy, jak np. Horn, Hempel i Morgenroth [51, 102] przyjmują wartość jak dla wody, tzn. $\rho_{bw} = \rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$.

Stosunek gęstości suchej masy substancji stałych do objętości biofilmu mokrego oznaczono w pracy symbolem ρ_b i zdefiniowano jako

$$\rho_b = \frac{m_k + m_{\text{EPS}}}{V_b} \quad (3.11)$$

W literaturze, symbolem ρ_b bywa oznaczane stężenie mikroorganizmów w biofilmie. Jednak ze względu na obecność EPS, definicja (3.11) wydaje się bardziej precyzyjna. Stężenie mikroorganizmów w biofilmie oznaczono natomiast symbolem ρ_k , a jego definicję zapisano w postaci

$$\rho_k = \frac{m_k}{V_b} = \frac{m_a + m_i}{V_b}, \quad \rho_a = \frac{m_a}{V_b}, \quad \rho_a + \rho_i = \rho_k \quad (3.12)$$

Jeżeli szybkość obumierania komórek mikroorganizmów jest do pominięcia, np. przy często odnawialnym biofilmie powodowanym intensywnym jego zrywaniem, jak to ma miejsce w bioreaktorach fluidyzacyjnych, to wtedy całkowite stężenie komórek jest równe stężeniu komórek aktywnych, tj. $\rho_k = \rho_a$. Wartości ρ_k leżą w granicach od kilkudziesięciu do stu kilkudziesięciu.

Poniżej sformułowano równania dynamiki jednowymiarowego biofilmu płaskiego dla procesu mikrobiologicznego wykorzystującego jeden gatunek mikroorganizmów. W punkcie 3.2.1. utworzono taki model dla kinetyki dwusubstratowej, którą stosowano w przeważającej części pracy. W punkcie 3.2.2. zamieszczono podobny model dla kinetyki jednosubstratowej, jako szczególny przypadek procesu dwusubstratowego.

3.2.1. Proces mikrobiologiczny dwusubstratowy

Narastanie biofilmu na inertnym podłożu jest zjawiskiem dynamicznym. Wychodząc z takiego założenia, równania opisujące wzrost biofilmu, rozkład stężeń reagentów w jego obrębie oraz przyrost jego grubości należy sformułować dla warunków nieustalonych. Przyjmując, że szybkość przenoszenia substratów powodowana przemieszczaniem się biofilmu jest do pominięcia w porównaniu z szybkością dyfuzji i przemiany mikrobiologicznej [61], bilanse masowe substratu węglowego A i tlenu T w biofilmie zapiszemy jako

$$S \frac{\partial c_A^b}{\partial t} dx = -SD_{eA} \frac{\partial c_A^b}{\partial x} + SD_{eA} \left(\frac{\partial c_A^b}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial c_A^b}{\partial x} dx \right) - S \cdot r_A^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) dx \quad (3.13a)$$

$$S \frac{\partial c_T^b}{\partial t} dx = -SD_{eT} \frac{\partial c_T^b}{\partial x} + SD_{eT} \left(\frac{\partial c_T^b}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial c_T^b}{\partial x} dx \right) - S \cdot r_T^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) dx \quad (3.13b)$$

Bilans komórek aktywnych w biofilmie ujmuje równanie

$$S \frac{\partial \rho_a}{\partial t} dx = S u_b \rho_a - S \left(u_b \rho_a + \frac{\partial (u_b \rho_a)}{\partial x} dx \right) + S \cdot r_B^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) dx - S k_o \rho_a dx \quad (3.14)$$

Globalny bilans masy biofilmu zapisano następująco

$$S \frac{\partial \rho_{bw}}{\partial t} dx = S u_b \rho_{bw} - S \left(u_b \rho_{bw} + \frac{\partial (u_b \rho_{bw})}{\partial x} dx \right) + S \cdot r^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) dx \quad (3.15)$$

Równania (3.13)-(3.15) stanowią tzw. pierwotną postać równań modelu biofilmu. Po wymnożeniu wyrazów w nawiasach w równaniach (3.13)-(3.15) i redukcji wyrazów podobnych, dostaniemy

$$\frac{\partial c_A^b}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 c_A^b}{\partial x^2} - r_A^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) \quad (3.16a)$$

$$\frac{\partial c_T^b}{\partial t} = D_{eT} \frac{\partial^2 c_T^b}{\partial x^2} - r_T^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) \quad (3.16b)$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = - \frac{\partial u_b \rho_a}{\partial x} + r_B^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) - k_o \rho_a \quad (3.17a)$$

$$\frac{\partial \rho_{bw}}{\partial t} = - \rho_{bw} \frac{\partial u_b}{\partial x} - u_b \frac{\partial \rho_{bw}}{\partial x} + r^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) \quad (3.17b)$$

Ponieważ gęstość komórek mikroorganizmów zbliżona jest do gęstości wody, a ponadto $\rho_k \ll \rho_{bw}$, wobec tego można wprowadzić założenie, iż

$$\frac{\partial \rho_{bw}}{\partial x} \approx 0 \quad (3.18)$$

Według Characklisa i Marshalla [103] stężenie zewnątrzkomórkowych polimerów (EPS) w biofilmie leży z reguły w granicach od 1 % do 2 %. Dlatego w modelowaniu biofilmów przyjmuje się, iż przyrost masy biofilmu jest proporcjonalny do szybkości wzrostu zawartych w nim mikroorganizmów, tzn.

$$\frac{r^b}{r_B^b} = \frac{\rho_{bw}}{\rho_b} \quad (3.19)$$

Wówczas równanie (3.17b) przekształci się do postaci

$$\frac{\partial \rho_{bw}}{\partial t} = -\rho_{bw} \frac{\partial u_b}{\partial x} + r^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) = -\rho_{bw} \frac{\partial u_b}{\partial x} + \frac{\rho_{bw}}{\rho_b} r_B^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) \quad (3.20)$$

Model dynamiki biofilmu przyjmie zatem postać

$$\frac{\partial c_A^b}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 c_A^b}{\partial x^2} - r_A^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) \quad (3.21a)$$

$$\frac{\partial c_T^b}{\partial t} = D_{eT} \frac{\partial^2 c_T^b}{\partial x^2} - r_T^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) \quad (3.21b)$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = -\frac{\partial u_b \rho_a}{\partial x} + r_B^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) - k_o \rho_a \quad (3.21c)$$

$$\frac{\partial \rho_{bw}}{\partial t} = -\rho_{bw} \frac{\partial u_b}{\partial x} + \frac{\rho_{bw}}{\rho_b} r_B^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) \quad (3.21d)$$

Z równaniami (3.21) związane są następujące warunki graniczne, tj. początkowe i brzegowe

$$c_A^b(x, 0) = c_{A0}^b(x), \quad x \in [0, L_b] \quad (3.22a)$$

$$c_T^b(x, 0) = c_{T0}^b(x), \quad x \in [0, L_b] \quad (3.22b)$$

$$\frac{\partial c_A^b(0, t)}{\partial x} = 0, \quad t \geq 0 \quad (3.22c)$$

$$\frac{\partial c_T^b(0, t)}{\partial x} = 0, \quad t \geq 0 \quad (3.22d)$$

$$D_{eA} \frac{\partial c_A^b(L_b, t)}{\partial x} = k_{sA} [c_A^c(t) - c_A^b(L_b, t)], \quad t \geq 0 \quad (3.22e)$$

$$D_{eT} \frac{\partial c_T^b(L_b, t)}{\partial x} = k_{sT} [c_T^c(t) - c_T^b(L_b, t)], \quad t \geq 0 \quad (3.22f)$$

$$\rho_a(x, 0) = \rho_{a0}(x, 0), \quad x \in [0, L_b] \quad (3.22g)$$

$$\rho_a(0, t) = \rho_a(t), \quad t \geq 0 \quad (3.22h)$$

$$\rho_{bw}(x, 0) = \rho_{bw0}, \quad x \in [0, L_b] \quad (3.22i)$$

$$u_b(0, t) = 0, \quad t \geq 0 \quad (3.22j)$$

gdzie L_b jest całkowitą grubością biofilmu.

W ten sposób otrzymano układ czterech równań różniczkowych cząstkowych (3.21) łącznie z dziesięcioma warunkami granicznymi. Z równaniami (3.21a), (3.21b) związane są warunki (3.22a)-(3.22f). Równaniu (3.21c) odpowiadają warunki (3.22g), (3.22h), zaś równaniu (3.21d), odpowiadają warunki (3.22i), (3.22j).

Na całkowitą grubość biofilmu L_b wpływają następujące elementy:

- szybkość wzrostu komórek wewnątrz biofilmu,
- szybkość obumierania komórek mikroorganizmów,
- szybkość zrywania biofilmu.

Zmianę grubości biofilmu można ująć równaniem, które wielokrotnie było stosowane w literaturze, zwłaszcza w pracach Wannera i współautorów [60, 104], a mianowicie

$$\frac{dL_b}{dt} = u_b(L_b) - k_{det} \cdot f(L_b) \quad (3.23)$$

z warunkiem początkowym

$$L_b(0) = L_{b0} \quad (3.24)$$

Model dynamiki biofilmu jest nieliniowym zagadnieniem brzegowym z ruchomym brzegiem. W warunkach nieustalonych całkowita grubość biofilmu ulega bowiem w zmianom, jak to opisuje równanie (3.23). Sposób „ustalenia” brzegu, przez odpowiednią zmianę współrzędnych w równaniach (3.21) podano w uzupełnieniu A.

Jeżeli w praktyce obserwuje się niezmienną grubość biofilmu, to wynika ona z równości pomiędzy szybkością narastania biofilmu i szybkością jego zrywania oraz przenoszenia do fazy ciekłej. Gdy ponadto stężenia reagentów w środowisku otaczającym biofilm, tj. w fazie ciekłej są ustalone, to wówczas mamy do czynienia ze stacjonarnym procesem w biofilmie.

3.2.2. Proces mikrobiologiczny jednosubstratowy

Jeżeli w danym procesie mikrobiologicznym istnieje jeden substrat w niedomiarze, tak, iż tylko jego stężenie jest wielkością decydującą o szybkości procesu, to wtedy można użyć kinetyki jednosubstratowej. W tym granicznym przypadku, model dynamiki biofilmu można ująć równaniami

$$\frac{\partial c_A^b}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 c_A^b}{\partial x^2} - r_A^b(c_A^b, \rho_a) \quad (3.25a)$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = -\frac{\partial u_b \rho_a}{\partial x} + r_B^b(c_A^b, \rho_a) - k_o \rho_a \quad (3.25b)$$

$$\frac{\partial \rho_{bw}}{\partial t} = -\rho_{bw} \frac{\partial u_b}{\partial x} + \frac{\rho_{bw}}{\rho_b} r_B^b(c_A^b, \rho_a) \quad (3.25c)$$

z warunkami

$$c_A^b(x, 0) = c_{A0}^b(x), \quad x \in [0, L_b] \quad (3.26a)$$

$$\frac{\partial c_A^b(0, t)}{\partial x} = 0, \quad t \geq 0 \quad (3.26b)$$

$$D_{eA} \frac{\partial c_A^b(L_b, t)}{\partial x} = k_{sA} [c_A^c(t) - c_A^b(L_b, t)], \quad t \geq 0 \quad (3.26c)$$

$$\rho_a(x, 0) = \rho_{a0}(x, 0), \quad x \in [0, L_b] \quad (3.26d)$$

$$\rho_a(0, t) = \rho_a(t), \quad t \geq 0 \quad (3.26e)$$

$$\rho_{bw}(x, 0) = \rho_{bw0}, \quad x \in [0, L_b] \quad (3.26f)$$

$$u_b(0, t) = 0, \quad t \geq 0 \quad (3.26g)$$

oraz równanie (3.23) z warunkiem (3.24). Jak widać, nawet proces jednosubstratowy wymaga złożonego modelu matematycznego. Modele wielosubstratowe stanowią jeszcze bardziej liczne układy równań różniczkowych cząstkowych. Do ich rozwiązania wymagane są zaawansowane narzędzia numeryczne.

Analiza nieliniowa bioreaktorów z biofilmem z wykorzystaniem przedstawionego modelu jest niezwykle złożona, zaś symulacje numeryczne są czasochłonne. Dlatego w dalszej części pracy zaproponowano ideę aktywnej grubości biofilmu i użyto jej do analizy nieliniowej stanów stacjonarnych bioreaktorów z biofilmem. W tym miejscu należy zwrócić uwagę, iż pomimo dynamicznego narastania biofilmu, sam bioreaktor może pracować w warunkach ustalonych. Zjawisko to również wyjaśniono z użyciem idei grubości biofilmu aktywnego.

3.2.3. Warunki stacjonarne w biofilmie

Zgodnie z uwagą zamieszczoną w podsumowaniu punktu 3.2.1, warunkiem koniecznym stanu stacjonarnego w biofilmie jest ustalona jego grubość i niezmiennie stężenia reagentów w otoczeniu biofilmu. Ściśle rzecz ujmując, warunki ustalone wymagają ponadto niezmiennej struktury biofilmu, lecz ta zmienia się kilka rzędów wielkości wolniej w porównaniu z szybkością zużywania substratów [61, 105]. Przyjmując takie założenie, można utworzyć równania dla stanu ustalonego w biofilmie. Poniżej przedstawiono model stanu stacjonarnego biofilmu dla kinetyki dwusubstratowej. Po przyrównaniu do zera pochodnych względem czasu w równaniach (3.21) i (3.23), otrzymamy

$$D_{eA} \frac{d^2 c_A^b}{dx^2} - r_A^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) = 0 \quad (3.27a)$$

$$D_{eT} \frac{d^2 c_T^b}{dx^2} - r_T^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) = 0 \quad (3.27b)$$

$$\frac{du_b \rho_a}{dx} = r_B^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) - k_o \rho_a \quad (3.27c)$$

$$\frac{du_b}{dx} = \frac{1}{\rho_b} \cdot r_B^b(c_A^b, c_T^b, \rho_a) \quad (3.27d)$$

$$u_b(L_b) - k_{det} \cdot f(L_b) = 0 \quad (3.27e)$$

z warunkami

$$\frac{dc_A^b(0)}{dx} = 0 \quad (3.28a)$$

$$\frac{dc_T^b(0)}{dx} = 0 \quad (3.28b)$$

$$D_{eA} \frac{dc_A^b(L_b)}{dx} = k_{sA} [c_A^c - c_A^b(L_b)] \quad (3.28c)$$

$$D_{eT} \frac{dc_T^b(L_b)}{dx} = k_{sT} [c_T^c - c_T^b(L_b)] \quad (3.28d)$$

$$u_b \rho_a(0) = 0 \quad (3.28f)$$

Zmiennymi do całkowania w równaniach (3.27) są: stężenia substratów w biofilmie, iloczyn $u_b \rho_a$ oraz prędkość przesuwania się biofilmu u_b . Pozostaje do określenia wartość stężenia aktywnych mikroorganizmów u podstawy biofilmu, tj. dla $x = 0$. Wtedy stężenie aktywnych komórek dla każdej wartości $x \in [0, L_b]$ będzie można wyznaczyć według zależności

$$\rho_a(x) = \frac{u_b \rho_a}{u_b} \quad (3.29)$$

Wartość $\rho_a(0)$ obliczymy według następującego ciągu zależności, korzystając przy tym z reguły de L'Hospitala i równań (3.27c), (3.27d). Otrzymamy wówczas:

$$\rho_a(0) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{u_b \rho_a}{u_b} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{r_B^b - k_o \rho_a}{r_B^b / \rho_b} = \rho_b \left(1 - \frac{k_o}{f_1(c_A(0)) \cdot f_2(c_T(0))} \right) \quad (3.30)$$

gdzie f_1 i f_2 są funkcjami tworzącymi dane równanie kinetyczne (punkt 3.1).

Mikrobiologiczny proces jednosubstratowy jest szczególnym przypadkiem procesu dwusubstratowego. Podobnie jak powyżej, można zatem, na podstawie równań (3.27) i warunków (3.28), utworzyć równania dla procesu jednosubstratowego.

W dalszej części rozprawy stosowane są wielkości bezwymiarowe zarówno do opisu fazy ciekłej i gazowej, jak i dla strefy biofilmu. Bezwymiarowe stężenia w biofilmie zdefiniowano jako

$$\eta = \frac{c_A^b}{c_A^c}, \quad \delta = \frac{c_T^b}{c_T^c} \quad (3.31)$$

Bezwymiarową współrzędną w biofilmie można odnieść zarówno do głębokości penetracji dyfuzyjnej, jak i do całkowitej grubości biofilmu. W tym punkcie użyto całkowitej grubości biofilmu L_b , a zatem

$$z = \frac{x}{L_b} \in [0, 1] \quad (3.32)$$

Po użyciu zmiennych bezwymiarowych stan stacjonarny biofilmu można zapisać następująco

$$\frac{d^2 \eta}{dz^2} - \Phi_A^2 \frac{r_A^b(\eta, \delta, \rho_a)}{r_A^c} = 0 \quad (3.33a)$$

$$\frac{d^2 \delta}{dz^2} - \Phi_T^2 \frac{r_T^b(\eta, \delta, \rho_a)}{r_T^c} = 0 \quad (3.33b)$$

$$\frac{du_b \rho_a}{dz} = L_b \cdot [r_B^b(\eta, \delta, \rho_a) - k_o \rho_a] \quad (3.33c)$$

$$\frac{du_b}{dz} = \frac{L_b}{\rho_a} \cdot r_B^b(\eta, \delta, \rho_a) \quad (3.33d)$$

$$u_b(1) - k_{det} f(L_b) = 0 \quad (3.33e)$$

Po wprowadzeniu zmiennych bezwymiarowych do warunków brzegowych, otrzymamy

$$\frac{d\eta(0)}{dz} = 0 \quad (3.34a)$$

$$\frac{d\delta(0)}{dz} = 0 \quad (3.34b)$$

$$\frac{d\eta(1)}{dz} = \text{Bi}_A [1 - \eta(1)] \quad (3.34c)$$

$$\frac{d\delta(1)}{dz} = \text{Bi}_T [1 - \delta(1)] \quad (3.34d)$$

$$u_b \rho_a(0) = 0 \quad (3.34e)$$

$$u_b(0) = 0 \quad (3.34f)$$

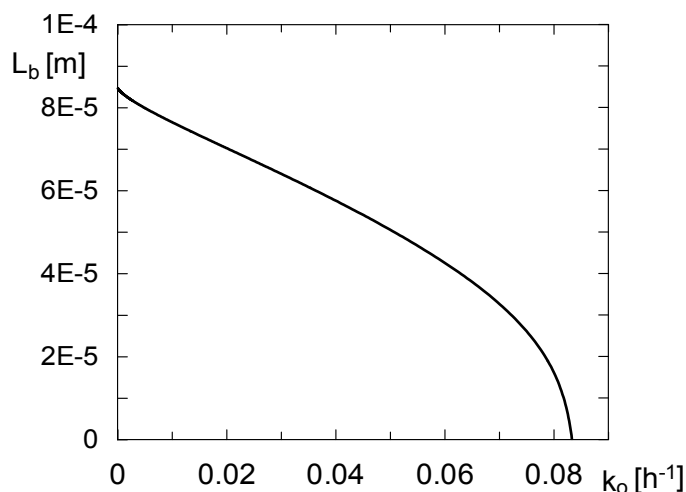
Równania (3.33) z warunkami (3.34) są podstawą do określenia rozkładów stężeń reagentów, stężeń biomasy aktywnej w biofilmie, lokalnej szybkości przemieszczania się biofilmu oraz jego całkowitej grubości w warunkach ustalonych.

Jak uprzednio stwierdzono, grubość biofilmu L_b jest wypadkową trzech procesów cząstkowych, a mianowicie: szybkości jego powstawania wskutek aktywności biologicznej mikroorganizmów, szybkości ich obumierania i szybkości zrywania biofilmu. Stałe kinetyczne wzrostu biomasy i szybkości zużywania substratów są dostępne dla wielu procesów o znaczeniu przemysłowym. Przykłady podano w pierwszym punkcie tego rozdziału. Ze studiów literaturowych wynika, że takie parametry jak: stała obumierania komórek w biofilmie k_o i stała zrywania biofilmu k_{det} są znacznie trudniej dostępne. Dane takie są skąpe, a na dodatek rozbieżne co do wartości obydwu wspomnianych parametrów.

W kilku pracach [62, 105-108] można znaleźć informacje o wartościach stałej obumierania k_o bakterii rodzaju *Pseudomonas* zarówno gatunku *Putida*, jak i *Aeruginosa*. Wartości te wahają się w granicach od 10^{-4} h^{-1} do około 10^{-2} h^{-1} .

Stała szybkości zrywania k_{det} jest uzależniona od wielu czynników, zarówno tych związanych z rodzajem i gatunkiem mikroorganizmów, z morfologią biofilmu, jak i warunkami hydrodynamicznymi panującymi w środowisku procesu. W literaturze z zakresu biotechnologii [63, 109] można znaleźć doniesienia o wartościach tej stałej od około $1 \text{ m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ do $100 \text{ m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Biorąc pod uwagę znaczną rozbieżność obydwu parametrów wydaje się uzasadnione, aby wykorzystać utworzony tu model biofilmu i dokonać analizy ilościowego wpływu tych parametrów na grubość biofilmu w stanie stacjonarnym. Dokonano takich obliczeń, przyjmując w charakterze przykładu aerobową biodegradację fenolu przebiegającą według kinetyki dwusubstratowej (Tabela 3.3). W tym celu utworzono stosowne algorytmy numeryczne i opracowano oryginalne programy komputerowe. Zagadnienie brzegowe (3.33-3.34) rozwiązywano metodą wstrzeliwania.



Rys.3.1. Zależność grubości biofilmu od wartości stałej obumierania mikroorganizmów dla aerobowego procesu biodegradacji fenolu ($k_{det} = 100$ 1/m·h)

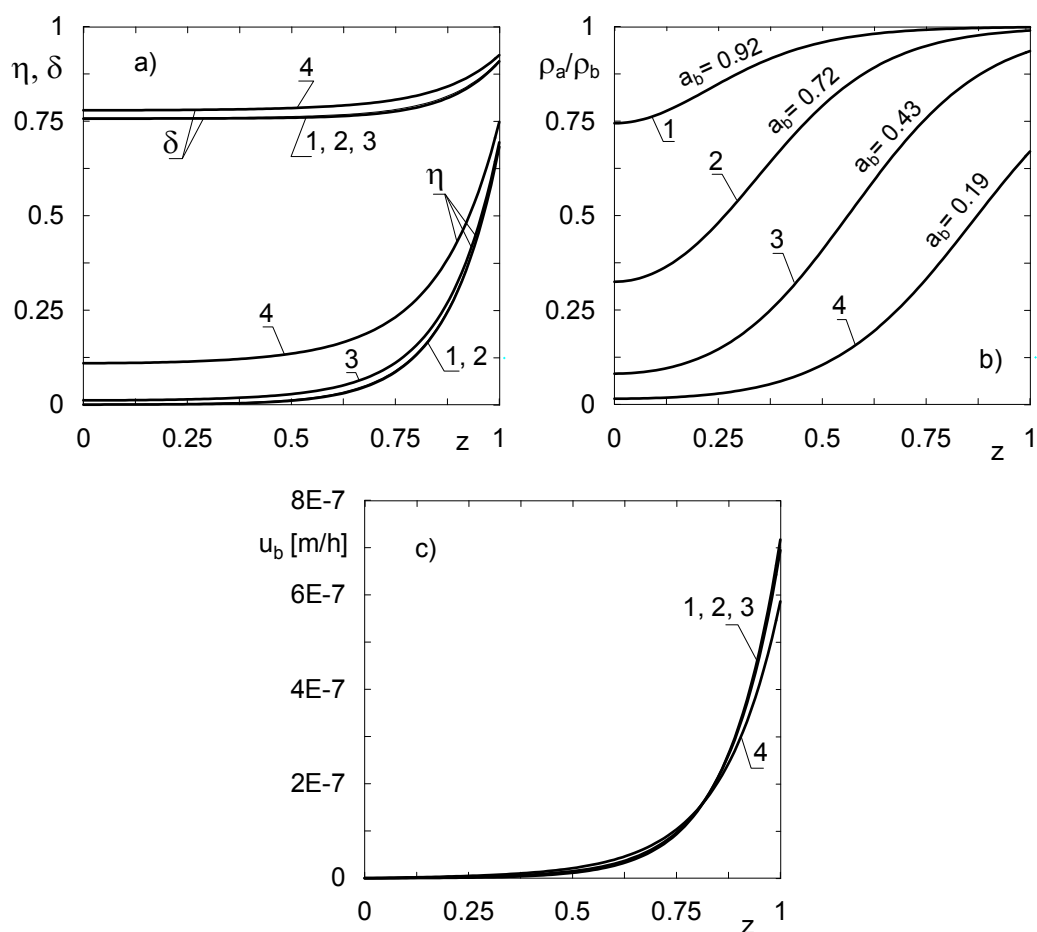
Na rys.3.1. zamieszczono wynik pochodzący z kontynuacji zagadnienia brzegowego (3.33)-(3.34) względem stałej obumierania mikroorganizmów k_0 . W algorytmie kontynuacyjnym użyto metody parametryzacji lokalnej [110-112].

Wartości stałej obumierania mikroorganizmów zawarte na osi odciętych (rys.3.1) pokrywają cały zakres tych wartości, o jakich wspomina się w literaturze [62, 105-108] i znacznie ten zakres przekraczają, zwłaszcza w stronę większych k_0 . Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można wnioskować co się stanie z grubością biofilmu, jeżeli mikroorganizmy będą obumierać dostatecznie szybko. Okazuje się, że ze wzrostem stałej k_0 grubość biofilmu maleje, aby ostatecznie osiągnąć wartość zerową. Ta informacja ma znaczenie praktyczne. Może być wykorzystywana do symulacji procesów odkażania np. sprzętu medycznego.

Na rys. 3.2 pokazano rozkłady zmiennych charakteryzujących biofilm obliczone na podstawie równań (3.33), (3.34). Dokonano symulacji stanu stacjonarnego biofilmu o ustalonej grubości L_b i dla czterech wartości stałej obumierania mikroorganizmów, a mianowicie dla $k_0 = 10^{-5}$ 1/h, $k_0 = 10^{-4}$ 1/h, $k_0 = 10^{-3}$ 1/h oraz $k_0 = 10^{-2}$ 1/h.

Z rys. 3.2 wynika, że zmiana stałej obumierania k_0 ma największy wpływ na rozkład aktywnej biomasy, zaś znacznie mniejszy na rozkłady pozostałych zmiennych. Jak widać, mimo 1000-krotnej zmiany stałej k_0 , profile stężeń substratu węglowego i tlenu, tj. $\eta(z)$ i $\delta(z)$ zmieniają znacznie mniej swoje położenie, niż profil $\rho_a(z)$. Co więcej, 100-krotna zmiana stałej k_0 od wartości $k_0 = 10^{-5}$ 1/h, do $k_0 = 10^{-3}$ 1/h

powoduje niewielkie zmiany położenia profili obydwu substratów (krzywe nr 1, 2 i 3 na rys.3.2a). Krzywe o numerze 4 zamieszczone na rys.3.2 dotyczą sytuacji, w której biofilm w przeważającej mierze jest nieaktywny. Taki rozkład aktywnej biomasy bardziej odpowiada działaniu biocydów, niż procesowi nastawionemu na użytkowe wykorzystanie biofilmu. Najmniejszy wpływ wywiera stała obumierania na rozkład lokalnej prędkości przemieszczania się biofilmu u_b (rys.3.2c).

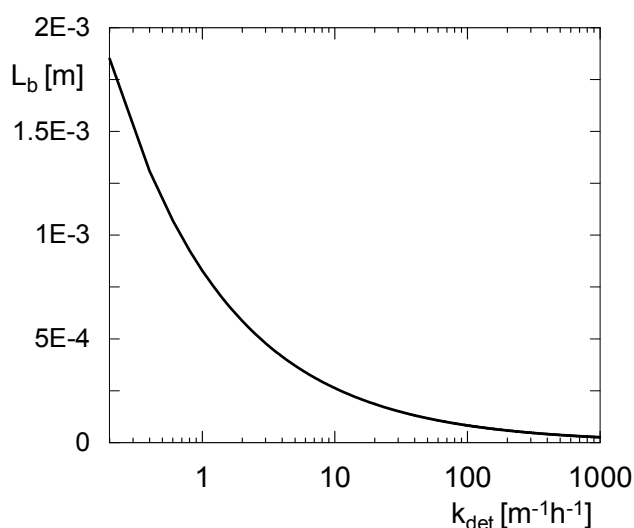


Rys.3.2. Wpływ stałej obumierania mikroorganizmów na rozkłady zmiennych stanu w biofilmie o grubości $L_b = 0,1$ mm dla procesu aerobowej biodegradacji fenolu ($\rho_b = 100$ kg/m³)
(1- $k_o = 10^{-5}$ 1/h; 2- $k_o = 10^{-4}$ 1/h; 3- $k_o = 10^{-3}$ 1/h; 4- $k_o = 10^{-2}$ 1/h)

Do ilościowej oceny udziału żywych komórek mikroorganizmów wprowadzono definicję współczynnika aktywności biofilmu zdefiniowanego jako

$$a_b = \frac{1}{\rho_b} \int_0^1 \rho_a(z) dz \leq 1$$

Wartości tego parametru naniesiono na wykresy zamieszczone na rys.3.2b. Z porównania rys.3.2a i 3.2b wynika, że nawet wtedy, gdy w biofilmie znajduje się około połowy nieaktywnych biologicznie komórek mikroorganizmów, profile substratów niewiele się zmieniają. Dopiero spadek udziału aktywnych komórek poniżej 20 % powoduje wyraźną zmianę położenia rozkładów stężeń w biofilmie (rys. 3.2a)



Rys.3.3. Zależność grubości biofilmu od wartości stałej zrywania biofilmu dla aerobowego procesu biodegradacji fenolu ($k_o = 10^{-3}$ 1/h)

Drugim ważnym parametrem wpływającym na grubość biofilmu jest szybkość jego zrywania i przenoszenia do fazy ciekłej. Aby przeprowadzić stosowne symulacje cyfrowe, należy przyjąć postać funkcji $f(L_b)$ występującej w równaniu (3.33e). Spośród wielu przedstawionych w pracy Stewarta [78] oraz Kommedala i Bakke [91], wybrano tę, którą można znaleźć w literaturze opisującej stany stacjonarne biofilmów, a mianowicie

$$f(L_b) = L_b^2 \quad (3.35)$$

Wyniki kontynuacji stanów stacjonarnych biofilmu względem parametru k_{det} zilustrowano na rys. 3.3. Obliczenia przeprowadzono dla całego zakresu wartości stałej k_{det} , o jakich wspomina się w literaturze, a nawet przekroczono je w stronę wyższych wartości tego parametru. Z rys.3.3 wynika, że ze wzrostem szybkości zrywania

biofilmu jego grubość maleje. Ta zależność jest jednak bardziej oczywista i łatwiejsza do interpretacji, niż wpływ szybkości obumierania mikroorganizmów.

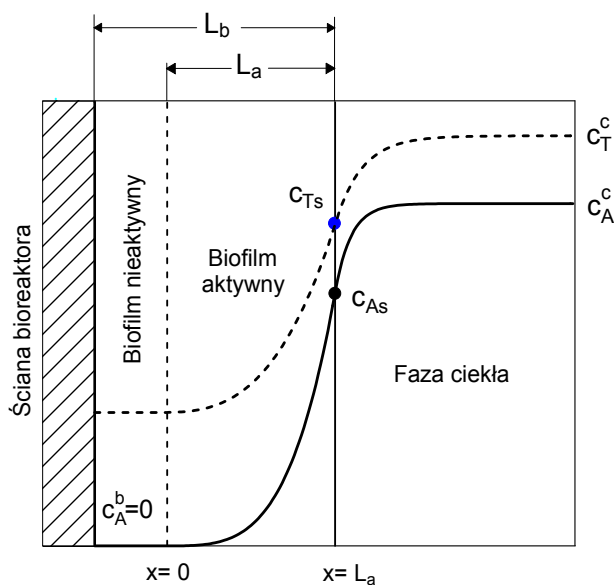
3.3. Metoda określania głębokości penetracji dyfuzyjnej

Substraty po wnikięciu od cieczy do powierzchni biofilmu ulegają przenoszeniu w głąb biofilmu i jednoczesnym przemianom na skutek aktywności biologicznej komórek mikroorganizmów. Te dwa nakładające się zjawiska powodują wytworzenie rozkładów stężeń w obrębie biofilmu. Według modeli jednowymiarowych, są to rozkłady względem grubości biofilmu. Jeżeli co najmniej jeden ze substratów ograniczających wzrost mikroorganizmów ulegnie wyczerpaniu, to od tego miejsca począwszy, aż do podstawy biofilmu, stężenia pozostałych substratów ustalają się na skutek zjawiska dyfuzji i innych mechanizmów przenoszenia masy.

Grubość biofilmu może zmieniać się od kilku mikronów do milimetra lub więcej, jednak z powodu oporów dyfuzyjnych w biofilmie, jedynie jego „zewnątrzna” warstwa, tj. z otoczenia fazy ciekłej, mająca grubość w przedziale od 0,05 mm do 0,2 mm jest warstwą aktywną [113]. Badania bioreaktorów fluidyzacyjnych wskazują, że grubość biofilmu aktywnego wynosi około 0,1 mm, zaś w biofiltrach jest około dwukrotnie większa [114]. Według Gebary [113] wyczerpanie substratów w biofilmie następuje na grubości od 0,07 mm do 0,15 mm.

Zgodnie z powyższym rozumowaniem, o grubości biofilmu aktywnego decyduje - poza przemianą mikrobiologiczną - szybkość przenoszenia masy. Dlatego grubość tę nazywa się również głębokością penetracji dyfuzyjnej i obydwie terminy uznawane są za równoważne. Oznacza to, że grubość biofilmu aktywnego jest równa głębokości penetracji dyfuzyjnej. Takie założenie przyjęto w niniejszej pracy. Omówione zjawisko przedstawiono graficznie na rys.3.4 dla aerobowego procesu dwusubstratowego, w którym symbolem A oznaczono substrat węglowy, zaś symbolem T - tlen. Rys.3.4 ilustruje sytuację, w której substrat węglowy A zużywa się wcześniej, zaś tlen T jest w nadmiarze. Okazuje się, że zmiana warunków pracy bioreaktora, nawet poprzez zmianę czasu przebywania cieczy, może doprowadzić do inwersji profili. Zjawisko to zostanie zilustrowane w dalszej części pracy.

W początkowych pracach dotyczących modelowania biofilmów zaniechano aspekt ich wzrostu [113-115]. Innymi słowy, przyjmowano średnią, niezmienną grubość biofilmu, charakterystyczną dla danego procesu i niezależną od warunków panujących w bioreaktorze. Można zatem uznać, że jest to najprostszy sposób określania grubości biofilmu aktywnego.



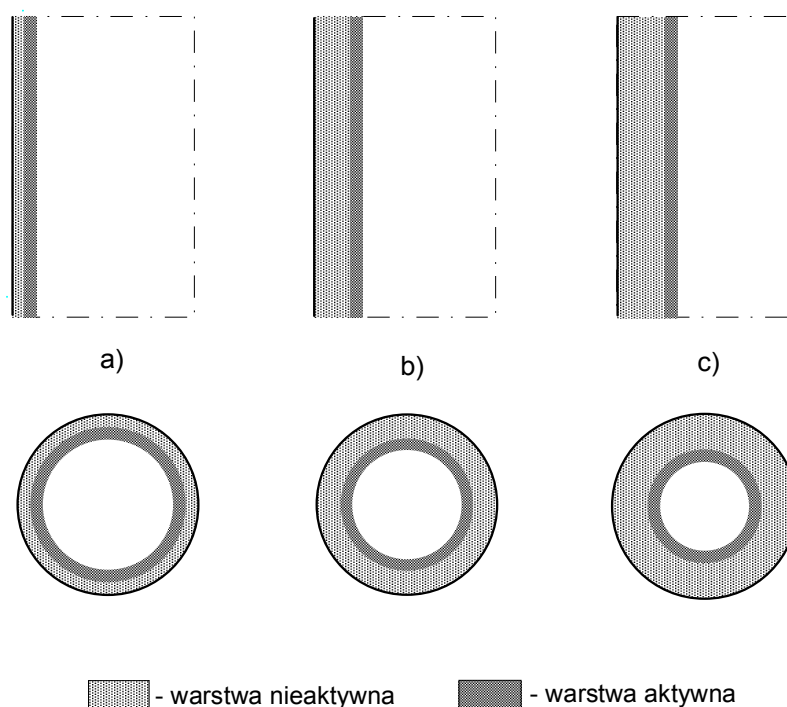
Rys.3.4. Ilustracja określania głębokości penetracji dyfuzyjnej dla procesu dwusubstratowego

W pracy [116] przedstawiono raporty z badań eksperymentalnych na temat określania głębokości penetracji dyfuzyjnej tlenu w biofilmie, jaki powstaje na nośnikach drobnoziarnistych stosowanych w bioreaktorach fluidyzacyjnych. Prowadzono aerobową biodegradację ścieków przygotowanych laboratoryjnie. Po miesiącu pracy aparatu zaobserwowano całkowitą grubość biofilmu w granicach 0,2-0,3 mm. Grubość ta systematycznie rosła, aby po dwóch latach pracy bioreaktora osiągnąć wartość nieco powyżej 1 mm. Głębokość penetracji dyfuzyjnej tlenu określano eksperymentalnie na podstawie pomiarów rozkładów jego stężenia w biofilmie. Wykazano, że tlen dyfundował na głębokość co najwyżej 0,3 mm, z dokładnością do czułości przyrządów pomiarowych, które, jak wiadomo, nie są w stanie zmierzyć dostatecznie niskich stężeń reagentów [116].

Gdy biofilm powstaje na podłożu nieruchomym, wtedy jego grubość może być większa, niż w reaktorach fluidyzacyjnych. Dlatego wyznaczenie głębokości penetracji

dyfuzyjnej, a więc grubości biofilm aktywnego jest jednym z elementów wymaganych do obliczeń symulacyjnych i projektowych.

W pracy zaproponowano, aby wykorzystać ideę głębokości penetracji dyfuzyjnej do modelowania biofilmu i wyznaczania w nim profili stężeń reagentów. Jak stwierdzono poprzednio, głębokość penetracji dyfuzyjnej można powiązać z wielkościami kinetycznymi, tzn. z szybkością przenoszenia masy substratów w biofilmie i szybkością ich zużywania w procesie mikrobiologicznym. A zatem, nawet w warunkach dynamicznego przyrostu całkowitej grubości biofilmu L_b , głębokość penetracji dyfuzyjnej L_a może być stała. Według przyjętego modelu biofilmu, warstwa aktywna będzie się przemieszczać w miarę jego wzrostu. Gdy szybkość zrywania biofilmu zrówna się z szybkością przyrostu jego grubości, to wtedy obydwie wielkości, tj. zarówno L_a , jak i L_b pozostaną niezmiennie. Jeżeli ponadto stężenia substratów w fazie ciekłej oraz struktura biofilmu pozostają niezmiennie, to wówczas można mówić o warunkach ustalonych w biofilmie.

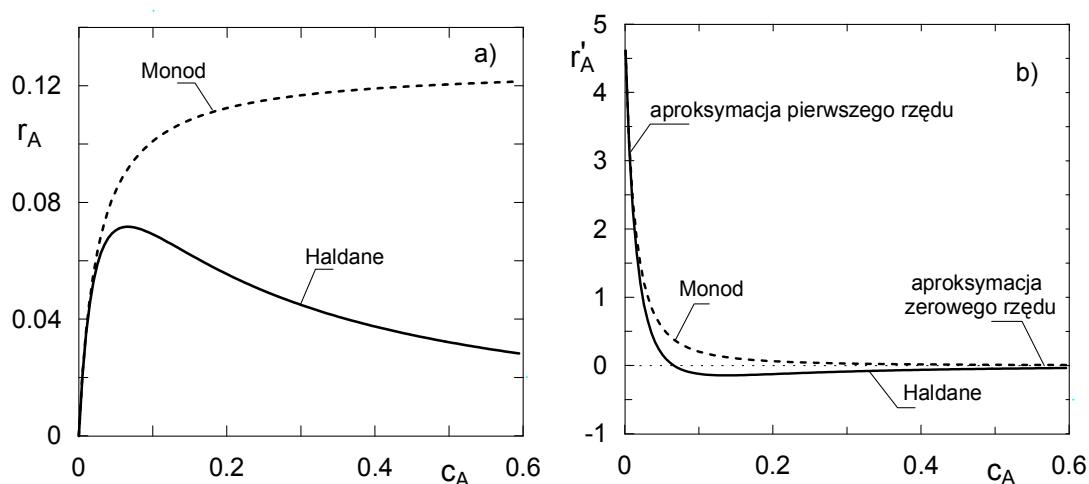


Rys.3.5. Ilustracja narastania biofilmu i wędrującej warstwy biofilmu aktywnego na podłożu płaskim (rysunki górne) i cylindrycznym wewnętrznym (rysunki dolne)

Przedstawioną tu ideę wyznaczania stacjonarnych rozkładów stężeń substratów w biofilmie nazwano w pracy metodą wędrujących profili. Jej ilustrację przedstawiono na rys.3.5.

Pojęcie głębokości penetracji dyfuzyjnej było już używane w literaturze. W pracy Dokianakisa i współautorów [44] oraz w publikacji Raucha i współautorów [86] przedstawiono analityczny sposób wyznaczania głębokości penetracji dyfuzyjnej. W obydwu tych pracach przyjęto takie samo założenie, a mianowicie, że proces mikrobiologiczny przebiega według kinetyki zerowego rzędu. Stosując takie rozumowanie cytowani autorzy otrzymywali skończoną wartość głębokości penetracji dyfuzyjnej. W pracach tych przyjęto dodatkowe uproszczenie, a mianowicie brak oporów zewnętrznego wnikania masy od cieczy do biofilmu. Innymi słowy przyjęto, że stężenia reagentów na powierzchni biofilmu są równe stężeniom w fazie ciekłej.

Procesy mikrobiologiczne przebiegają jednak według kinetyki nieliniowej. Świadczy o tym postać równań kinetyki niestrukturalnej m.in. według Monoda lub Haldane'a. Na rys.3.6a pokazano zależność szybkości procesu biodegradacji fenolu od stężenia substratu na podstawie znanej kinetyki Haldane'a z inhibicją [42]. Natomiast na rys.3.6b przedstawiono dodatkowo pochodne szybkości reakcji względem stężenia.



Rys.3.6. Szybkości procesu mikrobiologicznego $r_A(c_A)$ (rys.a) i pochodne dr_A/dc_A (rys.b) według jednosubstratowej kinetyki Haldane'a (linie ciągłe) i Monoda (linie przerywane)

Na rysunkach tych pokazano, dla porównania, te same wielkości, również dla kinetyki Monoda. Jak widać, aproksymacje zerowego rzędu są słuszne tylko dla bardzo

wysokich stężeń substratu. Wtedy bowiem pochodna szybkości reakcji jest bliska zeru. W pracującym bioreaktorze zbiornikowym lub fluidyzacyjnym stężenia substratu podlegającego biodegradacji są znacznie niższe, a w biofilmach, zwłaszcza u ich podstawy, stężenia substratów mogą dążyć do zera. Wtedy bliższą rzeczywistości, jest aproksymacja liniowa, tj. kinetyka pierwszego rzędu. Ocena głębokości penetracji dyfuzyjnej oparta na kinetyce zerowego rzędu będzie zatem prowadzić do zafałszowanych wyników. Gdy wartości stężeń w biofilmie są trudne do oszacowania, to wtedy należy stosować kinetykę nieliniową, tj. bez jakiegokolwiek aproksymacji. Ten wniosek zostanie wykorzystany w dalszej części pracy.

Rozważmy proces dwusubstratowy, np. biodegradację aerobową pewnego związku węglowego A, przebiegający w biofilmie o geometrii płaskiej. Taką geometrię biofilmu przyjmuje się, gdy powstaje on na ścianach bioreaktorów. Stan stacjonarny procesu w biofilmie opisują równania różniczkowe

$$D_{eA} \frac{d^2 c_A^b}{dx^2} - r_A^b(c_A^b, c_T^b) = 0 \quad (3.36a)$$

$$D_{eT} \frac{d^2 c_T^b}{dx^2} - r_T^b(c_A^b, c_T^b) = 0 \quad (3.36b)$$

z warunkami brzegowymi

$$\frac{dc_A^b(0)}{dx} = 0 \quad (3.37a)$$

$$\frac{dc_T^b(0)}{dx} = 0 \quad (3.37b)$$

$$D_{eA} \frac{dc_A^b(L_a)}{dx} = k_{sA} (c_A^c - c_A^b(L_a)) \quad (3.37c)$$

$$D_{eT} \frac{dc_T^b(L_a)}{dx} = k_{sT} (c_T^c - c_T^b(L_a)) \quad (3.37d)$$

Szybkości zużywania substratu węglowego r_A i tlenu r_T w obrębie biofilmu opisują wyrażenia

$$r_A^b(c_A^b, c_T^b) = \frac{1}{w_{BA}} f_1(c_A^b) \cdot f_2(c_T^b) \cdot \rho_a \quad (3.38a)$$

$$r_T^b(c_A^b, c_T^b) = \frac{1}{w_{BT}} f_1(c_A^b) \cdot f_2(c_T^b) \cdot \rho_a \quad (3.38b)$$

Postać funkcji f_1 i f_2 zależy od modelu kinetycznego procesu. W procesach biodegradacji aerobowej toksycznych związków organicznych przyjmuje się najczęściej [43], że mają one postać

$$f_1(c_A) = \frac{kc_A}{K_A + c_A + c_A^2 / K_m} \quad (3.39a)$$

$$f_2(c_T) = \frac{c_T}{K_T + c_T} \quad (3.39b)$$

Jeżeli wprowadzi się następujące zmienne bezwymiarowe

$$\eta = \frac{c_A^b}{c_A^c}, \quad \delta = \frac{c_T^b}{c_T^c}, \quad z = \frac{x}{L_a}$$

to wówczas równania (3.36)-(3.37) przekształcą się do postaci:

$$\frac{d^2 \eta}{dz^2} - \Phi_A^2 \frac{r_A^b(\eta, \delta)}{r_A^c} = 0 \quad (3.40a)$$

$$\frac{d^2 \delta}{dz^2} - \Phi_T^2 \frac{r_T^b(\eta, \delta)}{r_T^c} = 0 \quad (3.40b)$$

$$\frac{d\eta(0)}{dz} = 0 \quad (3.41a)$$

$$\frac{d\delta(0)}{dz} = 0 \quad (3.41b)$$

$$\frac{d\eta(1)}{dz} = \text{Bi}_A (1 - \eta(1)) \quad (3.41c)$$

$$\frac{d\delta(1)}{dz} = \text{Bi}_T (1 - \delta(1)) \quad (3.41c)$$

gdzie $\Phi_A^2 = \frac{L_a^2}{D_{eA} c_A^c} \cdot r_A^c$, $\Phi_T^2 = \frac{L_a^2}{D_{eT} c_T^c} \cdot r_T^c$, $\text{Bi}_A = \frac{k_{sA} L_a}{D_{eA}}$, $\text{Bi}_T = \frac{k_{sT} L_a}{D_{eT}}$

natomiast r_A^c oraz r_T^c oznaczają szybkości zużywania obydwu substratów, tj., A i T w fazie ciekłej.

Skutecznym algorytmem wyznaczenia stanu stacjonarnego w biofilmie jest metoda wstrzeliwania. Aby jej użyć wprowadzono następujące zmienne i oznaczenia

$$y_1 = \eta, \quad y_2 = \frac{d\eta}{dz}, \quad y_3 = \delta, \quad y_4 = \frac{d\delta}{dz}$$

Wtedy równania różniczkowe (3.40) i warunki brzegowe (3.41) można zapisać następująco

$$\frac{dy_1}{dz} = y_2 \quad (3.42a)$$

$$\frac{dy_2}{dz} = \Phi_A^2 \frac{r_A^b(y_1, y_3)}{r_A^c} \quad (3.42b)$$

$$\frac{dy_3}{dz} = y_4 \quad (3.42c)$$

$$\frac{dy_4}{dz} = \Phi_T^2 \frac{r_T^b(y_1, y_3)}{r_T^c} \quad (3.42d)$$

$$y_1(0) = x_1 \quad (3.42e)$$

$$y_2(0) = 0 \quad (3.42f)$$

$$y_3(0) = x_2 \quad (3.42g)$$

$$y_4(0) = 0 \quad (3.42h)$$

$$y_2(1) - \text{Bi}_A(1 - y_1(1)) = 0 = f_1(x_1, x_2) \quad (3.42i)$$

$$y_4(1) - \text{Bi}_T(1 - y_3(1)) = 0 = f_2(x_1, x_2) \quad (3.42j)$$

Jeżeli grubość biofilmu aktywnego L_a jest zadana, to wtedy zmiennymi poszukiwanymi są dwie wielkości: $x_1 = y_1(0)$ i $x_2 = y_3(0)$. Algorytm wyznaczenia stanu stacjonarnego w biofilmie przedstawia się wówczas następująco:

- przyjąć wstępnie wartości x_1, x_2 ;
- scałkować układ równań różniczkowych (3.42a)-(3.42d) w przedziale od $z = 0$, do $z = 1$;
- za pomocą nadrzędnego algorytmu, np. metody Newtona poprawić wartości przyjętych zmiennych x_1, x_2 ; do metody Newtona użyć równań (3.42i), (3.42j);
- powtarzać procedurę, aż do spełnienia wymaganej dokładności obliczeń.

Jednak gdy głębokość penetracji dyfuzyjnej L_a nie jest zadana jako wartość stała, to stanowi ona trzecią zmienną poszukiwaną. Dlatego należy utworzyć trzecie równanie. Postać tego równania zależy od tego, czy grubość biofilm aktywnego L_a przyjmuje wartość skończoną, czy nie. Rozważmy w tym celu pewną sytuację graniczną, a mianowicie:

- środowisko reakcyjne jest dostatecznie natlenione, tzn. tlen nie jest substratem limitującym,

- stała inhibicji jest dostatecznie duża i proces przebiega zgodnie z kinetyką Monoda.

Proces mikrobiologiczny w biofilmie opisuje wtedy równanie różniczkowe

$$D_{eA} \frac{d^2 c_A^b}{dx^2} - r_A^b(c_A^b) = 0 \quad (3.43)$$

z warunkami brzegowymi

$$\frac{dc_A^b(0)}{dx} = 0 \quad (3.44a)$$

$$c_A^b(L_a) = c_{As} \quad (3.44b)$$

gdzie

$$r_A^b(c_A^b) = \frac{1}{w_{BA}} \frac{kc_A^b}{K + c_A^b} \cdot \rho_a$$

Przyjęcie kinetyki zerowego rzędu, jak np. w pracy Dokianakisa i współautorów [44] oraz Raucha i współautorów [86] jest równoważne spełnieniu nierówności $K \ll c_A^b$. Wtedy równanie różniczkowe (3.43) przyjmie postać

$$D_{eA} \frac{d^2 c_A^b}{dx^2} - \frac{k\rho_a}{w_{BA}} = 0 \quad (3.45)$$

Po zastosowaniu warunków brzegowych (3.44), dostanie się

$$c_A^b(x) = c_{As} - \frac{k\rho_a}{2w_{BA}D_{eA}}(L_a^2 - x^2) \quad (3.46)$$

Z ostatniego wzoru można obliczyć grubość biofilmu aktywnego, zwaną inaczej głębokością penetracji dyfuzyjnej L_a , przyjmując, że dla biofilmu o grubości L_a stężenie u jego podstawy, tj. dla $x = 0$, jest równe zero

$$L_a = \sqrt{\frac{2c_{As} \cdot w_{BA} D_{eA}}{k\rho_b}} \quad (3.47)$$

Wadą równania (3.47) jest występowanie nieznannej wartości stężenia na powierzchni biofilmu. Dlatego w literaturze [44, 86] przyjmowano brak zewnętrznych oporów ruchu masy, co jest równoważne założeniu, iż $c_{As} = c_A^c$.

Druga sytuacja krańcowa dotyczy założenia, iż $c_A^b \ll K$, co jest bliskie rzeczywistości co najmniej w sąsiedztwie podstawy biofilmu o grubości równej L_a . Wtedy równanie kinetyczne można zapisać w przybliżeniu liniowym jako $r_A^b \cong \frac{1}{w_{BA}} \frac{k\rho_a}{K} c_A^b$. Równanie różniczkowe (3.43) opisujące proces w biofilmie przyjmie postać równania liniowego drugiego rzędu

$$D_{eA} \frac{d^2 c_A^b}{dx^2} - \frac{1}{w_{BA}} \frac{k\rho_a}{K} c_A^b = 0 \quad (3.48)$$

Po rozwiązaniu tego równania i po wykorzystaniu warunków brzegowych (3.44), otrzymamy

$$c_A^b(x) = c_{As} \frac{\exp(-x\sqrt{M}) + \exp(x\sqrt{M})}{\exp(-L_a\sqrt{M}) + \exp(L_a\sqrt{M})}, \quad M = \frac{k\rho_a}{w_{BA} K D_{eA}} \quad (3.49)$$

Stężenie substratu A u podstawy biofilmu, tj. dla $x = 0$, wynosi

$$c_A^b(0) = c_{As} \frac{2}{\exp(-L_a\sqrt{M}) + \exp(L_a\sqrt{M})} \quad (3.50)$$

Z ostatniego wyrażenia wynika, że $c_A^b(0) \rightarrow 0$ wtedy, gdy $L_a \rightarrow \infty$. Tak więc, jedynie dla założenia o kinetyce zerowego rzędu głębokość penetracji dyfuzyjnej przyjmuje wartość skończoną.

W następnej kolejności rozważmy proces przebiegający według kinetyki dwusubstratowej Haldane'a-Monoda (równania (3.38), (3.39)). Aby określić grubość biofilmu aktywnego L_a dokonamy analizy dwóch przypadków granicznych. W pierwszym z nich przyjmiemy założenie, że tlen T występuje w dostatecznej ilości, natomiast substrat węglowy A charakteryzuje się niskim stężeniem i następuje jego wyczerpanie w obrębie biofilmu. Można to zapisać następująco

$$c_A^b \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{dc_T^b}{dx} = 0 \Rightarrow c_T^b = \text{const} \leq c_T^c \quad (3.51)$$

Równanie kinetyczne (3.38a) opisujące szybkość zużywania substratu A przekształci się do postaci

$$r_A^b \approx \frac{1}{w_{BA}} \frac{kc_A^b}{K_A} \frac{c_T^b}{K_T + c_T^b} \cdot \rho_a = a \cdot c_A^b \quad (3.52)$$

Wyznaczenie głębokości penetracji dyfuzyjnej sprowadza się do rozwiązania liniowego równania różniczkowego, jak w przypadku omówionym powyżej. Oznacza to, że przy dostatecznym natlenieniu, głębokość penetracji dyfuzyjnej substratu A dąży do nieskończoności w miarę, jak jego stężenie dąży do zera.

Drugi przypadek graniczny dotyczy sytuacji, gdy wyczerpaniu podlega tlen T, natomiast zmiany stężenia substratu węglowego A w obrębie biofilmu są do pominięcia. Mamy wtedy

$$c_T^b \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{dc_A^b}{dx} = 0 \Rightarrow c_A^b = \text{const} \leq c_A^c \quad (3.53)$$

Wyrażenie określające szybkość zużywania tlenu przekształci się do postaci

$$r_T^b \approx \frac{1}{w_{BT}} \frac{kc_A^b}{K_A + c_A^b + c_A^2 / K_{in}} \cdot \frac{c_T^b}{K_T} \cdot \rho_a = b \cdot c_T^b \quad (3.54)$$

Otrzymano liniowe wyrażenie względem stężenia tlenu. A zatem, jak poprzednio, prowadzi to do wniosku, że przy $c_T^b \rightarrow 0$, teoretyczna głębokość penetracji dyfuzyjnej tlenu dąży do nieskończoności.

Na podstawie przeprowadzonej analizy postawiono hipotezę, że skończone wartości głębokości penetracji dyfuzyjnej L_a odpowiadają tylko kinetyce zerowego

rzędu, natomiast dla kinetyki liniowej i nieliniowej, jak np. dla równania Monoda i Haldane'a, wartości L_a dążą do nieskończoności. Wniosek ten oznacza, iż równanie służące do określenia skończonej wartości L_a występującej w modelu matematycznym (3.40)-(3.41), należy sformułować według odpowiedniego rozumowania. W niniejszej pracy przyjęto, że poszukiwane, trzecie równanie można zapisać alternatywnie, korzystając odpowiednio z równań (3.42e) lub (3.42g), a mianowicie

$$y_1(0) - \varepsilon \cdot y_1(1) = 0 = f_3(L_a) \quad (3.55a)$$

lub

$$y_3(0) - \varepsilon \cdot y_1(1) = 0 = f_3(L_a) \quad (3.55b)$$

gdzie ε jest dostatecznie małą liczbą dodatnią.

Parametr ε jest ułamkiem bezwymiarowego stężenia substratu węglowego u podstawy biofilmu (równanie (3.55a)) lub tlenu (równanie (3.55b)) względem stężenia na powierzchni biofilmu. I tak, jeżeli $\varepsilon = 0,001$, to znaczy, iż stężenie bezwymiarowe danego substratu u podstawy biofilmu stanowi 0,001 stężenia przy powierzchni biofilmu. Spełnienie jednego z równań (3.55) daje odpowiadającą mu wartość grubości biofilmu aktywnego L_a . Należy zwrócić uwagę, iż zmiany wartości L_a powodują zmiany podstawowych parametrów modelu, takich jak liczby Biota Bi_A , Bi_T oraz moduły Thielego Φ_A , Φ_T .

Ostatecznie otrzymano układ trzech równań względem trzech niewiadomych, którymi są: $\eta(0)$, $\delta(0)$ oraz L_a . Symbolami f_1 , f_2 , f_3 oznaczono powyżej prawe strony tych równań. Rozszerzone w ten sposób zagadnienie brzegowe (3.42), (3.55a) lub (3.42), (3.55b) rozwiązywano metodą wstrzeliwania. Przyjęcie równania (3.55a) lub (3.55b) może dać różne wartości głębokości penetracji dyfuzyjnej. Zgodnie z interpretacją procesową, wartością obowiązującą w modelowaniu jest mniejsza wartość L_a . Jeżeli bowiem jeden z substratów ulegnie wyczerpaniu w biofilmie o grubości L_a , to stężenie drugiego już się nie zmienia (por. rys. 3.4). Rozumowanie to można rozszerzyć na procesy wielosubstratowe i na tej podstawie utworzyć algorytmy wyznaczania głębokości penetracji dyfuzyjnej dla takich procesów.

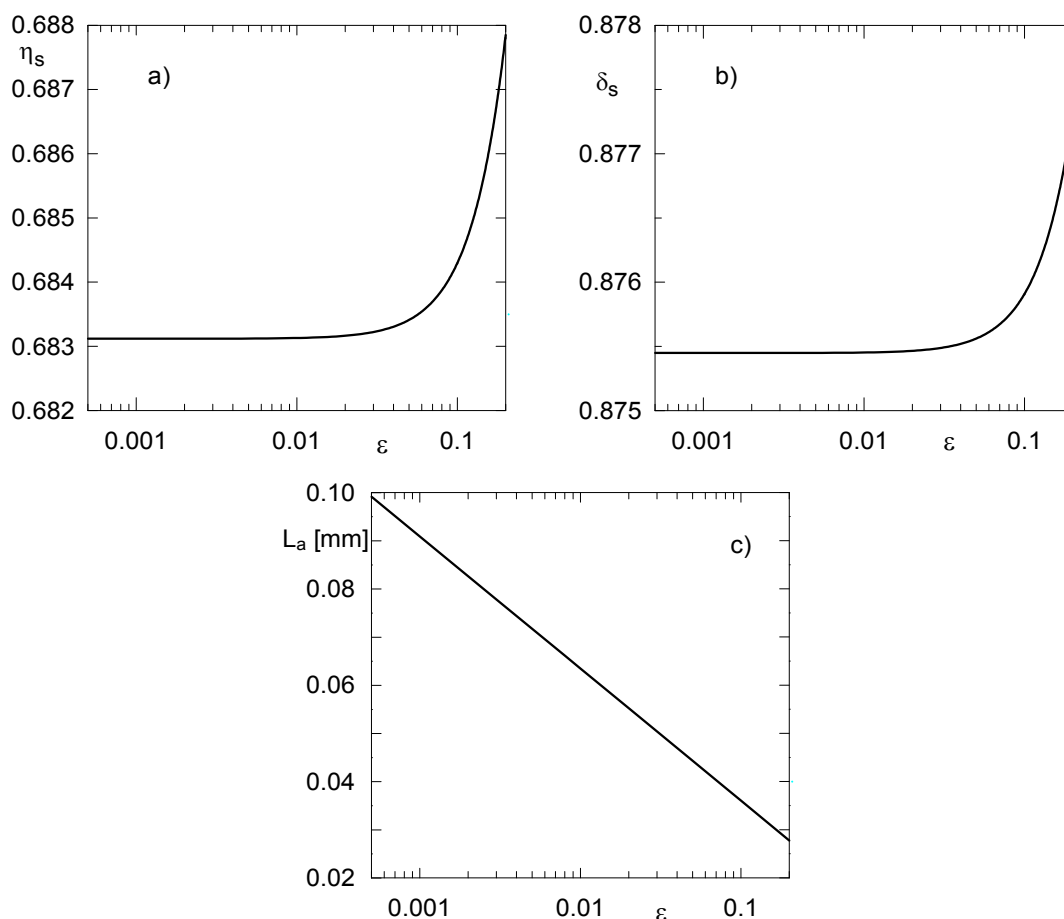
Na podstawie równań (3.42) utworzono własne programy komputerowe i dokonano stosownych symulacji cyfrowych na przykładzie aerobowej biodegradacji

fenolu według dwusubstratowej kinetyki Sekera i współautorów [43] (równania (3.38), (3.39)). W tym celu wybrano wartości parametrów modelu odpowiadające warunkom pracy tego procesu, a mianowicie: $c_{Af} = 0,5 \text{ kg/m}^3$; $k_{sA} = 0,144 \text{ m/h}$; $k_{sT} = 0,2772 \text{ m/h}$; $D_{eA} = 8,25 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{h}$; $D_{eT} = 2,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$; $\rho_a = 100 \text{ kg/m}^3$.

Aby określić wpływ parametru ε na profile zmiennych stanu w biofilmie, tj. na stężenie substratu węglowego $\eta(z)$ i tlenu $\delta(z)$ oraz na głębokość penetracji dyfuzyjnej L_a , dokonano obliczeń dla różnych wartości ε . Wyniki przedstawiono na rys.3.7. Z rysunku tego wynikają dwie informacje użyteczne w dalszych obliczeniach:

a) istnieje graniczna wartość parametru ε , poniżej której stężenia substratu węglowego η_s i tlenu δ_s na powierzchni biofilmu nie ulegają zmianie (rys.3.7a, b);

b) głębokość penetracyjnej dyfuzyjnej L_a nie dąży do wartości skończonej wraz ze spadkiem wartości parametru ε (rys.3.7c), co potwierdza wyniki wcześniejszej analizy.



Rys.3.7. Zależność bezwymiarowego stężenia substratu węglowego i tlenu na powierzchni biofilmu od parametru ε ($c_{Af} = 0,5 \text{ kg/m}^3$; $\rho_a = 100 \text{ kg/m}^3$)

Wykres przedstawiony na rys.3.7c sugeruje, że $L_a \rightarrow \infty$ w miarę, jak $\varepsilon \rightarrow 0$. Pomimo tego, dla kinetyki nieliniowej można przyjąć skończoną wartość głębokości penetracji dyfuzyjnej poprzez jej określenie na drodze numerycznej, jak to przedstawiono na rys.7a i 7b. Wykazano bowiem, że zmniejszanie wartości parametru ε jest procesem zbieżnym względem wartości zmiennych stanu na powierzchni biofilmu, tj. względem η_s i δ_s . Oznacza to, że dla każdej mniejszej wartości parametru ε stężenia reagentów na zewnętrznej powierzchni biofilmu, a więc i w fazie ciekłej bioreaktora pozostają takie same.

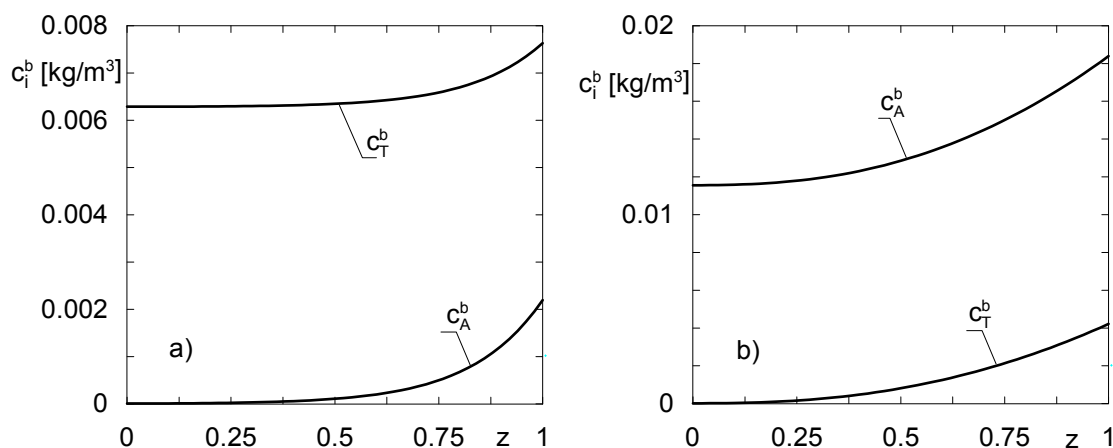
Na rys.3.8 zilustrowano rozkłady stężenia substratu węglowego i tlenu w biofilmie otrzymane na podstawie symulacji pracy bioreaktora zbiornikowego dla dwóch różnych wartości średniego czasu przebywania cieczy w aparacie. Obliczenia przeprowadzono dla $\varepsilon = 0,001$.

Rozkłady stężeń w biofilmie przedstawione na rys.3.8a otrzymano dla dostatecznie dużej wartości czasu przebywania cieczy, wystarczającej do znacznego przereagowania substratu węglowego. Dużemu stopniowi przemiany odpowiada mała szybkość procesu. W takich warunkach następuje dostateczne napowietrzenie środowiska reakcji. Również na powierzchni biofilmu stężenie tlenu jest większe od stężenia substratu węglowego, tj. $c_{T_s} > c_{A_s}$. Dla takiego przypadku stężenie tlenu w każdym miejscu biofilmu jest większe od stężenia substratu węglowego. Uogólniając, są to warunki odpowiadające procesowi aerobowemu prowadzonemu w dostatecznie intensywnie napowietrzonym środowisku. Natomiast rozkłady stężeń w biofilmie przedstawione na rys.3.8b dotyczą sytuacji, gdy $c_{T_s} < c_{A_s}$.

Z wartości współczynników wydajności analizowanego procesu wynika, że na każdy kilogram fenolu zużywa się 1,5 kg tlenu. Jeżeli zatem $c_{T_s} < c_{A_s}$, to wtedy stężenie tlenu jest mniejsze od stężenia substratu węglowego w obrębie całego biofilmu. Co więcej, dla grubych biofilmów spada praktycznie do zera.

Wykresy na rys.3.8 otrzymano z rozwiązania układu równań (3.40), (3.41). Wykresy te pokazują, że jeżeli stężenie jednego z reagentów spada do dostatecznie małych wartości, to stężenie drugiego reagenta już się nie zmienia. Jest to zgodne z założeniami (3.51) i (3.53), wykorzystanymi uprzednio do analitycznej oceny grubości biofilmu aktywnego.

Porównanie wzajemnego położenia rozkładów stężeń tlenu i substratu węglowego w biofilmie, jakie otrzymano dla dwóch różnych warunków procesowych jest ilustracją wspomnianego uprzednio zjawiska inwersji profili substratów.



Rys.3.8. Rozkłady stężeń fenolu i tlenu wewnątrz biofilmu dla różnych warunków pracy bioreaktora

a) $\tau^c = 12$ h, $c_{T^s}/c_{A^s} \approx 3,5$; b) $\tau^c = 3,5$ h, $c_{T^s}/c_{A^s} \approx 0,23$

($c_{A^f} = 0,3$ kg/m³; $\rho_a = 100$ kg/m³)

Aby ocenić głębokość penetracji dyfuzyjnej dla wspomnianego w punkcie 3.1 modelu Tessiera, dokonano podobnej analizy również dla tego modelu kinetycznego. Funkcje $f_1(c_A)$ oraz $f_2(c_T)$ w równaniach (3.38) przyjmą teraz postać następującą

$$f_1(c_A) = k \left[1 - \exp\left(-\frac{c_A}{K_A}\right) \right] \quad (3.56a)$$

$$f_2(c_T) = \left[1 - \exp\left(-\frac{c_T}{K_T}\right) \right] \quad (3.56b)$$

Podobnie, jak uprzednio, przyjmijmy założenie, że tlen T występuje w dostatecznej ilości, natomiast substrat węglowy A charakteryzuje się niskim stężeniem i następuje jego wyczerpanie w obrębie biofilmu. Spełnione są wtedy implikacje (3.51).

Oznaczmy funkcję wykładniczą występującą w równaniu (3.56a) jako $g(c_A)$. Rozłóżmy ją w szereg Taylora w otoczeniu pewnej wartości c_{A0}^b . Otrzymamy wówczas

$$g(c_A^b) = g(c_{A0}^b) - \frac{1}{K_A} \exp\left(-\frac{c_{A0}^b}{K_A}\right) \cdot (c_A^b - c_{A0}^b) + R^2 \quad (3.57)$$

gdzie R^2 są wyrazami nieliniowymi, począwszy od wyrazu kwadratowego.

Ponieważ, zgodnie z założeniem, $c_{A0}^b \ll K_A$, zatem w granicy mamy

$$\lim_{c_{A0}^b/K_A \rightarrow 0} g'(c_{A0}^b) = \frac{-1}{K_A} \quad (3.58)$$

Dla $c_A^b \ll K_A$ wystarczy przybliżenie liniowe, co oznacza odrzucenie wyrazów R^2 . Wtedy granicę szeregu Taylora (3.57) zapiszemy następująco

$$\lim_{c_{A0}^b/K_A \rightarrow 0} g(c_A^b) = 1 - \frac{1}{K_A} c_A^b \quad (3.59)$$

Równanie kinetyczne opisujące szybkość zużywania substratu A przekształci się do postaci, będącej liniową funkcją stężenia tego substratu

$$r_A^b \approx \frac{1}{w_{BA}} k \left(1 - 1 + \frac{1}{K_A} c_A^b\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{c_T^b}{K_T}\right)\right] \cdot \rho_a = a \cdot c_A^b \quad (3.60)$$

Wyznaczenie głębokości penetracji dyfuzyjnej, podobnie jak dla kinetyki Monoda i Haldane'a, sprowadza się do rozwiązania liniowego równania różniczkowego, jak to omówiono powyżej. Oznacza to, że przy dostatecznym natlenieniu, głębokość penetracji dyfuzyjnej substratu A dąży do nieskończoności w miarę, jak jego stężenie dąży do zera.

Można przeprowadzić analogiczne rozumowanie dla drugiego przypadku granicznego, tzn. dla takiego, w którym wyczerpaniu podlega tlen, natomiast zmiany stężenia substratu węglowego A w obrębie biofilmu są do pominięcia (wzór (3.53)).

Wyrażenie określające szybkość zużywania tlenu przekształci się do postaci

$$r_T^b \approx \frac{1}{w_{BT}} k \left(1 - 1 + \frac{1}{K_T} c_T^b\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{c_A^b}{K_A}\right)\right] \cdot \rho_a = b \cdot c_T^b \quad (3.61)$$

Otrzymano również zależność liniową względem stężenia substratu limitującego, co jest podstawą do wyciągnięcia podobnych wniosków, jak dla równań kinetycznych omawianych uprzednio.

Podsumowanie punktu 3.3 można ująć dwoma istotnymi wnioskami.

1) Na podstawie analizy równań opisujących proces mikrobiologiczny zachodzący w biofilmie wykazano, że grubość biofilmu aktywnego przyjmuje wartość skończoną jedynie dla kinetyki zerowego rzędu. Taka aproksymacja kinetyki jest równoważna założeniu, że stężenia reagentów są dostatecznie duże, co w biofilmie z reguły nie jest spełnione. Obliczenie grubości biofilmu aktywnego na takiej podstawie i przy dodatkowym założeniu zaniedbującym opory zewnętrznego wnikania masy powoduje, że rozwiązania analityczne dostępne w cytowanej powyżej literaturze mają raczej ograniczoną stosowalność.

2) Zaproponowany sposób i algorytm numeryczny pozwala obliczyć głębokość penetracji dyfuzyjnej L_a dla biofilmu płaskiego, jaki powstaje na wewnętrznych ścianach reaktorów mikrobiologicznych. Metodę tę można zastosować dla dowolnego modelu kinetycznego, zarówno liniowego, jak i nieliniowego. Co więcej, można jej użyć dla kinetyk wielosubstratowych.

3.4. Model matematyczny barbotażowego bioreaktora zbiornikowego dla procesu aerobowego

Podstawą do dyskusji na temat skutków obecności biofilmu na ścianach reaktora, jak również międzyfazowego przenoszenia biomasy powinny być wyniki otrzymane dla aparatu bez biofilmu. W tej pracy nazwano je wynikami klasycznymi, bowiem dla bioreaktorów zbiornikowych takie wyniki są najczęściej dostępne w literaturze. Dlatego poniżej, jako pierwszy, zostanie przedstawiony model bioreaktora zbiornikowego, w którym nie uwzględniono obecności biofilmu na jego wewnętrznych powierzchniach. Gałęzie stanów stacjonarnych, otrzymane na podstawie tego modelu będą pełnić rolę odniesienia do oceny wpływu biofilmu i międzyfazowego przenoszenia biomasy.

3.4.1. Model nie uwzględniający obecności biofilmu

Jeżeli pominie się obecność mikroorganizmów na ścianach bioreaktora, to model opisujący aerobowy proces mikrobiologiczny w aparacie uwzględnia dwie fazy: ciekłą

oraz gazową. Mamy wtedy do czynienia z tzw. zawieszonym wzrostem mikroorganizmów.

W obliczeniach przyjęto, że faza ciekła cechuje się pełnym ujednorodnieniem stężeń, zaś gaz przepływa tłokowo. Są to założenia powszechnie przyjmowane przy modelowaniu procesów mikrobiologicznych w barbotażowych reaktorach zbiornikowych [85, 117-119]. Równania opisujące taki proces mikrobiologiczny można zapisać następująco:

a) bilans masy substratu węglowego A i T oraz biomasy B w fazie ciekłej:

$$V\varepsilon^c \frac{dc_A^c}{dt} = F_V^c (c_{A_f}^c - c_A^c) - V\varepsilon^c \cdot r_A^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) \quad (3.62a)$$

$$V\varepsilon^c \frac{dc_B^c}{dt} = -F_V^c c_B^c + V\varepsilon^c \cdot r_B^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) \quad (3.62b)$$

$$V\varepsilon^c \frac{dc_T^c}{dt} = F_V^c (c_{T_f}^c - c_T^c) + Vak_{cT} \int_0^1 \left(\frac{c_T^g(Z)}{K} - c_T^c \right) dZ - V\varepsilon^c \cdot r_T^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) \quad (3.62c)$$

b) bilans tlenu T w fazie gazowej:

$$S\varepsilon^g \frac{\partial c_T^g}{\partial t} dh = S\varepsilon^g u_b c_T^g - S\varepsilon^g u_b \left(c_T^g + \frac{\partial c_T^g(h)}{\partial h} dh \right) - Sak_{cT} \left(\frac{c_T^g(h)}{K} - c_T^c \right) dh \quad (3.63)$$

Dla warunków ustalonych, równanie (3.63) można scałkować analitycznie. W efekcie otrzymuje się funkcję:

$$c_T^g(Z) = Kc_T^c + (c_{T_f}^g - Kc_T^c) \exp\left(-\frac{\tau_b ak_{cT}}{K} Z\right) \quad (3.64)$$

gdzie $Z = \frac{h}{H} \in [0, 1]$, natomiast

$$\tau_b = \frac{H}{\varepsilon^g u_b} = \frac{SH}{S\varepsilon^g u_b} = \frac{SH_o}{(1 - \varepsilon^g)F_V^g} = \frac{H_o}{(1 - \varepsilon^g)u_o^g} = \frac{H_o}{\varepsilon^c u_o^g}$$

W równaniach (3.62) występują szybkości zużywania substratów oraz wzrostu biomasy w fazie ciekłej, których postać jest zależna od kinetyki analizowanego procesu.

Jeżeli funkcję (3.64) wprowadzi się pod znak całki w równaniu (3.62c) i wykona całkowanie, to w ten sposób można wyrugować bilans masy fazy gazowej i zmniejszyć liczbę równań bilansowych do trzech.

Zdefiniujemy następujące zmienne bezwymiarowe:

$$\alpha = \frac{c_{Af}^c - c_A^c}{c_{Af}^c}, \quad \beta = \frac{c_B^c}{c_{Af}^c}, \quad \gamma = \frac{c_T^c}{c_{Af}^c} \quad (3.65)$$

Po obliczeniu wspomnianej całki w równaniu (3.62c) i użyciu wprowadzonych zmiennych bezwymiarowych, otrzymamy dla stanu stacjonarnego układ trzech nieliniowych równań algebraicznych

$$-\frac{\alpha}{\tau^c} + r_A^c(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \quad (3.66a)$$

$$-\frac{\beta}{\tau^c} + r_B^c(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \quad (3.66b)$$

$$\frac{1}{\tau^c}(\gamma_f - \gamma) + \frac{1}{\tau_b \varepsilon^c} (m - K\gamma) \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_b a k_{cT}}{K}\right) \right] - r_T^c(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \quad (3.66c)$$

gdzie:

$$m = \frac{c_{Tf}^g}{c_{Af}^c}, \quad c_{Tf}^g = \frac{M_T p y_{Tf}}{RT}, \quad \text{natomiast } \tau^c = \frac{V^c}{F_V^c}.$$

Wyrażenia określające szybkość zużywania substratu węglowego, wzrostu biomasy i zużywania tlenu w fazie ciekłej, jako funkcje zmiennych bezwymiarowych przyjmą postać:

$$r_A^c(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{w_{BA}} \cdot f_1(\alpha) \cdot f_2(\gamma) \cdot \beta \quad (3.67a)$$

$$r_B^c(\alpha, \beta, \gamma) = f_1(\alpha) \cdot f_2(\gamma) \cdot \beta \quad (3.67b)$$

$$r_T^c(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{w_{BT}} \cdot f_1(\alpha) \cdot f_2(\gamma) \cdot \beta \quad (3.67c)$$

gdzie

$$f_1(\alpha) = f_1(c_A^c(\alpha))$$

$$f_2(\gamma) = f_2(c_T^c(\gamma))$$

są funkcjami złożonymi, w których

$$c_A^c(\alpha) = c_{Af}^c(1 - \alpha) \quad \text{oraz} \quad c_T^c(\gamma) = c_{Af}^c \cdot \gamma$$

3.4.2. Model uwzględniający obecność biofilmu

Jeżeli uwzględnimy obecność biofilmu immobilizowanego na ścianach aparatu, to wtedy przyjmuje się, że proces mikrobiologiczny przebiega w cieczy i w biofilmie, a pomiędzy obydwoma tymi środowiskami dodatkowo zachodzi wymiana masy reagentów i biomasy. Mamy wtedy do czynienia z tzw. mieszanym, tj. zawieszonym i dołączonym wzrostem biomasy (ang. *suspended and attached growth, SAG*).

Równania opisujące dynamikę analizowanego bioreaktora zbiornikowego dla takiego procesu należy uzupełnić o wyrazy określające międzyfazową wymianę masy substratów i biomasy.

Bilanse masy dla fazy ciekłej przedstawiają się następująco

$$V\epsilon^c \frac{dc_A^c}{dt} = F_V^c(c_{Af}^c - c_A^c) - V\epsilon^c \cdot r_A^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) - V\epsilon^c a_s k_{sA} (c_A^c - c_{As}^c) \quad (3.68a)$$

$$V\epsilon^c \frac{dc_B^c}{dt} = -F_V^c c_B^c + V\epsilon^c \cdot r_B^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) + V\epsilon^c a_s \cdot r_{det} \quad (3.68b)$$

$$V\epsilon^c \frac{dc_T^c}{dt} = F_V^c(c_{Tf}^c - c_T^c) + Vak_{cT} \int_0^1 \left(\frac{c_T^g(Z)}{K} - c_T^c \right) dZ - V\epsilon^c \cdot r_T^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) - V\epsilon^c \cdot a_s k_{sT} (c_T^c - c_{Ts}^c) \quad (3.68c)$$

Bilans tlenu w fazie gazowej (3.63) pozostaje bez zmian.

Stan dynamiczny biofilmu opisują równania wyprowadzone w punkcie 3.2. Są to równania (3.21)-(3.24). Ten model biofilmu, w świetle wprowadzonego pojęcia głębokości penetracji dyfuzyjnej i wędrujących profili reagentów, może zostać znacznie uproszczony. Na modyfikację tę wpływają dwa elementy:

- niewielki wpływ rozkładu aktywnej biomasy - zwłaszcza w otoczeniu podstawy biofilmu - na profile zmiennych stanu w biofilmie, co przedyskutowano uprzednio i zilustrowano na rys.3.2,

- cel badawczy pracy, której przedmiotem jest, między innymi, określenie granicznych szybkości przenoszenia aktywnej biomasy z biofilmu do fazy ciekłej, jak je zdefiniowano poniżej (równania (3.69-3.71)).

Maksymalna szybkość przenoszenia aktywnej biomasy z biofilmu do cieczy w warunkach ustalonych jest równa szybkości jej wytwarzania w biofilmie z założeniem braku obumierania mikroorganizmów w warstwie równej głębokości penetracji dyfuzyjnej.

Szybkość zrywania biofilmu r_{det} i przenoszenia go do fazy ciekłej zależy od czynników hydrodynamicznych i kinetycznych, jak również od gatunku i wieku biofilmu. Nie ma, jak dotychczas, wiarygodnych równań określających szybkość zrywania biofilmów w reaktorach zbiornikowych, które uwzględniałyby wszystkie te elementy. Tym nie mniej, można dokonać ilościowej oceny wpływu szybkości międzyfazowego przenoszenia biomasy przyjmując, iż pewien jej udział powstały w biofilmie jest przenoszony do fazy ciekłej. Oceny takiej można dokonać przyjmując za podstawę porównania wyniki otrzymane dla procesu nie uwzględniającego w ogóle powstawania i immobilizacji biofilmu na ścianach aparatu. Wspomniane uprzednio granice wypadkowej szybkości przenoszenia aktywnej biomasy z biofilmu do cieczy zdefiniowano jako

$$0 \leq r_{det} < r_{det,max} \quad (3.69)$$

gdzie

$$r_{det,max} = L_a \cdot \bar{r}_B^b, \text{ natomiast } \bar{r}_B^b = \frac{1}{L_a} \int_0^{L_a} r_B^b [c_A^b(x), c_T^b(x)] dx \quad (3.70)$$

Szybkość przenoszenia biomasy z biofilmu do fazy ciekłej można zatem ująć ilościowo jako

$$r_{det} = X_B L_a \cdot \bar{r}_B^b, \quad 0 \leq X_B < 1 \quad (3.71)$$

gdzie X_B jest ułamkiem aktywnej biomasy przeniesionej z biofilmu do cieczy.

Konsekwencją wprowadzenia pojęcia głębokości penetracji dyfuzyjnej jest uproszczenie modelu biofilmu do postaci:

$$\frac{\partial c_A^b}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 c_A^b}{\partial x^2} - r_A^b(c_A^b, c_T^b) \quad (3.72a)$$

$$\frac{\partial c_T^b}{\partial t} = D_{eT} \frac{\partial^2 c_T^b}{\partial x^2} - r_T^b(c_A^b, c_T^b) \quad (3.72b)$$

Z równaniami różniczkowymi (3.72) związane są warunki brzegowe (3.22a)-(3.22f).

W równaniach (3.68) występuje parametr a_s , który oznacza zewnętrzną powierzchnię właściwą biofilmu w bioreaktorze. Jest to powierzchnia kontaktu biofilmu z cieczą odniesiona do objętości cieczy, czyli $a_s = S/V^c$. Wartość tej powierzchni zależy od geometrii i konstrukcji bioreaktora. W pracy przyjęto, że można ją obliczyć jako

$$a_s = \zeta \frac{S}{V^c} = \zeta \frac{4H + d}{Hd} \quad (3.73a)$$

gdzie parametr ζ określa stopień rozwinięcia powierzchni zewnętrznej biofilmu. Tak zdefiniowany współczynnik jest równy jedności dla biofilmu idealnie płaskiego i całkowicie pokrywającego powierzchnię stałego podłoża. W ogólności może przyjmować wartości zarówno większe, jak i mniejsze od jedności.

W wyrażeniu (3.73a) określającym powierzchnię właściwą a_s przyjęto, że mikroorganizmy mogą się osadzać na dnie aparatu i na ściankach bocznych, natomiast wpływ powierzchni pozostałych elementów w aparacie jest do pominięcia. Takie założenie jest słuszne dla dużych aparatów. Tym nie mniej, dodatkowe powierzchnie, np. mieszadeł, wewnętrznych wymienników ciepła itp., zależne od geometrii i konstrukcji aparatu, mogą być uwzględnione poprzez pomnożenie parametru a_s przez liczbę większą od jedności, tj. $(1 + \xi)$, gdzie $\xi > 0$. Wtedy

$$a_s = (1 + \xi) \cdot \zeta \frac{4H + d}{Hd} \quad (3.73b)$$

Po wprowadzeniu zmiennych bezwymiarowych α , β i γ , opisujących fazę ciekłą, (3.65), bezwymiarowego stężenia substratu węglowego A w biofilmie η , bezwymiarowego stężenia tlenu T w biofilmie δ i bezwymiarowej współrzędnej z , zdefiniowanych jak uprzednio, równania opisujące fazę ciekłą przyjmą dla stanu stacjonarnego następującą postać:

$$-\frac{\alpha}{\tau^c} + r_A^c(\alpha, \beta, \gamma) + a_s k_{sA} (1 - \alpha) [1 - \eta(1)] = 0 \quad (3.74a)$$

$$-\frac{\beta}{\tau^c} + r_B^c(\alpha, \beta, \gamma) + a_s \frac{r_{det}}{c_{Af}^c} = 0 \quad (3.74b)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau^c} (\gamma_f - \gamma) + \frac{1}{\tau_b \varepsilon^c} (m - K\gamma) \left[1 - \exp\left(\frac{-\tau_b a k_c}{K}\right) \right] - r_T^c(\alpha, \beta, \gamma) - \\ - a_s k_{sT} \gamma [1 - \delta(1)] = 0 \end{aligned} \quad (3.74c)$$

Fazę biofilmu opisują natomiast równania różniczkowe (3.40) z warunkami brzegowymi (3.41).

Równania kinetyczne ujmujące szybkości zużywania substratów i wzrostu biomasy w cieczy podano uprzednio w postaci zależności (3.67). Szybkości zużywania substratów A i T w biofilmie przedstawiają się następująco:

$$r_A^b(\eta, \delta) = \frac{1}{w_{BA}} \cdot f_1[c_A(\eta)] \cdot f_2[c_T(\delta)] \cdot \rho_a \quad (3.75a)$$

$$r_T^b(\eta, \delta) = \frac{1}{w_{BT}} \cdot f_1[c_A(\eta)] \cdot f_2[c_T(\delta)] \cdot \rho_a \quad (3.75b)$$

Do symulacji cyfrowych procesu mikrobiologicznego w cieczy i w biofilmie użyto tych samych wartości parametrów równań kinetycznych. Takiego sposobu modelowania kinetyki użyli m.in. Russo i współautorzy [80] oraz Bakke i współautorzy [120].

W świetle dyskusji przedstawionej w punkcie 3.3, powyższe równania należy uzupełnić o alternatywne zależności określające głębokość penetracji dyfuzyjnej, a mianowicie

$$\psi(L_a) = \eta(0) - \varepsilon \cdot \eta(1) = 0 \quad (3.76a)$$

lub

$$\psi(L_a) = \delta(0) - \varepsilon \cdot \delta(1) = 0 \quad (3.76b)$$

4. WŁAŚCIWOŚCI STACJONARNE BIOREAKTORA Z BIOFILMEM NA ŚCIANACH

4.1. Omówienie metody badawczej

Celem badań omawianych w tym rozdziale jest poznanie nieliniowych właściwości stacjonarnych przepływowego bioreaktora zbiornikowego z biofilmem powstałym na jego wewnętrznych ścianach, mających kontakt z fazą ciekłą. Do badań tych należą następujące elementy:

- a) wyznaczenie gałęzi stanów stacjonarnych badanego obiektu względem wybranej zmiennej stanu,
- b) zaproponowanie metody i określenie stabilności liniowej wyznaczonych stanów stacjonarnych.

Gałęzie stanów stacjonarnych są geometrycznym obrazem zależności parametrycznej tych stanów. Są podstawą do racjonalnego wyboru warunków pracy każdego obiektu, w tym i bioreaktorów. Z kolei stabilność jest jednym z podstawowych cech obiektów, zarówno liniowych, jak i nieliniowych. W poprzednim rozdziale sformułowano modele matematyczne bioreaktora zbiornikowego zarówno bez uwzględnienia, jak i z uwzględnieniem obecności biofilmu na jego ścianach. Stany stacjonarne bioreaktora z biofilmem są opisywane układem nieliniowych równań algebraicznych w połączeniu z układem nieliniowych równań różniczkowych stanowiących zagadnienie brzegowe. Zaproponowanie metody wyznaczania stabilności liniowej stanów stacjonarnych takiego obiektu jest zatem zagadnieniem dość złożonym.

Efektywnym narzędziem służącym do wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych są metody kontynuacyjne [110-112]. Służą one do wyznaczania diagramów zależności parametrycznej. W niniejszej pracy utworzono algorytm kontynuacyjny oparty na metodzie parametryzacji lokalnej.

Weźmy pod uwagę następujący układ równań nieliniowych

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

gdzie $F: \mathbf{R}^n \rightarrow \mathbf{R}^n$. Wektorem zmiennych stanu jest $x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in \mathbf{R}^n$, natomiast $\lambda \in \mathbf{R}$ niech będzie wybranym parametrem modelu. Rozwiązanie równań (4.1) wyznacza w $(n+1)$ -wymiarowej przestrzeni pewną krzywą lub rodzinę krzywych. Każdą taką krzywą nazywa się gałęzią rozwiązań modelu (4.1). Jeżeli układ równań (4.1) opisuje stan stacjonarny obiektu lub procesu, to mówi się o gałęziach rozwiązań stacjonarnych.

Termin parametryzacji lokalnej został wprowadzony przez Rheiboldta i Burkardta [110]. Zgodnie z tą ideą, przyjmuje się rozszerzony wektor zmiennych, tzn. $y = (x_1, x_2, \dots, x_n, x_{n+1})$, gdzie $x_{n+1} = \lambda$, a następnie wprowadza się dodatkowy związek, tzw. równanie parametryzujące:

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

gdzie δ jest pewną liczbą rzeczywistą. W efekcie uzyskuje się tak zwany rozszerzony układ równań

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

Do rozwiązywania rozszerzonego układu równań (4.3) użyto w niniejszej pracy metody Newtona. Obliczenia rozpoczyna się od rozwiązania układu podstawowego (4.1), otrzymując w ten sposób punkt na krzywej stanów stacjonarnych $y^1 = (x^1, \lambda^1)$. Kontynuacja rozwiązań polega na znalezieniu zbioru punktów $y^j = (x^j, \lambda^j)$ leżących na tej krzywej.

Z idei parametryzacji lokalnej wynika, że na każdym kroku działania tej procedury należy wyznaczyć wskaźnik k oraz liczbę δ (równanie (4.2)). Należy wybrać taki wskaźnik k , dla którego względna zmiana składowej y_k wektora y będzie maksymalna, [111, 112] tzn.:

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

Znalezienie wskaźnika k spełniającego warunek (4.4) jest możliwe wtedy, gdy na gałęzi stanów stacjonarnych będą dane dwa punkty. Dlatego na początku realizacji procedury wyznacza się od razu dwa takie punkty, tzn. $y^1 = (x^1, \lambda^1)$ oraz $y^2 = (x^2, \lambda^2)$, przy czym $\lambda^2 = \lambda^1 + \Delta\lambda$, zaś $\Delta\lambda$ jest wybranym przyrostem parametru λ . Dalej obliczenia następują automatycznie, zgodnie z algorytmicznym wyborem kolejnych punktów na krzywej $x(\lambda)$.

Po ustaleniu wskaźnika k oblicza się liczbę δ . Jej wartość zależy od indeksu k , od położenia na krzywej stanów stacjonarnych i od odległości między poprzednimi dwoma punktami na tej krzywej, tzn.

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

Ze względu na efektywność działania algorytmu, sposób określenia liczby δ należy powiązać ze stopniem trudności wyznaczania kolejnych punktów y^j na poszukiwanej krzywej. Można tego dokonać obliczając δ według wzoru

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

gdzie parametr liczbowy ζ można traktować jako miarę odległości kolejnych punktów na krzywej $x(\lambda)$. Dla danej wartości ζ , kolejny przyrost składowej y_k wynosi

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

Niech m_j oznacza liczbę iteracji potrzebną do określenia j -tego punktu y^j . Sposobem sterowania odległością kolejnych punktów na krzywej rozwiązań $x(\lambda)$ może być wyznaczenie wartości parametru ζ według wzoru

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

gdzie m_{opt} oznacza pewną optymalną liczbę iteracji, która zależy od wymaganej dokładności obliczeń i liczby równań, zaś wprowadzenie funkcji „float” oznacza dzielenie zmiennoprzecinkowe. W obliczeniach, których wyniki przedstawiono w tej

pracy przyjmowano $m_{opt}=3$. Jeżeli $0 < \zeta < 1$, to odległości pomiędzy poszczególnymi punktami na krzywej $x(\lambda)$ będą maleć, rosły zaś będą gdy $\zeta > 1$.

Korzystając z procedury działającej zgodnie z opisanym algorytmem, uzyskuje się kolejne punkty na gałęziach stanów stacjonarnych z jednoczesnym automatycznym doбором długości kolejnych kroków.

Stabilność lokalną stanów stacjonarnych określano poprzez obliczanie wartości własnych macierzy Jacobiego wyznaczonej w każdym stanie stacjonarnym. Sposób utworzenia odpowiedniej macierzy dla modelu bioreaktora z biofilmem przedstawiono w punkcie 4.3. Elementy macierzy Jacobiego wyznaczano numerycznie stosując metodę różnic centralnych. Ponieważ do rozwiązywania równań modelu używano algorytmu Newtona, zatem wspomniana macierz jest dostępna w każdym stanie stacjonarnym po zakończeniu procesu iteracyjnego wyznaczającego ten stan. Wartości własne macierzy określano na podstawie algorytmu QRQL, korzystając z biblioteki LINPAK. Stosowne procedury z tej biblioteki należało uzupełnić o własną procedurę porządkowania wartości własnych.

Poniżej, w kolejnych punktach tego rozdziału zastosowano omówioną metodę badawczą i wyprowadzone modele bioreaktorów dla kilku reprezentatywnych procesów i zagadnień występujących w inżynierii reaktorów biochemicznych.

4.2. Charakterystyka stacjonarna bioreaktora zbiornikowego z biofilmem dla kinetyki jednosubstratowej

W rozdziale 3 zamieszczono tabele zawierające modele kinetyczne kilku wybranych procesów mikrobiologicznych, zarówno jednosubstratowych, jak i dwusubstratowych. Przedmiotem tego punktu jest modelowanie wybranego procesu jednosubstratowego w bioreaktorze zbiornikowym z biofilmem. Wybrano do tego celu mikrobiologiczne utlenianie jonu azotanowego (III). Utlenianie jonu azotanowego (III) do azotanowego (V) jest drugim etapem usuwania azotu ze ścieków. Ze względu na duże znaczenie tego procesu, jego kinetyka była przedmiotem wielu prac, m.in. Dokianakisa i współautorów [44]. Cytowani autorzy badali kinetykę utleniania jonu azotanowego (III) w przepływowym bioreaktorze z biofilmem na ścianach. Według

zapewnień tych autorów, w warunkach eksperymentu, ze względu na dostateczne natlenienie środowiska, proces przebiegał wg kinetyki jednosubstratowej. Autorzy zastosowali model Monoda. Uzyskane przez nich wartości stałych kinetycznych zamieszczono w Tabeli 3.1.

Mając do dyspozycji kinetykę tego procesu przedstawiono poniżej wyniki jego symulacji i porównano je z danymi eksperymentalnymi.

Równania modelu wyprowadzone w rozdz. 3 dla kinetyki dwusubstratowej, uproszczą się obecnie do postaci

$$-\frac{\alpha}{\tau^c} + r_A^c(\alpha, \beta) + a_s k_{sA} (1 - \alpha)[1 - \eta(1)] = 0 \quad (4.9a)$$

$$-\frac{\beta}{\tau^c} + r_B^c(\alpha, \beta) + a_s \frac{r_{det}}{c_{Af}^c} = 0 \quad (4.9b)$$

$$\frac{d^2 \eta}{dz^2} - \Phi_A^2 \cdot \frac{r_A^b(\eta)}{r_A^c} = 0 \quad (4.10a)$$

$$\frac{d\eta(0)}{dz} = 0 \quad (4.10b)$$

$$\frac{d\eta(1)}{dz} - Bi_A \cdot [1 - \eta(1)] = 0 \quad (4.10c)$$

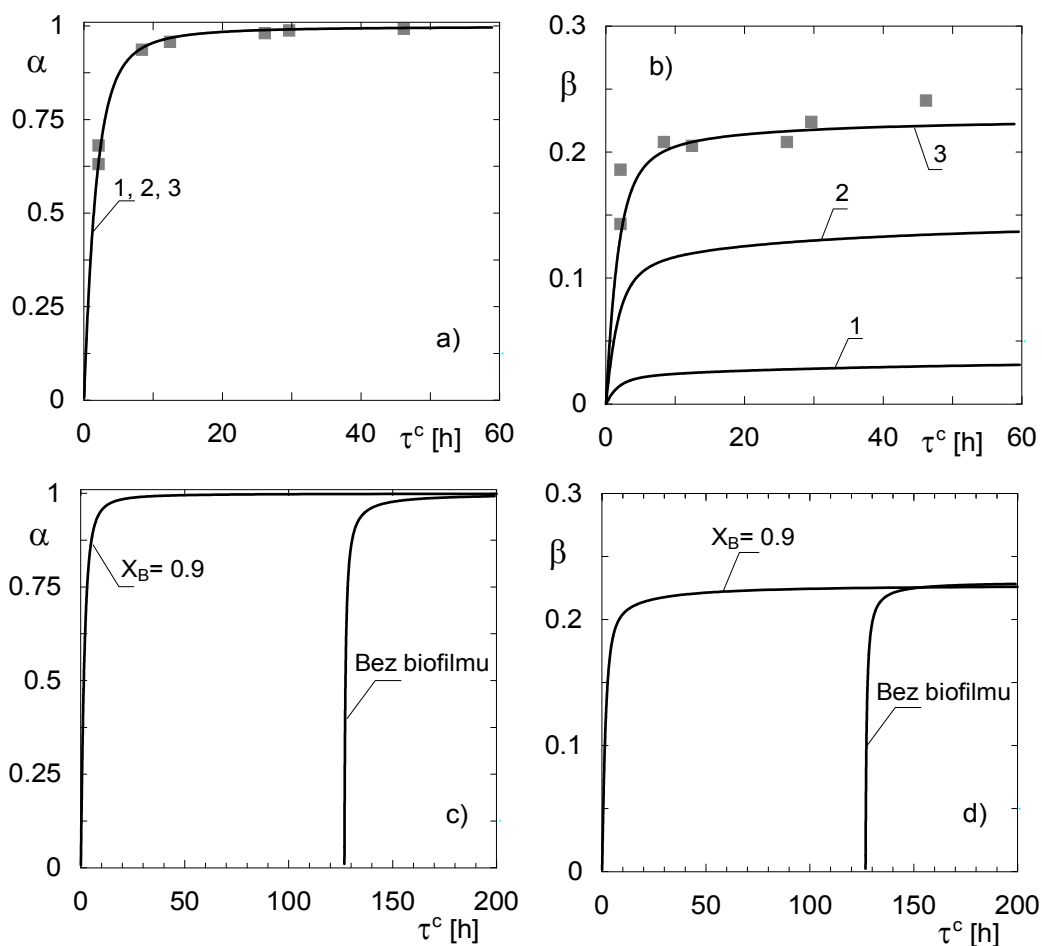
$$\Psi(L_a) = \eta(0) - \varepsilon \cdot \eta(1) \quad (4.11)$$

Do symulacji cyfrowych użyto takich samych danych procesowych, jak w badaniach laboratoryjnych Dokianakisa i współautorów [44]. Na rys. 4.1a i 4.1b linie ciągle przedstawiają wyniki kontynuacji stanów stacjonarnych względem średniego czasu przebywania cieczy w aparacie. Szarymi kwadratami naniesiono wyniki doświadczalne pochodzące z pracy [44].

Z wykresów przedstawionych na rys.4.1a i 4.1b wynika ważny wniosek dotyczący udziału aktywnej biomasy przenoszonej z biofilmu do cieczy X_B . Wpływ ten ujawnia się tylko względem stężenia biomasy w cieczy (rys.4.1b). Z obliczeń wynika natomiast, że nie ma on wpływu na uzyskany stopień przemiany substratu (rys.4.1a). To zjawisko

może wydawać się zaskakujące. Można go tłumaczyć dużą wartością powierzchni właściwej małego bioreaktora laboratoryjnego ($a_s = 80,68 \text{ m}^2/\text{m}^3$).

Na podstawie rys.4.1b można wnioskować, jaki udział aktywnej biomasy jest przenoszony z biofilmu do cieczy. Przyjmując tę wartość, która daje dobrą zgodność z wynikami uzyskanymi wg zaproponowanego modelu, wyznaczono - dla porównania - gałęzie stanów stacjonarnych bioreaktora bez uwzględnienia obecności biofilmu na jego wewnętrznych powierzchniach. Zamieszczono je na rys.4.1c i 4.1.d. Z tych wykresów wynika, że w aparacie bez biofilmu następowaloby wymycie mikroorganizmów dla średniego czasu przebywania cieczy $\tau^c \approx 126 \text{ h}$. Doświadczalne wykazanie obecności biomasy w cieczy poniżej tej wartości świadczy o jej immobilizacji na ścianach aparatu i przeniesieniu do fazy ciekłej.



Rys.4.1. Gałęzie stanów stacjonarnych bioreaktora zbiornikowego z biofilmem dla jednosubstratowego utleniania jonu azotanowego (III)
(1- $X_B = 0,1$; 2- $X_B = 0,5$; 3- $X_B = 0,9$)

4.3. Metoda badania stabilności liniowej stanów stacjonarnych bioreaktora

W punkcie 4.3 zaproponowano metodę wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych i badania stabilności liniowej tych stanów dla wielosubstratowego procesu aerobowego w bioreaktorze z immobilizowanym biofilmem na jego wewnętrznych powierzchniach. Wszystkie rozważania zawarte w tym punkcie zilustrowano na przykładzie dwusubstratowego procesu aerobowego.

Modelem matematycznym procesu w bioreaktorze zbiornikowym z biofilmem na ściankach jest układ równań algebraicznych (3.74) łącznie z równaniami tworzącymi zagadnienie brzegowe dla biofilmu (3.40), (3.41) i równaniami (3.76) służącymi do obliczenia głębokości penetracji dyfuzyjnej. W celu określenia stabilności liniowej stanów stacjonarnych wygodnie jest dokonać aproksymacji skończenie wymiarowej równań różniczkowych opisujących proces w biofilmie. W literaturze [9, 10] można znaleźć informację, że aproksymacji takiej dokonywano za pomocą różnic skończonych. Jednak zastosowanie tej metody wymaga użycia dużej liczby węzłów na przedziale całkowania $z \in [0, 1]$. W zależności od warunków procesu liczba ta może wynosić od 40 do 100. Dla dwóch równań różniczkowych (3.40a), (3.40b) daje to od 80 do 200 nieliniowych równań algebraicznych opisujących proces w biofilmie.

W opracowaniu Tabisia i Grzywacza [35] dokonano oceny różnych metod aproksymacyjnych zagadnienia brzegowego opisującego proces w biofilmie. Wykazano, że godną polecenia jest metoda kolokacji ortogonalnej.

Zastosowanie aproksymacji skończenie wymiarowej w postaci kolokacji ortogonalnej do rozwiązania zagadnienia brzegowego polega na tym, iż poszukiwane rozwiązanie aproksymuje się wielomianem zadanego stopnia [121]. W tym opracowaniu przyjęto, że wielomiany aproksymacyjne mają postać

$$y = \sum_{i=1}^{N+1} a_i z^{2i-2} = f(z^2) \quad (4.12)$$

Na wielomiany $f(z^2)$ nakłada się warunek ortogonalności, tzn. żąda się, aby kolejne wielomiany były ortogonalne względem pozostałych, tzn. aby spełniały warunek

$$\int_0^1 f_n(z^2) \cdot f_m(z^2) dz = 0, \quad (n = 0, 1, \dots, m-1) \quad (4.13)$$

Jeżeli przyjmie się, że $f_0(z^2) = a_0 = 1$, to wtedy wzór (4.13) jest podstawą do wyznaczania kolejnych wielomianów. Tak postępując, wyprowadzono wzory na pierwszych kilka wielomianów, które wykorzystano w niniejszej pracy. Zamieszczono je w Uzupełnieniu B.

Niech N oznacza liczbę wewnętrznych węzłów kolokacyjnych. Zastosowanie metody kolokacji do wyznaczenia stężenia substratu węglowego i tlenu w biofilmie (równania (3.40), (3.41)) sprowadza się do rozwiązania układu $2(N+1)$ równań algebraicznych nieliniowych

$$\sum_{i=1}^{N+1} g_{ji} \eta_i - \Phi_A^2 \cdot \frac{r_A^b(\eta_j, \delta_j)}{r_A^c} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (4.14a)$$

$$\text{Bi}_A (1 - \eta_{N+1}) - \sum_{i=1}^{N+1} b_{N+1i} \eta_i = 0 \quad (4.14b)$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} g_{ji} \delta_i - \Phi_T^2 \cdot \frac{r_T^b(\eta_j, \delta_j)}{r_T^c} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (4.14c)$$

$$\text{Bi}_T (1 - \delta_{N+1}) - \sum_{i=1}^{N+1} b_{N+1i} \delta_i = 0 \quad (4.14d)$$

Sposób wyznaczenia współczynników g_{ji} oraz b_j podano w Uzupełnieniu B.

Wyznaczenie stanu stacjonarnego analizowanego bioreaktora polega teraz na rozwiązaniu układu równań (3.74) i (4.14). Jest to układ $3+2(N+1)$ nieliniowych równań algebraicznych, które można rozwiązywać metodą Newtona.

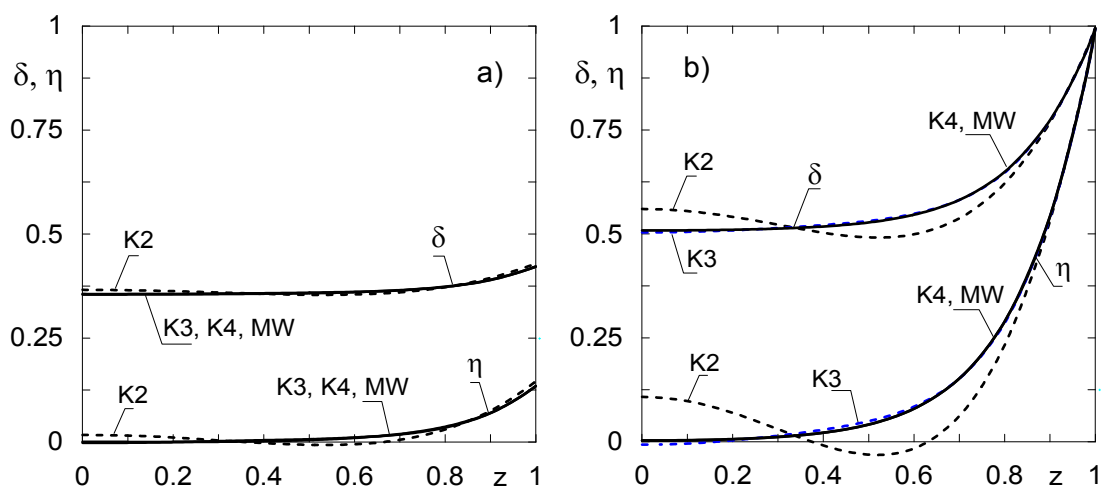
W celu określenia dokładności metody kolokacyjnej, wyznaczono profile bezwymiarowego stężenia substratu węglowego i tlenu w biofilmie dla wybranych, reprezentatywnych warunków pracy bioreaktora. Uzyskane wyniki porównano z metodą wstrzeliwania, którą uznano za wzorcową. Porównanie wyników otrzymanych dla kilku różnych wartości N przedstawiono graficznie na rys.4.2. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch wartości liczb Biota. Można wykazać związek między wartościami liczb Bi_A oraz Bi_T . Jeżeli zewnętrzne wnikanie masy do biofilmu opisuje równanie kryterialne

$$\text{Sh} = C \cdot \text{Re}^m \text{Sc}^n \quad (4.15)$$

to pomiędzy liczbami Biota zachodzi związek

$$\text{Bi}_T = \text{Bi}_A \left(\frac{D_A}{D_T} \right)^n \quad (4.16)$$

Podając zatem wartość liczby Biota Bi_A , można obliczyć Bi_T , co ujawnia się w podpisie do rysunku 4.2.



Rys.4.2. Porównanie rozkładów bezwymiarowych stężeń substratów w biofilmie otrzymanych według metody wstrzeliwania i według metody kolokacji ortogonalnej dla różnych liczb węzłów kolokacyjnych

a) $\text{Bi}_A = 1$; $\text{Bi}_T = 0,736$; b) $\text{Bi}_A = 1000$; $\text{Bi}_T = 736$

(KN- metoda kolokacyjna z użyciem N węzłów wewnętrznych; MW- metoda wstrzeliwania)

Na rys.4.2 linią ciągłą przedstawiono funkcje $\delta(z)$ i $\eta(z)$ otrzymane według metody wstrzeliwania (MW). Liniami przerywanymi przedstawiono funkcje $\delta(z)$ i $\eta(z)$ otrzymane według metody kolokacji ortogonalnej odpowiednio dla dwóch (K2), trzech (K3) i czterech (K4) wewnętrznych węzłów kolokacyjnych. Z rys. 4.2 wynikają dwa wnioski:

- liczba punktów kolokacyjnych wymaganych do osiągnięcia dobrej dokładności zależy od oporów zewnętrznego przenoszenia masy, czyli od liczb Biota i rośnie ze wzrostem tego parametru;

- do osiągnięcia dobrej dokładności w określeniu funkcji $\delta(z)$ i $\eta(z)$ wystarczy użycie co najwyżej czterech węzłów wewnętrznych, tj. $N = 4$, zaś dla mniejszych liczb Biota wystarczają trzy punkty wewnętrzne, tj. $N = 3$.

Poza porównaniami samych profili stężeń reagentów, do oceny aproksymacji wprowadzono również miarę dotyczącą całego biofilmu. Taką miarą jest współczynnik efektywności biofilmu, który oblicza się według zależności

$$\zeta = \frac{r_{i\text{og}}}{r_i^c}, \quad (i = A, T) \quad (4.17)$$

gdzie

$$r_{i\text{og}} = \int_0^1 r_i[\eta(z), \delta(z)] dz, \quad (i = A, T) \quad (4.18)$$

Jak wynika z postaci wyrażenia (4.18) określającego ogólną szybkość procesu, zawiera ono informacje o całym profilu stężeń obydwu reagentów i dlatego jest wiarygodną miarą dokładności wyznaczania funkcji $\eta(z)$ i $\delta(z)$. W poniższym zestawieniu dokonano porównania wartości współczynnika efektywności biofilmu ζ obliczonego z użyciem metody wstrzeliwania (MW) i metody kolokacji ortogonalnej (KN) dla różnej liczby wewnętrznych węzłów kolokacyjnych N i dla dwóch wartości liczb Biota. Wartości $Bi > 500$ oznaczają, że opory wnikania zewnętrznego są do pominięcia.

Bi_A	Bi_T		MW	K2	K3	K4	K5
1	0,736	ζ	0,1576	0,1429	0,1571	0,1576	0,1576
1000	736	ζ	0,1852	0,1697	0,1855	0,1852	0,1852

Jak widać, jeżeli $N \geq 3$, to wtedy wartości współczynnika efektywności biofilmu ζ obliczone metodą kolokacji ortogonalnej i metodą wstrzeliwania są równe z dokładnością do trzech cyfr znaczących, zaś dla $N \geq 4$ dokładność zwiększa się do czterech cyfr znaczących. Jest to dokładność całkowicie wystarczająca do wyznaczenia gałęzi stanów stacjonarnych i do określenia stabilności liniowej tych stanów.

Zastosowanie kolokacji ortogonalnej pozwala na jednoczesne wyznaczenie gałęzi stanów stacjonarnych i analizę stabilności liniowej tych stanów. W tym celu równania opisujące fazę ciekłą, tj. równania (3.74) można zapisać w postaci wektorowej jako

$$F(x) = 0, \quad \text{gdzie } x = (\alpha, \beta, \gamma) \quad (4.19)$$

Równania aproksymacyjne (4.14) opisujące proces w biofilmie zapiszmy natomiast jako

$$G(y) = 0, \quad \text{gdzie } y = (\eta_1, \dots, \eta_{N+1}, \delta_1, \dots, \delta_{N+1}) \quad (4.20)$$

Równania (4.19) i (4.20) można zapisać łącznie otrzymując rozszerzony układ nieliniowych równań algebraicznych

$$\begin{bmatrix} F(x) \\ G(y) \end{bmatrix} = \Psi(X) = 0, \quad \text{gdzie } X = (x, y) \quad (4.21)$$

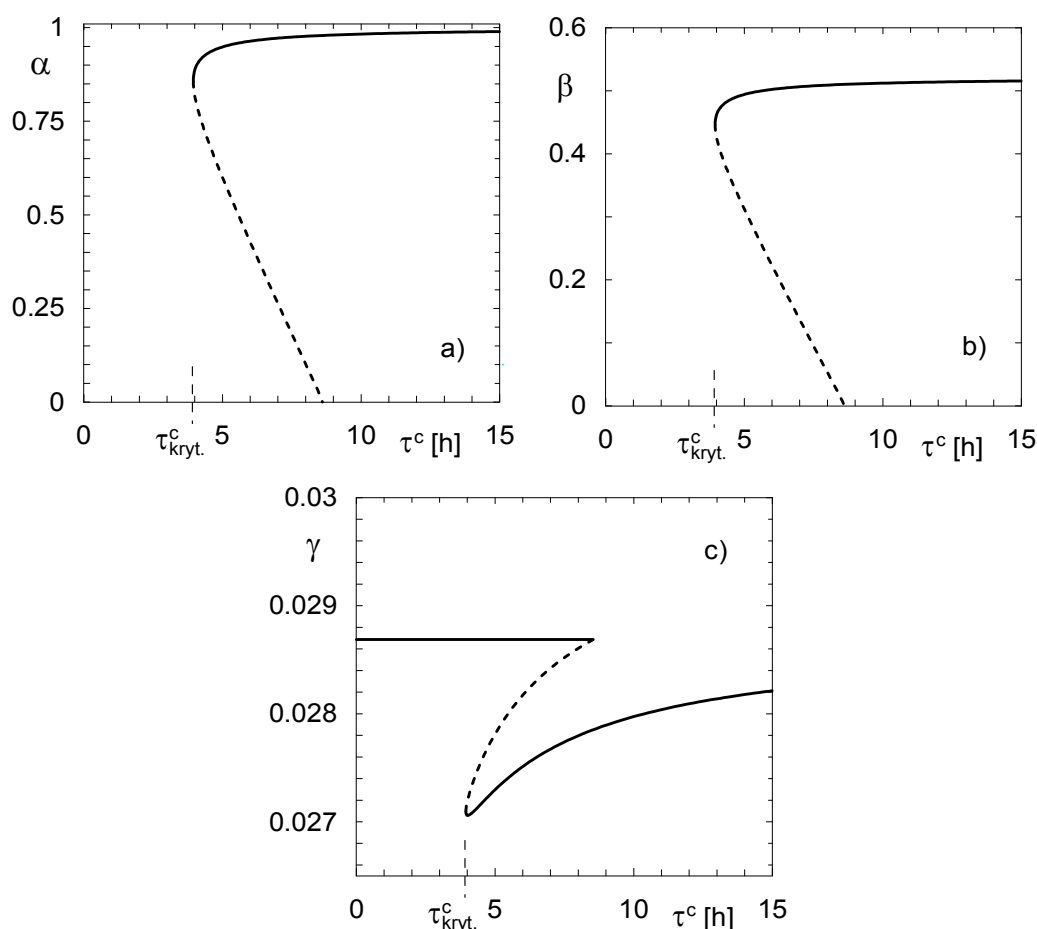
Stabilność liniową stanów stacjonarnych wyznaczano na podstawie wartości własnych macierzy Jacobiego $\mathbf{J}(X)$, gdzie

$$\mathbf{J}(X) = \frac{d\Psi}{dX} \quad (4.22)$$

4.4. Dyskusja wyników symulacji cyfrowych

Podstawą do dyskusji o konsekwencji obecności biofilmu na ścianach reaktora, jak również międzyfazowego przenoszenia biomasy są wyniki otrzymane dla aparatu bez biofilmu. Model takiego bioreaktora przedstawiono w rozdziale 3. Gałęzie jego stanów stacjonarnych względem czasu przebywania cieczy, tzn. krzywe $\alpha(\tau^c)$, $\beta(\tau^c)$ oraz $\gamma(\tau^c)$ pokazano na rys.4.3. W charakterze przykładu procesowego wybrano aerobową biodegradację fenolu. Parametry modelu kinetycznego tego procesu zawiera Tabela 3.3. Linie ciągłe na rys.4.3 odpowiadają stanom stabilnym, zaś linie przerywane - niestabilnym stanom stacjonarnym. W miarę spadku czasu przebywania cieczy w aparacie, osiąga się krytyczną wartość parametru τ_{kryt} , poniżej której następuje wymycie biomasy i utrata zdolności produkcyjnej reaktora. Według modeli

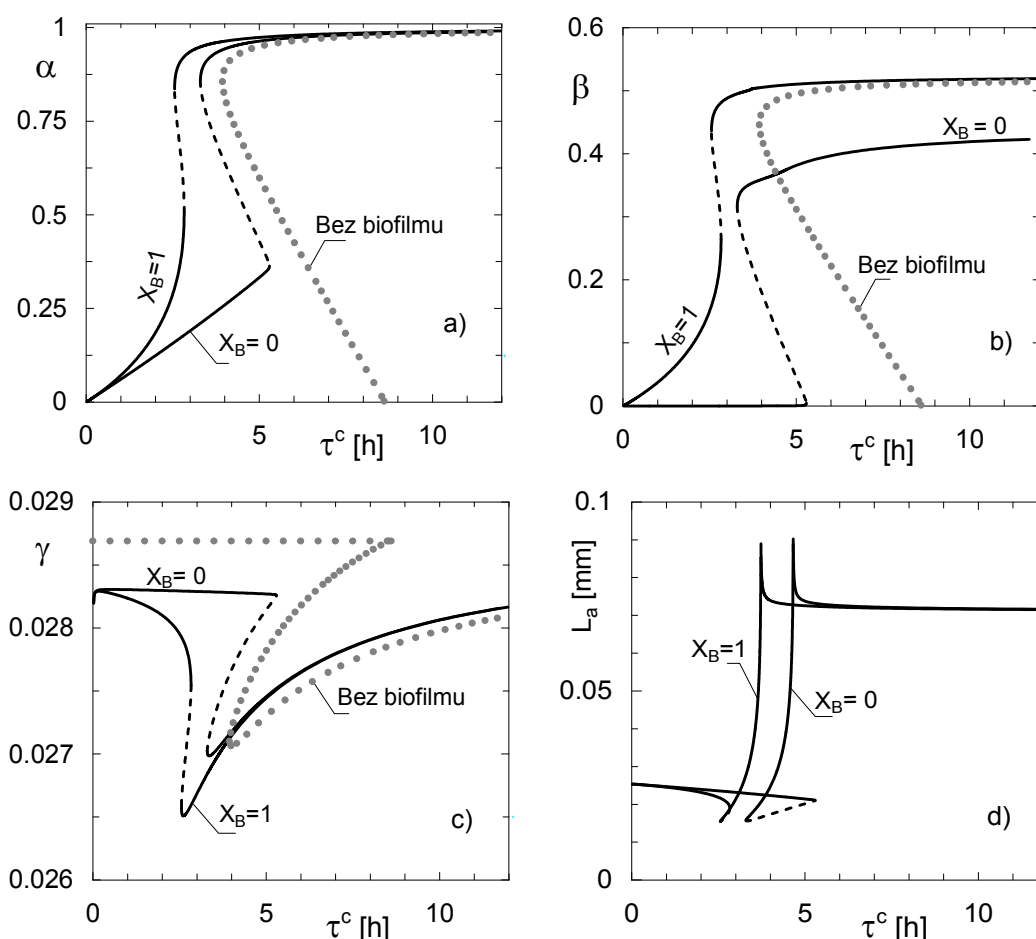
nie uwzględniających obecności biofilmu na ścianach aparatu, jest to utrata nieodwracalna.



Rys.4.3. Gałęzie stanów stacjonarnych przepływowego bioreaktora zbiornikowego otrzymane według modelu nie uwzględniającego obecności biofilmu na wewnętrznych ścianach aparatu ($c_M = 0,3 \text{ kg/m}^3$)

Poniżej przedstawiono analizę wpływu obecności biofilmu na ścianach przepływowego bioreaktora zbiornikowego na wartość stopnia przemiany substratu węglowego, stężenie biomasy i tlenu rozpuszczonego w cieczy oraz na położenie i stabilność stanów stacjonarnych bioreaktora. Użyto do tego celu modelu (3.40), (3.41), (3.74) i równań (3.76). Wpływ szybkości przenoszenia aktywnej biomasy z biofilmu do cieczy określono poprzez analizę dwóch przypadków granicznych. W jednym z nich przyjęto całkowity brak przenoszenia biomasy z biofilmu do cieczy, $X_B = 0$. Drugi przypadek graniczny odpowiada założeniu, iż cała ilość biomasy powstała w biofilmie

jest przenoszona do cieczy w postaci aktywnej, $X_B = 1$. Wyniki symulacji cyfrowych przedstawiono w postaci gałęzi stanów stacjonarnych na rys.4.4. Na rysunku tym, symbolami szarych kółek naniesiono dodatkowo - dla porównania - wartości stopnia przemiany substratu węglowego oraz stężenia biomasy i tlenu w fazie ciekłej otrzymane według modelu nie uwzględniającego istnienia biofilmu.



Rys.4.4. Gałęzie stanów stacjonarnych przepływowego bioreaktora zbiornikowego z biofilmem na jego wewnętrznych ściankach

$$(c_{A_f} = 0,3 \text{ kg/m}^3; H_0 = d = 1 \text{ m}; u_{og} = 0,1 \text{ m/s}; \rho_b = 100 \text{ kg/m}^3; \zeta = 1; \xi = 1)$$

(••••• model bez biofilmu)

Używając rozumowania zamieszczonego uprzednio w rozdziale trzecim, wartości $X_B = 0$ odpowiada zerowa szybkość przenoszenia biomasy, a więc i zrywania biofilmu, tj. $r_{det} = 0$, natomiast $X_B = 1$ odpowiada $r_{det} = r_{det, max}$.

Z wykresów przedstawionych na rys.4.4 wynika, że nawet dla $r_{det} = 0$, uwzględnienie obecności biofilmu na ściankach aparatu jest uzasadnione, bowiem

zasadniczo zmienia położenie gałęzi stanów stacjonarnych w porównaniu z procesem bez biofilmu. Z drugiej strony, założenie, że nawet cała ilość biomasy powstała na ściankach jest przenoszona do fazy ciekłej, daje możliwość określenia granicznego położenia gałęzi stanów stacjonarnych. To położenie graniczne może być użyte do weryfikacji równań empirycznych określających szybkość zrywania biomasy, bowiem żadne z takich równań nie powinno przewidywać przesunięcia gałęzi stanów stacjonarnych poza wspomniane położenie graniczne. Pośrednie przypadki szybkości przenoszenia biomasy, jakie można zaobserwować w praktyce, leżą pomiędzy tymi dwiema wartościami granicznymi (wzór (3.71)).

Wpływ szybkości międzyfazowego przenoszenia biomasy na poszczególne zmienne stanu, tj. na α , β i γ jest zróżnicowany. Zależy też od przedziału wartości parametru τ^c . Ponadto zaobserwowano, że wzrost intensywności przenoszenia biomasy powoduje znaczne zmniejszenie obszaru stanów wielokrotnych. Rys.4.4 przedstawia nowe właściwości stacjonarne bioreaktorów zbiornikowych związane z obecnością i międzyfazowym przenoszeniem biomasy. Jeżeli w aparacie powstanie biofilm, to nawet przy całkowitym braku międzyfazowego przenoszenia aktywnej biomasy, tj. dla $X_B = 0$ nie obserwuje się utraty zdolności produkcyjnej bioreaktora z powodu wymycia mikroorganizmów. Wtedy bowiem, wymycie biomasy z fazy ciekłej dla $\tau^c < \tau_{kryt.}$ jest rekompensowane obecnością mikroorganizmów w biofilmie. Zjawisko to jest tym bardziej widoczne, im większa jest szybkość międzyfazowego przenoszenia biomasy. Jeżeli natomiast $X_B > 0$, to wówczas biomasa będzie obecna w fazie ciekłej nawet dla $\tau^c < \tau_{kryt.}$. Wyniki otrzymane na rys. 4.4a i 4.4b są zatem zgodne z fizyczną interpretacją procesu. Ponadto obecność biofilmu w aparacie powoduje przesunięcie punktu zwrotnego na gałęziach stanów stacjonarnych w stronę większych natężeń przepływu, umożliwiając w ten sposób zwiększenie obciążenia bioreaktora. Jest to korzystne z procesowego punktu widzenia.

Obecność aktywnego biofilmu ma wpływ również na wartość stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy (rys. 4.4c). Gdy część ogólnej ilości biomasy znajduje się w biofilmie, wtedy stężenie tlenu w cieczy dla $\tau^c > \tau_{kryt.}$ jest większe ze względu na opory ruchu masy tego substratu tak w biofilmie, jak i podczas wnikania do jego powierzchni.

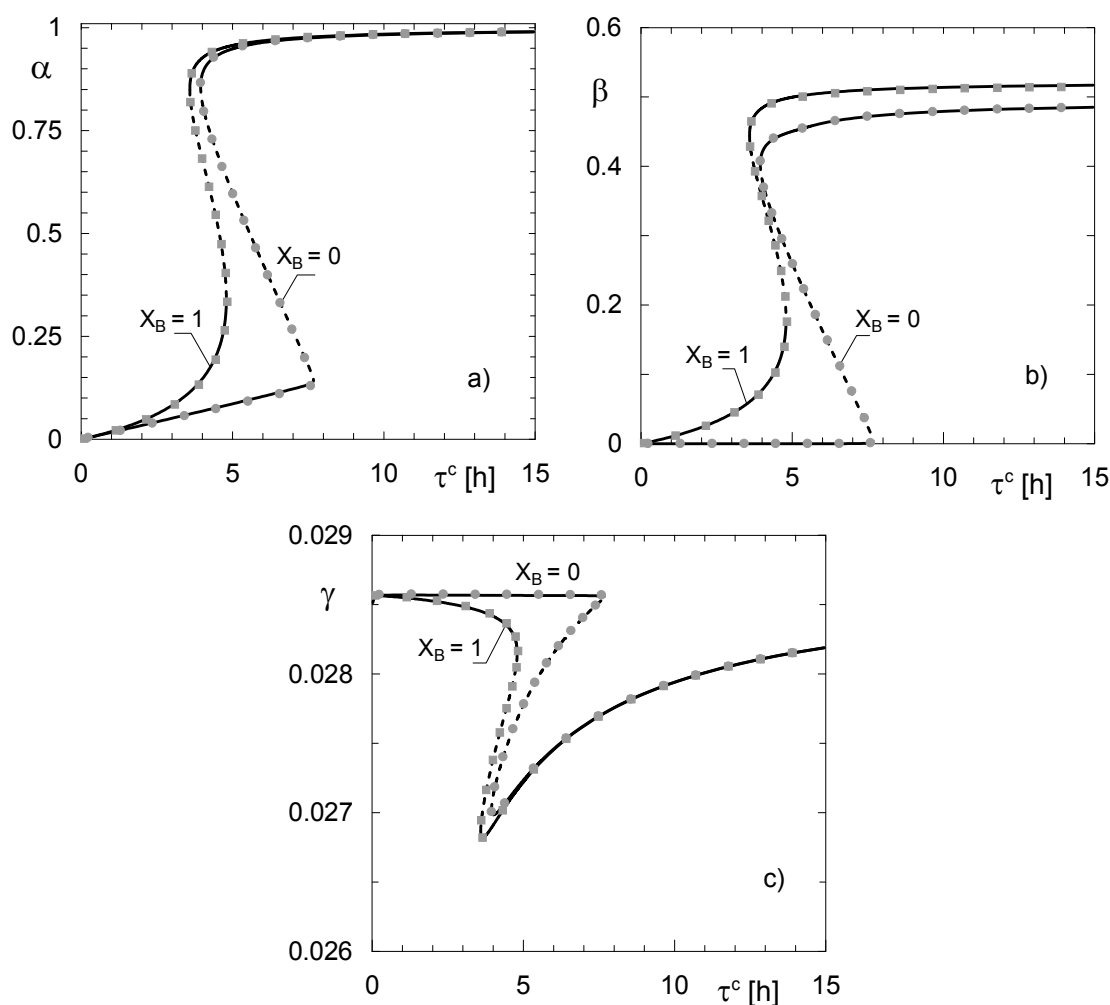
Na rys. 4.4d pokazano jak kształtuje się związek między wartością głębokości penetracji dyfuzyjnej L_a i warunkami procesu określonymi przez czas przebywania cieczy τ^c . Dla dostatecznie dużych wartości τ^c mniejszą wartość L_a daje zastosowanie równania (3.76a). Z kolei dla małych τ^c mniejszą wartość L_a uzyskuje się z równania (3.76b). W obliczeniach można przyjąć wartości L_a większe, niż obliczone na podstawie równań (3.76), jednak nie wpływa to na położenie gałęzi stanów stacjonarnych, ani na ich stabilność. Może natomiast powodować trudności w obliczeniach numerycznych, bowiem przy większych wartościach L_a stężenia substratu A lub T u podstawy biofilmu spadają do bardzo małych wartości.

Kształt krzywej $L_a(\tau^c)$ jest spowodowany zjawiskiem inwersji profili stężeń substratów w biofilmie. Zjawisko to zilustrowano uprzednio na rys. 3.8. Przedstawiono tam profile stężeń substratu węglowego i tlenu w biofilmie dla dwóch wartości średniego czasu przebywania cieczy w aparacie τ^c . Analogiczne zjawisko dotyczy profili bezwymiarowych $\delta(z)$ i $\eta(z)$. Dla dostatecznie dużych wartości τ^c bezwymiarowe stężenie tlenu w biofilmie jest większe od stężenia substratu węglowego. Wtedy do obliczenia głębokości penetracji dyfuzyjnej L_a korzysta się ze wzoru (3.76a). W miarę spadku wartości τ^c profile $\delta(z)$ i $\eta(z)$ zbliżają się do siebie, po czym następuje inwersja ich wzajemnego położenia. Na rys. 3.8b pokazano położenie profili stężeń substratów dla małych wartości τ^c . Wtedy również $\delta(z) < \eta(z)$, zaś głębokość penetracji dyfuzyjnej oblicza się według wzoru (3.76b).

Kształt otrzymanych funkcji $L_a(\tau^c)$ pokazuje, że wartość głębokości penetracji dyfuzyjnej jest praktycznie stała, poza niewielkim przedziałem τ^c , zarówno gdy jest wyznaczana na podstawie wzoru (3.76a), jak i (3.76b). To sugeruje, iż może być obliczona tylko jednokrotnie dla danych warunków pracy bioreaktora. Wtedy model matematyczny ma o jedną niewiadomą mniej, a obliczenia można przeprowadzić dla ustalonych wartości L_a .

W punkcie 4.3 zaproponowano zastosowanie kolokacji ortogonalnej do jednoczesnego wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych i określania charakteru stabilności tych stanów. Sprawdzono tam dokładność tej metody poprzez porównanie profili substratów w biofilmie i jego współczynników efektywności. Natomiast na rys. 4.5 przedstawiono porównanie gałęzi stanów stacjonarnych otrzymanych na

podstawie metody wstrzeliwania i metody kolokacji ortogonalnej. Liniami ciągłymi i przerywanymi przedstawiono wyniki otrzymane z użyciem metody wstrzeliwania. Odpowiadają one odpowiednio stanom stabilnym i stanom niestabilnym. Za pomocą symboli szarych kwadratów i kółek naniesiono, dla porównania, wyniki otrzymane z użyciem metody kolokacji ortogonalnej, odpowiednio dla $X_B = 1$ i $X_B = 0$.



Rys.4.5. Ilustracja skuteczności metody kolokacji ortogonalnej zastosowanej do wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych (liczba wewnętrznych węzłów kolokacyjnych $N = 3$)

Przetestowano różną liczbę węzłów kolokacyjnych. Wykazano, że wystarczy użycie trzech wewnętrznych węzłów kolokacyjnych. Wtedy gałęzie stanów stacjonarnych otrzymane według metody kolokacji ortogonalnej pokrywają się z tymi otrzymanymi na podstawie metody wstrzeliwania. Okazuje się zatem, że zastosowanie kolokacji ortogonalnej jest metodą o dużej skuteczności. Najważniejszą jej zaletą jest

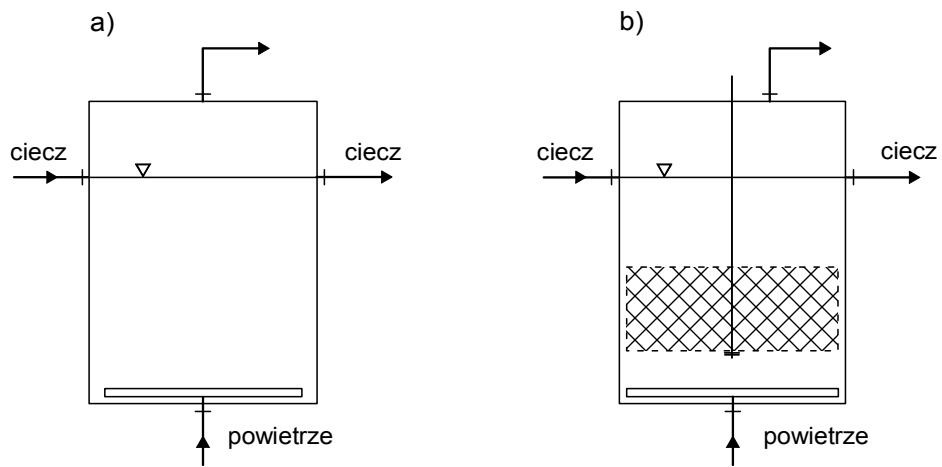
możliwość jednoczesnego i łatwego badania stabilności stanów stacjonarnych. Wtedy bowiem do określenia stabilności liniowej można użyć metod i algorytmów jak dla obiektów o zmiennych skupionych, tj. poprzez obliczenie wartości własnych odpowiednio utworzonych macierzy Jacobiego. Alternatywne wykorzystanie metody kolokacji ortogonalnej polega na tym, iż używa się jej tylko do określania charakteru stabilności stanów stacjonarnych. Samo zaś całkowanie biofilmu prowadzi się wtedy według algorytmu wstrzeliwania.

Obecność punktów zwrotnych na gałęziach stanów stacjonarnych i wynikające stąd konsekwencje procesowe, tj. wielokrotność stanów stacjonarnych i zróżnicowany charakter stabilności tych stanów są spowodowane inhibującym wpływem substratu węglowego uwzględnionym w modelu kinetycznym Haldane'a. Z tego powodu, procesy przebiegające z inhibicją substratem są trudniejsze do prowadzenia, nawet z punktu widzenia bezpieczeństwa procesowego. Okazuje się jednak, że zjawisko wielokrotności stanów stacjonarnych można wyrugować i usunąć niebezpieczeństwo wymycia biomasy poprzez odpowiednią konstrukcję bioreaktora. Istota tej zmiany polega na zwiększeniu wewnętrznej powierzchni właściwej a_s , dostępnej do immobilizacji biofilmu.

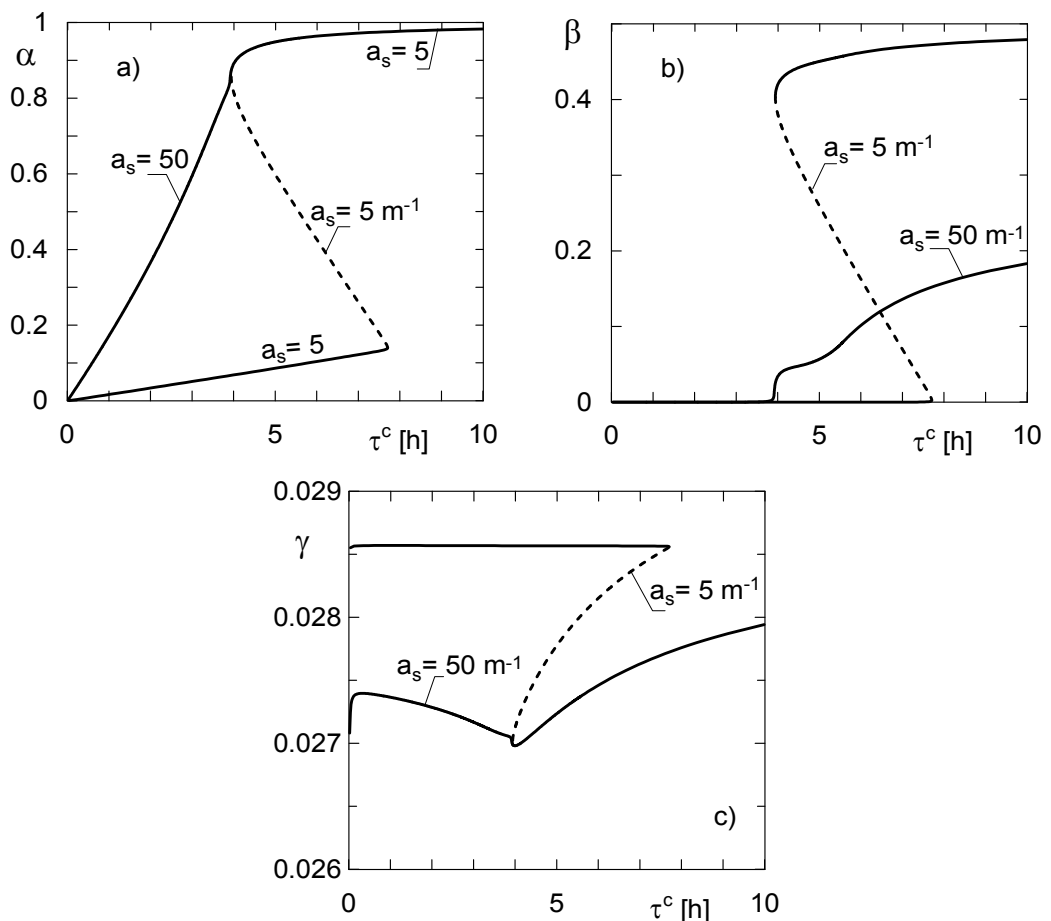
Aby określić wartość powierzchni właściwej, niezbędnej do całkowitego usunięcia inhibującego wpływu substratu węglowego, użyto modelu bioreaktora przedstawionego powyżej, tj. równań (3.40), (4.41) i (3.74).

Wartość powierzchni właściwej a_s można określić na etapie konstrukcji bioreaktora. Można tego dokonać na wiele sposobów. Prosty sposób powiększenia wartości a_s może być zainstalowanie pakietu w postaci wypełnienia stacjonarnego lub mieszalnika statycznego (rys. 4.6b). A oto przykład liczbowy. Reaktor o rozmiarach $d = H = 1$ m ma objętość $V = 0,25 \pi = 0,7854$ m³ i powierzchnię wewnętrzną $S = 1,25 \pi = 3,927$ m². Powierzchnia właściwa takiego aparatu bez wewnętrznej zabudowy wynosi $a_s = 5$ m⁻¹ (rys. 4.6a). Aby otrzymać aparat o powierzchni właściwej $a_s = 50$ m⁻¹, należy doinstalować powierzchnię równą $39,27$ m² - $3,927$ m² = $35,343$ m². Jeżeli użyje się do tego celu wypełnienia w postaci ułożonych pierścieni Raschiga o nominalnej średnicy 50 mm i powierzchni właściwej równej 141 m⁻¹ [122], to należy użyć $35,343/141 = 0,2506$ m³ takiego wypełnienia.

Jego udział w całej objętości bioreaktora wynosi $0,2506/0,7854 = 0,319$, czyli około 32 % objętości aparatu.



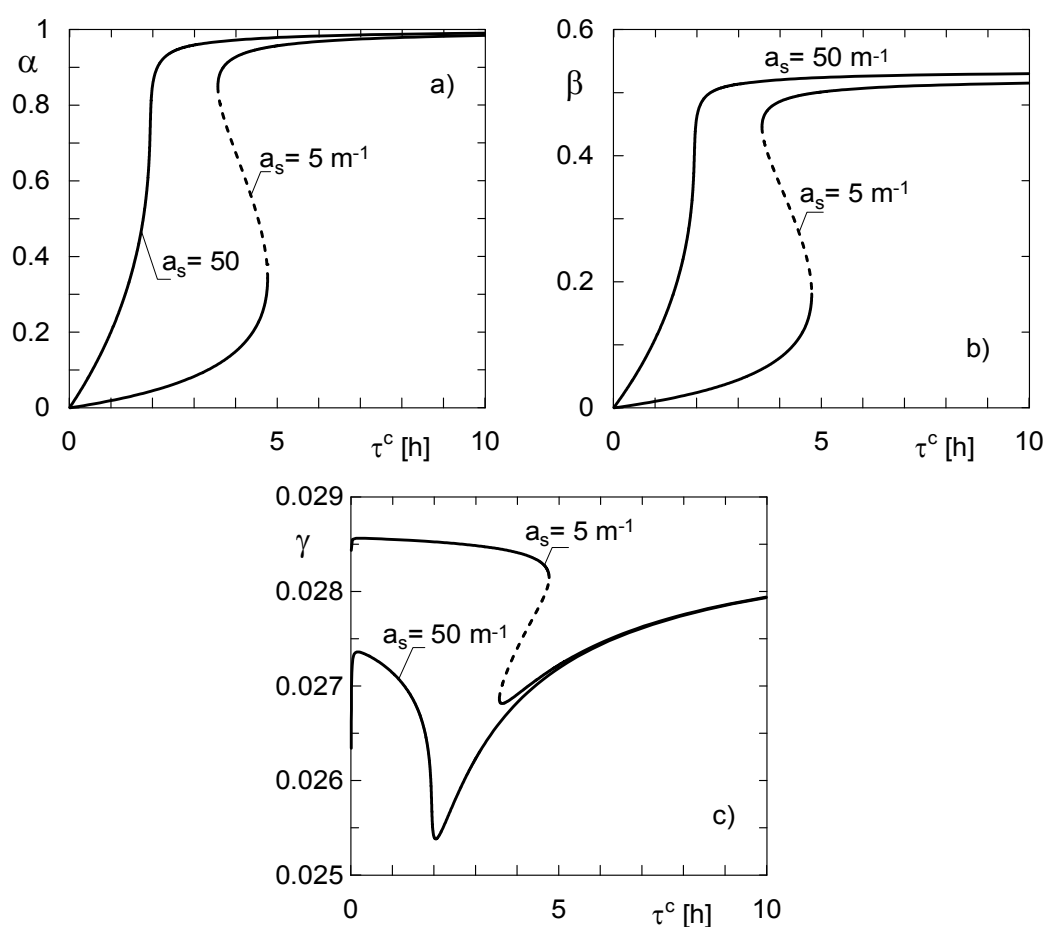
Rys. 4.6. Alternatywne rozwiązania konstrukcyjne barbotażowego bioreaktora zbiornikowego



Rys. 4.7. Porównanie charakterystyki stacjonarnej przepływowego bioreaktora zbiornikowego dla dwóch wartości powierzchni właściwej a_s , dostępnej dla immobilizacji biofilmu, $X_B = 0$.

$$(c_{Af} = 0,3 \text{ kg/m}^3; \rho_b = 100 \text{ kg/m}^3; u_{og} = 0,1 \text{ m/s})$$

Schemat takiego rozwiązania konstrukcyjnego przedstawiono na rys.4.6b. Jeżeli użyje się wypełnienia strukturalnego o większej powierzchni właściwej, jak w mieszalnikach statycznych, to należy go użyć proporcjonalnie mniej. Umieszczenie wypełnienia stacjonarnego w koszu lub na ruchomym ruszcie ułatwia jego wymianę, mechaniczne umycie strumieniem wody lub zmianę jego objętości podczas przerw w pracy bioreaktora.



Rys. 4.8. Porównanie charakterystyki stacjonarnej przepływowego bioreaktora zbiornikowego dla dwóch wartości powierzchni właściwej dostępnej dla immobilizacji biofilmu, $X_B = 1$.

$$(c_A = 0,3 \text{ kg/m}^3; \rho_b = 100 \text{ kg/m}^3; u_{og} = 0,1 \text{ m/s})$$

Na rys.4.7 i 4.8 przedstawiono porównanie położenia i stabilności stanów stacjonarnych, jakie otrzymano dla aerobowego procesu biodegradacji fenolu prowadzonego w bioreaktorach zamieszczonych na rys.4.6, tj. w aparacie bez

wypełnienia (rys.4.6a) i zaopatrzonego w dodatkową powierzchnię przeznaczoną do immobilizacji biofilmu (rys.4.6b). Kształt i położenie gałęzi stanów stacjonarnych dowodzą silnego wpływu powierzchni właściwej a_s , charakterystycznej dla danego rozwiązania konstrukcyjnego. Zjawisko to nie występuje w klasycznych reaktorach chemicznych, w których stopień przemiany substratów nie jest zależny ani od skali aparatu, ani od jego powierzchni właściwej. Wyniki przedstawione na rys. 4.7 i rys. 4.8 otrzymano dla dwóch wartości parametru X_B , tj. odpowiednio dla $X_B = 0$ oraz $X_B = 1$.

Przy dostatecznie dużych wartościach powierzchni właściwej zanikają punkty zwrotne na gałęziach stanów stacjonarnych. Zmienia to diametralnie charakter stacjonarny bioreaktora. Brak punktu zwrotnego oznacza usunięcie niebezpieczeństwa procesowego, jakim jest gwałtowny i znaczny spadek stopnia przemiany substratu ze stanu górnego na dolny stan stabilny. Zjawisko to występuje niezależnie od szybkości międzyfazowego przenoszenia biomasy. Oznacza to, że zainstalowanie w aparacie dodatkowej powierzchni dostępnej dla immobilizacji biofilmu zapewnia bezpieczną pracę bioreaktora w szerokim zakresie natężenia zasilania. Proponowane rozwiązanie konstrukcyjne, jakie przedstawiono na rys. 4.6b umożliwia łatwą zmianę powierzchni właściwej, w zależności np. od kinetyki procesu lub stężenia substratu węglowego.

4.5. Uwzględnienie rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie

Istnieją dwa, niezależne źródła informacji o lokalnej strukturze biofilmu. Są to: mikroskopowe badania eksperymentalne oraz symulacje cyfrowe wykorzystujące teorię automatów komórkowych. Poniżej, w punktach 4.5.1 i 4.5.2 omówiono najważniejsze wnioski wpływające z badań zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych, które mogą być przesłanką do tworzenia zmodyfikowanych modeli biofilmów.

4.5.1. Fakty empiryczne

Pierwsze doniesienia literaturowe o niejednorodnej naturze biofilmu pochodzą z badań eksperymentalnych dotyczących wpływu grubości biofilmu na średnią jego gęstość i średnie wartości współczynników dyfuzji reagentów w obrębie biofilmu. Okazuje się, że wielkości te zależą od całkowitej grubości biofilmu [123, 124].

Oznacza to, że rozkłady masy, a więc i porowatości w biofilmie zależą co najmniej od jednej współrzędnej przestrzennej, mierzonej od podstawy biofilmu w stronę jego powierzchni zewnętrznej. Nowsze badania, ukierunkowane na poznanie lokalnej struktury biofilmu, potwierdzają jego heterogeniczną budowę. Jedną z uznanych technik stosowanych w tym celu jest laserowa konfokalna mikroskopia skaningowa i ilościowa analiza uzyskanych w ten sposób obrazów biofilmu [125, 126].

Obecnie istnieje powszechnie przyjmowany pogląd, że na strukturę biofilmu, tj. jego grubość, gęstość i morfologię wpływają trzy elementy [41]:

- a) rodzaj mikroorganizmów,
- b) stężenie substratu ograniczającego wzrost biomasy,
- c) warunki hydrodynamiczne w otoczeniu biofilmu.

Według van Loosdrechta i współautorów [41], grubość biofilmu oraz jego morfologia jest wynikiem równowagi pomiędzy szybkością wzrostu biofilmu oraz szybkością jego zrywania. Wraz ze wzrostem szybkości zrywania, biofilm staje się bardziej płaski. Odwrotny wpływ ma stężenie substratu. Wraz ze wzrostem obciążenia substratem kształt biofilmu staje się bardziej nieregularny. Biofilmy rosnące w warunkach wolnego wzrostu mają większą średnią gęstość, niż biofilmy powstające w warunkach szybkiego wzrostu.

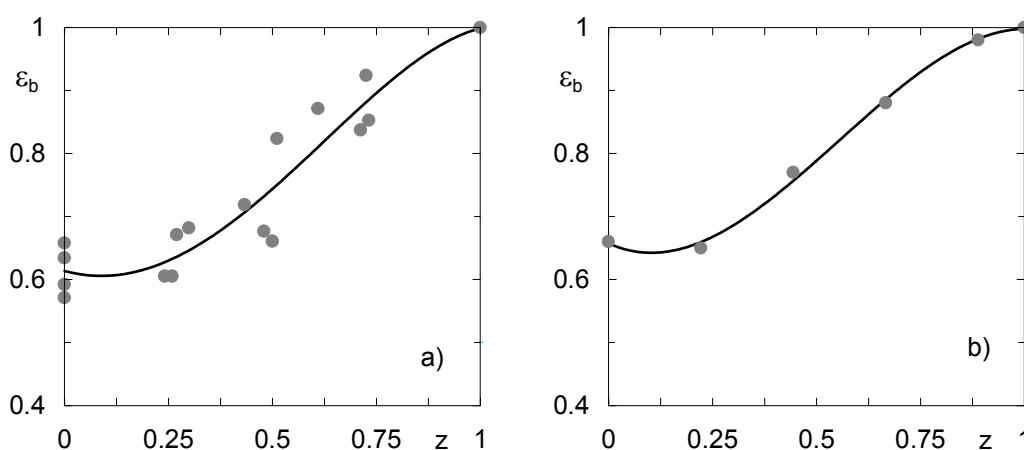
Picioreanu i współautorzy [68] wykazali, że prędkość przepływu cieczy w pobliżu biofilmu wywiera znaczny wpływ na jego strukturę. Istnieje dość dobrze ugruntowany pogląd, że biofilmy narastające w warunkach zwiększonych sił ścinających mają z reguły większą gęstość i większą wytrzymałość mechaniczną. W innym opracowaniu [66], ci sami autorzy zaproponowali bezwymiarowy współczynnik, którego wartość określa czy struktura biofilmu jest złożona, czy też nie. Współczynnik ten zdefiniowany jest wyrażeniem:

$$G = w_{BA} \Phi_A^2 \quad (4.23)$$

Według cytowanych autorów, gdy $G < 5$, to wówczas biofilm będzie tworzył gęstą strukturę o stosunkowo płaskiej powierzchni. Gdy $G > 10$, wtedy powstający biofilm będzie się charakteryzował skomplikowaną strukturą, na przykład w kształcie grzybów [61].

Zdaniem autora niniejszej pracy, na rozkłady gęstości biofilmu i efektywnych współczynników dyfuzji substratów, głównie, a może i jedynie, wpływa rozkład porowatości w biofilmie. Poniżej zostaną przedstawione reprezentatywne wyniki doświadczalne związane z tymi trzema wielkościami, które zostały uzyskane przez uznanych autorów w różnych ośrodkach na świecie.

Pierwszą ze wspomnianych wielkości jest porowatość biofilmu. Rys. 4.9 przedstawia rozkłady tej wielkości, jakie otrzymano za pomocą dwóch zupełnie odmiennych sposobów, tj. za pomocą metody inwazyjnej, polegającej na pokrojeniu biofilmu na cienkie plastry i na analizie wagowej każdego z nich [127], oraz za pomocą metody nieinwazyjnej z zastosowaniem mikroskopu konfokalnego [125].



Rys. 4.9. Rozkłady porowatości w biofilmach

a) na podstawie wyników pracy Zhanga i Bishopa wg metody plasterkowania biofilmu [127]

b) na podstawie wyników pracy Lewandowskiego z użyciem mikroskopu konfokalnego [125]

Drugim ważnym parametrem charakteryzującym biofilm jest rozkład jego gęstości. Wpływa bowiem bezpośrednio na szybkość procesu mikrobiologicznego. Bezpośrednie badania rozkładów gęstości polegają na pocięciu biofilmu na cienkie plastry lub z wykorzystaniem mikroskopowych obrazów biofilmu. Według Lewandowskiego [125], technika wykorzystująca obrazy mikroskopowe ma tę przewagę, że pomiary są nieinwazyjne. Opis metody inwazyjnej, polegającej na krojeniu biofilmu można znaleźć w pracy Bishopa i współautorów [128]. W metodzie tej wykorzystano kriogeniczny mikrotom do podziału biofilmu na cienkie plastry równoległe do podłoża. Unieruchomiony biofilm z powierzchnią skierowaną w dół,

nasycany jest roztworem 0,85% NaCl w wodzie i zamrażany w temperaturze 0° C. Ta czynność jest wykonywana w celu ochrony biofilmu przed zmianą grubości. Po umieszczeniu w mikrotomie, biofilm tnie się za pomocą szklanego noża na plastry o grubości 10-20 μm w temperaturze 20° C.

Oprócz wyżej opisanych metod bezpośrednich, do określenia rozkładów gęstości w biofilmie można użyć metody pośredniej, polegającej na wyznaczeniu funkcji wiążącej średnią gęstość biofilmu z jego grubością. Aby wyjaśnić ideę tej metody, weźmy pod uwagę pewną wielkość fizyczną $w(x)$, która jest funkcją jednej zmiennej przestrzennej x . Średnią wartość całkową tej wielkości na przedziale od zera do x określa zależność

$$\bar{w}(x) = \frac{1}{x} \int_0^x w(x) dx \quad (4.24)$$

Po obustronnym pomnożeniu równania (4.24) przez x , a następnie po zróżniczkowaniu go względem zmiennej x , dostanie się szukaną funkcję $w(x)$ na podstawie doświadczalnie znalezionej funkcji $\bar{w}(x)$, a mianowicie

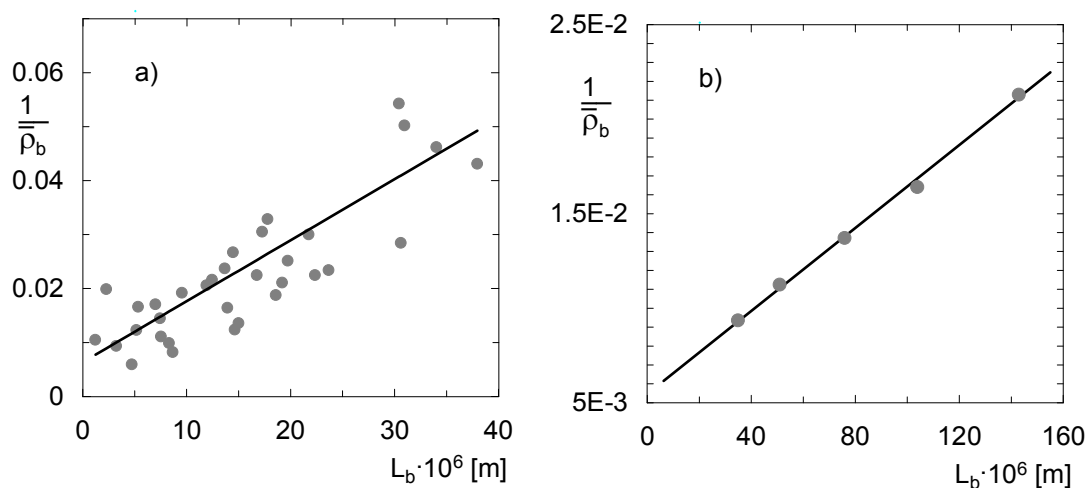
$$w(x) = \bar{w}(x) + x \frac{d\bar{w}(x)}{dx} \quad (4.25)$$

Stosując podobne rozumowanie, ale odniesione do biofilmu sferycznego, Tang i współautorzy [9, 10] oraz Tabiś i współautor [129, 130] określili rozkłady gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie powstałym w aerobowym procesie degradacji fenolu z użyciem bakterii *Pseudomonas putida*.

Jednym z istotnych zadań w tej metodzie jest dobór postaci funkcji empirycznej $\bar{w}(x)$. Przy odpowiednim wyborze, do estymacji jej parametrów można użyć regresji liniowej. Do wyznaczania empirycznej funkcji średniej gęstości biofilmu płaskiego przyjęto w tej pracy, podobnie jak w cytowanych powyżej publikacjach, następujące wyrażenie

$$\frac{1}{\bar{\rho}_b(L_b)} = a + bL_b \quad (4.26)$$

W równaniu (4.26) a i b są parametrami. Na rys.4.10 pokazano wyniki aproksymacji średniej gęstości biofilmu za pomocą takiej funkcji, które otrzymano na podstawie danych doświadczalnych Peytona dla biofilmu płaskiego [131] oraz według danych doświadczalnych Beyenala, Sekera i Tanyolaca dla biofilmu sferycznego [135].



Rys. 4.10. Rozkłady gęstości w biofilmach

- a) biofilm płaski *Pseudomonas aeruginosa* ($a = 6,376 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$; $b = 1,13 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)
 b) biofilm sferyczny *Pseudomonas putida* ($a = 5,525 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$; $b = 1,084 \cdot 10^2 \text{ m}^2/\text{kg}$)

Ostatnim z wymienionych w tym punkcie cech biofilmu jest rozkład współczynników dyfuzji reagentów. Wyznaczenie rozkładów współczynników dyfuzji w biofilmie nie jest łatwym zadaniem. Wartości efektywnych współczynników dyfuzji w biofilmie są mniejsze, niż w wodzie i w wielu pracach przyjmuje się stały stosunek tych wartości równy $D_e/D_w = 0,8$ dla różnych składników. Tak uczyniono np. w pracy Stewarta [62], w której wartości względnych efektywnych współczynników dyfuzji zarówno dla substratu jak i biocydu zostały przyjęte za równe 0,8. W innych opracowaniach Stewarta [132, 133] podano bardziej szczegółowe dane na temat średnich efektywnych współczynników dyfuzji w biofilmie. W tabeli 4.1 zamieszczono dane dotyczące reagentów uczestniczących w różnych procesach mikrobiologicznych, w tym również takich, które analizowano w niniejszej rozprawie.

Tabela 4.1. Przykładowe wartości względnych średnich efektywnych współczynników dyfuzji w biofilmach [132, 133]

Reagent	$\frac{D_e}{D_w}$	Mikroorganizmy
NH ₄ ⁺	0,71	Nitryfikanty
NO ₂ ⁻	0,56	Nitryfikanty
Tlen	0,45	Kultury mieszane
Fenol	0,25	Kultury mieszane
Glukoza	0,30	Kultury mieszane

Podobnie jak w przypadku rozkładów gęstości, również i do oceny rozkładów współczynników dyfuzji stosuje się metody bezpośrednie i pośrednie.

Beyenal i Lewandowski [134] określili rozkłady efektywnych współczynników dyfuzji cyjanożelazianu (III) w biofilmie poprzez uśrednianie pomiarów lokalnych współczynników dyfuzji na danych głębokościach w biofilmie. Autorzy wykorzystali do tego celu odpowiednio skonstruowane ujemnie spolaryzowane mikroelektrody, które wprowadzali do wnętrza biofilmu. Równomiernie rozproszony w biofilmie cyjanożelazian (III) był redukowany na końcu elektrody do cyjanożelazianu (II). Wskutek tej reakcji powstaje prąd elektryczny. Zwiększanie potencjału polaryzacyjnego elektrody powodowało wzrost natężenia prądu, aż do momentu, gdy stężenie cyjanożelazianu (III) na powierzchni elektrody osiągnęło wartość zerową. Wartość tego natężenia, zwana prądem odcinającym, zależna jest od powierzchni pomiarowej elektrody i gęstości strumienia cyjanożelazianu (III). Wykorzystując prawo Ficka, dostaje się zależność między prądem odcinającym, a współczynnikiem dyfuzji. Zależność pomiędzy gęstością prądu odcinającego, a lokalnym efektywnym współczynnikiem dyfuzji w pobliżu końca elektrody ustalana jest na podstawie kalibracji mikroelektrod w żelach agatowych o różnych gęstościach i znanych efektywnych współczynnikach dyfuzji cyjanożelazianu (III).

Pośrednie sposoby wyznaczenia rozkładów współczynników dyfuzji w biofilmie opierają się na dwóch zróżnicowanych podejściach. Każde z nich wymaga stosownego modelu matematycznego, prowadzonego w tym celu eksperymentu identyfikacyjnego. W pierwszej z tych metod mierzy się profile stężeń wybranej substancji w biofilmie, np. tlenu za pomocą mikroelektrod i dopasowuje się wartości współczynników dyfuzji

do pól stężeń. Drugi sposób polega na przeprowadzeniu danego procesu mikrobiologicznego w dobrze określonych warunkach laboratoryjnych. Wszystkie zmienne i parametry modelu, poza współczynnikami dyfuzji w biofilmie, powinny być znane z pomiarów lub obliczone na podstawie wiarygodnych równań. Jedynymi nieznanymi parametrami modelu pozostają efektywne współczynniki dyfuzji reagentów w biofilmie. Wielkości te wyznacza się za pomocą rachunku optymalizacyjnego tak, aby zminimalizować odchylenia zmiennych stanu zmierzonych z obliczonymi na podstawie modelu. Porównywanymi wielkościami mogą być: szybkość zużywania wybranego substratu uzyskana na drodze eksperymentalnej i przewidziana jej wartość uzyskana przez całkowanie lokalnych szybkości zużywania substratu w biofilmie. Taki sposób postępowania prowadzi do określenia średnich współczynników dyfuzji. Korzystając jednak z rozumowania przedstawionego powyżej i ze wzorów (4.24), (4.25) dostanie się rozkłady współczynników dyfuzji w biofilmie.

Na rys. 4.11 zilustrowano wyniki aproksymacji średnich wartości współczynników dyfuzji dla tlenu i fenolu w biofilmach powstałych zarówno z kultur mieszanych z przewagą bakterii *Pseudomonas putida* [9, 10], jak i z czystej kultury tej bakterii [135]. Wykorzystano w tym celu dane doświadczalne Tanga i współautorów dla procesu w trójfazowym złożu fluidalnym [9, 10] oraz Beyenala i współautorów dla procesu w dwufazowym złożu fluidalnym [135]. W charakterze empirycznej funkcji aproksymacyjnej przyjęto wyrażenie [10]:

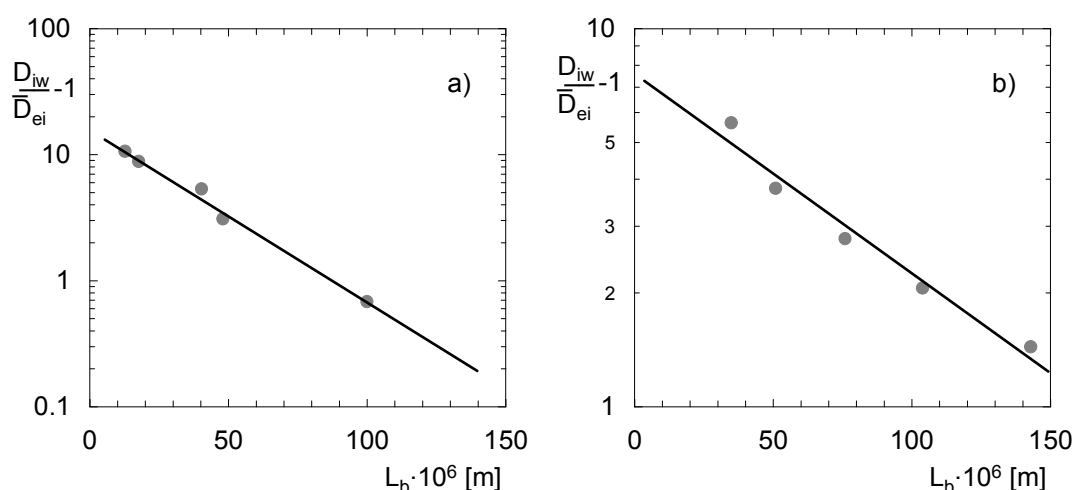
$$\frac{D_{iw}}{D_{ei}} = 1 + a \cdot \exp(bx), \quad (i = A, T) \quad (4.27)$$

Po niewielkich przekształceniach funkcję (4.27) da się sprowadzić do zależności liniowej, a mianowicie

$$\ln\left(\frac{D_{iw}}{D_{ei}} - 1\right) = \ln a + bx \quad (4.28)$$

czyli: $y = a_0 + a_1x$, gdzie $a_0 = \ln a$, natomiast $a_1 = b$.

Rys. 4.11 jest graficzną ilustracją zastosowania korelacji (4.28). Wartości parametrów a i b otrzymano na podstawie danych doświadczalnych procesu biodegradacji fenolu [9, 10, 135].



Rys. 4.11. Rozkłady efektywnych współczynników dyfuzji w biofilmach

a) biofilm sferyczny *Pseudomonas putida*, złożone trójfazowe ($a = 16,02$; $b = -3,159 \cdot 10^4$ 1/m)

b) biofilm sferyczny *Pseudomonas putida*, złożone dwufazowe ($a = 7,536$; $b = -1,206 \cdot 10^4$ 1/m)

Do pośrednich sposobów wyznaczania rozkładów współczynników dyfuzji w biofilmie można również zaliczyć metodę, która wykorzystuje do tego celu rozkład porowatości lub rozkład gęstości. Zhang i Bishop [127] przedstawili sposób wyznaczenia rozkładów współczynników dyfuzji w biofilmie na podstawie doświadczalnie znalezionej rozkładu porowatości. Współczynniki dyfuzji zostały przez tych autorów dopasowane na drodze modelowania matematycznego z zastosowaniem dwóch modeli przenoszenia masy w materiale porowatym. Cytowani autorzy korelowali następnie związek pomiędzy obliczonymi w ten sposób współczynnikami dyfuzji, a bezwymiarową współrzędną w biofilmie za pomocą szeregów potęgowych o ogólnej postaci

$$\frac{D_{ei}}{D_w} = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i z^i \quad (4.29)$$

Oceniając źródła literaturowe, można postawić tezę, iż najczęściej używanymi równaniami do pośredniego obliczania współczynników dyfuzji są związki wiążące te wielkości z gęstością biofilmu. W pracy Beyenala i współautorów [135] jest to zależność o postaci

$$D_{ei} = a_i \cdot 10^{b_i \cdot \rho_b} \quad (4.30)$$

Parametry empiryczne a_i oraz b_i są liczbami charakterystycznymi dla danego substratu i procesu mikrobiologicznego. Z kolei w publikacjach Beyenala i Lewandowskiego [136, 137], jak również Gonzo i współautorów [138] równania łączące współczynniki dyfuzji z gęstością biofilmu przyjmują postać wyrażen wymiernych, a mianowicie

$$D_{ei} = 1 - \frac{a_i \cdot \rho_b^{c_i}}{b_i + d_i \rho_b^{e_i}} \quad (4.31)$$

Funkcje empiryczne (4.30) wymagają doświadczalnego wyznaczenia aż czterech parametrów, tj. a_i , b_i , c_i oraz d_i charakterystycznych dla danego procesu mikrobiologicznego.

4.5.2. Zastosowanie automatów komórkowych do określenia struktury biofilmu

Badania nad morfologią biofilmu to również zaawansowane prace teoretyczne, z zastosowaniem np. automatów komórkowych [66, 69] czy metody elementów skończonych w trzech wymiarach [139]. Badania z wykorzystaniem automatów komórkowych potwierdziły opinię, że heterogeniczne struktury występują niemalże w każdego rodzaju układach z biofilmem [69]. Ta teoretyczna metoda badawcza została zastosowana m.in. do oceny rozkładów gęstości w biofilmie w pracy Lapidou i Rittmanna [140]. Cytowani autorzy prowadzili symulacje heterogenicznego dwuwymiarowego biofilmu, uwzględniając obecność aktywnej biomasy, inertej biomasy oraz EPS. W zaproponowanym przez autorów modelu zastosowano podejście dyskretno-ciągłe. Modelowanie biofilmu przy użyciu metody hybrydowej było już wcześniej tematem prac Picioreanu i współautorów [106]. Istotny jest sposób, w jaki Lapidou i Rittmann wyznaczyli rozkłady gęstości jako funkcje głębokości biofilmu. Dla każdego wiersza siatki automatu komórkowego wartości gęstości biofilmu były uśrednianie. W ten sposób autorzy otrzymywali rozkłady tej zmiennej jako funkcje odległości od podstawy biofilmu. Poprzez analogiczny sposób uśredniania,

wyznaczone były rozkłady stężeń reagentów jako funkcje odległości od podstawy biofilmu przez Pizarro i współautorów [69, 70].

Wyniki otrzymane przez Laspidou i Rittmanna [140] są jakościowo zgodne z wynikami eksperymentalnymi otrzymanymi przez Bishopa i współautorów [125]. Zgodność ta świadczy o możliwości zastosowania automatów komórkowych do uzyskania informacji o rozkładach gęstości w biofilmie. W literaturze brak jest doniesień dotyczących zastosowania automatów komórkowych do obliczania rozkładów efektywnych współczynników dyfuzji w biofilmie. Brak również doniesień o zastosowaniu automatów komórkowych do symulacji procesów dwusubstratowych.

Jednym z elementów przedłożonej rozprawy jest opracowanie modelu z wykorzystaniem automatów komórkowych dla dwusubstratowego procesu aerobowego. Poniżej przedstawiono elementu utworzonego modelu.

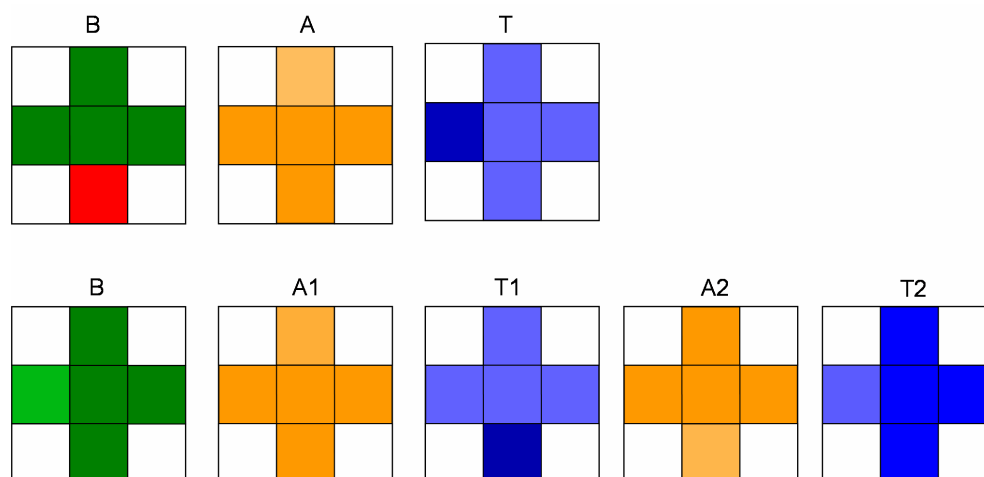
Teoria automatów komórkowych ma swoją specyficzną terminologię. Podstawowe pojęcia oraz zasady algorytmów oparte na tej teorii omówiono pokrótce poniżej.

Sieć – reprezentuje symulowaną przestrzeń i podzielona jest na komórki. W tej pracy wykorzystano sieci dwuwymiarowe nakładające się na siebie, podobnie jak w pracy Pizarro i współautorów [70] dotyczącej kinetyki jednosubstratowej. Przez nakładanie się sieci należy rozumieć, że każda z nich reprezentuje ten sam obszar fizyczny, jednak dotyczą różnych jego właściwości. Sieci substratów zawierają informacje na temat stężeń tlenu lub substratu węglowego, natomiast sieć biomasy zawiera informacje o obecności i stanu mikroorganizmów. W ramach prowadzonych badań sprawdzono warianty o różnej liczbie sieci substratów: po jednej sieci dla każdego substratu, po dwie i po cztery. Pierwsze dwa warianty zostały przedstawione na rys. 4.12.

Komórka – indywidualna część sieci. Komórka może przyjmować stany charakteryzowane liczbami rzeczywistymi z określonego zbioru wartości. Komórki sieci nie należy identyfikować, ani mylić z komórkami mikroorganizmów.

Stan komórki – dla substratu jest to wartość z przedziału $[0, c_i^c]$, ($i = A, T$). Dla biomasy są to wartości μ ze zbioru $\mu \in [-\rho_b^{\max}, \rho_b^{\max}]$. Wartość ujemna oznacza, że mikroorganizmy są martwe, a wartość dodatnia, że mikroorganizmy są aktywne. Zero

natomiast reprezentuje brak obecności biomasy. Stany komórek, dla czytelności, zostały oznaczone kolorami (rys.4.12). Żywe mikroorganizmy oznaczone są kolorem zielonym, martwe - czerwonym. Substrat węglowy i tlen oznaczone są odpowiednio kolorem pomarańczowym i niebieskim.



Rys. 4.12. Graficzna reprezentacja zastosowanych sieci i stanów komórek; u góry po jednej sieci na każdy substrat; na dole po dwie; im ciemniejszy odcień koloru tym większe stężenie substratu lub gęstość biofilmu; kolorem białym przedstawiono komórki nie będące sąsiadami komórki centralnej
 B – sieć reprezentująca biomase; A, A1, A2 – sieci reprezentujące substrat węglowy;
 T, T1, T2 – sieci reprezentujące tlen.

Sąsiedztwo – jest to dana komórka wraz z komórkami przyległymi (rys. 4.13). W tej pracy użyto definicji sąsiedztwa zaproponowanej przez von Neumanna. Komórki należące do pierwszego i ostatniego wiersza siatki posiadają inną liczbę komórek sąsiednich, niż pozostałe komórki. Rys.4.13 przedstawia sąsiedztwa w zależności od położenia komórki w siatce. Na rysunku tym przedstawiono również sposób indeksowania komórek w sieci. Sposób ten odpowiada indeksowaniu tabel w języku programowania C++.

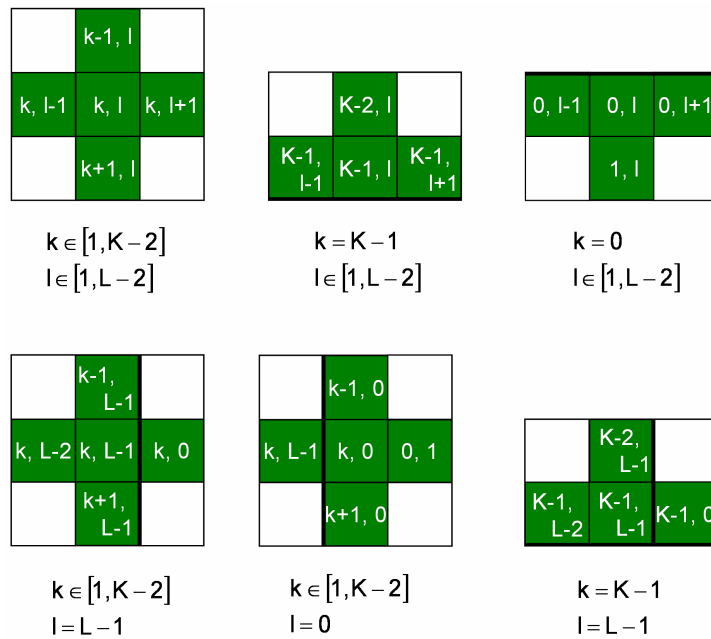
Reguły – są to związki ilościowe określające w jaki sposób zmienia się stan danej komórki. Stan komórki w chwili $t + \Delta t$ jest zależny od stanu sąsiedztwa tej komórki w chwili t .

Reguła 1 – dyfuzja substratów

Dla danego współczynnika dyfuzji i wybranego rozmiaru elementu tablicy Δx krok czasowy Δt oblicza się według jednej z zależności (4.32)

$$D_{Tw} = \frac{(\Delta x)^2}{4\Delta t} \quad (4.32a)$$

$$D_{Aw} = \frac{(\Delta x)^2}{4\Delta t} \quad (4.32b)$$



Rys. 4.13. Sąsiedztwa wybranych elementów siatki w zależności od ich położenia; pogrubiona linia brzegu komórki oznacza koniec siatki

Wzory powyższe wywodzą się z teorii ruchów Browna na siatce dwuwymiarowej. Wyprowadzono je przy założeniu, że prawdopodobieństwa przesunięcia kwantu masy we wszystkich czterech kierunkach na siatce są jednakowe i wynoszą P_{dT_w} , a suma tych prawdopodobieństw jest równa jedności. Wybór jednego z równań (4.32) zależy od tego, które z nich daje mniejszą wartość kroku czasowego. Składniki rozpuszczone przemieszczają się w sposób kwantowy.

W pierwszej kolejności rozpatrzmy dyfuzję tlenu w wodzie i w biofilmie. W fazie ciekłej kwanty tlenu z prawdopodobieństwem $P_{dT_w} = 0,25$ przemieszczają się z

danej komórki w jednym z czterech kierunków, o ile w docelowej komórce jego stężenie jest mniejsze, niż w komórce wyjściowej.

Ponieważ współczynnik dyfuzji w biofilmie jest mniejszy, niż w wodzie, to w danym kroku czasowym prawdopodobieństwo przemieszczenia się kwantu masy tlenu jest mniejsze. Do wyznaczenia tego prawdopodobieństwa P_{dTb} zaproponowano pierwotnie zależność:

$$P_{dTb} = P_{dT_w} \frac{D_{eT}}{D_{T_w}} = 0,25 \frac{D_{eT}}{D_{T_w}} \quad (4.33)$$

Przeprowadzono wstępne symulacje numeryczne dla układu dwufazowego biofilm – ciecz mające na celu weryfikację poprawności wzoru (4.33). Wyniki otrzymane z użyciem automatów komórkowych porównano z tymi, które uzyskano stosując metodę elementów skończonych. Okazuje się, że użycie wzoru (4.33) w algorytmach opartych o automaty komórkowe, wskazuje na nieciągłość profili stężeń w otoczeniu granicy faz. Ani znane z literatury wyniki pomiarów, ani metoda elementów skończonych, takiego zjawiska nie ujawniają. W związku z tym zaproponowano modyfikację zależności (4.33). Przyjęto, że prawdopodobieństwo przemieszczania się kwantu masy jest zależne od obecności biomasy w komórce wyjściowej i docelowej i obliczano go następująco

$$P_{dT} = 0,25 \cdot \left(\frac{n_w}{2} + \frac{D_{eT}}{D_{T_w}} \frac{n_b}{2} \right) \quad (4.34)$$

W zależności (4.34) n_b jest liczbą charakteryzującą układ dwóch komórek: wyjściowej i docelowej. Określa sumę komórek z tego dubletu, w których istnieje biomasa. Może przyjmować jedną z trzech wartości, tj. 0, 1 lub 2. Z kolei n_w jest liczbą odniesioną do obecności wody w tym samym dublecie komórek. Również może przyjmować wartości ze zbioru $\{0, 1, 2\}$.

Według zależności (4.34), gdy kwant masy przemieszcza się w obrębie fazy ciekłej, wartość P_{dT_w} wynosi 0,25. Gdy przemieszcza się w obrębie biofilmu wynosi $0,25 \cdot \frac{D_{eT}}{D_{T_w}}$. Zatem zależność (4.33) jest szczególnym przypadkiem równania (4.34).

Dla związków chemicznych o dużej masie, np. dla fenolu, ich współczynniki dyfuzji są mniejsze, niż dla tlenu. W dobranym kroku czasowym Δt prawdopodobieństwo przemieszczenia się kwantu masy takiego substratu jest mniejsze, niż dla tlenu. Do opisu ruchu masy w wodzie przyjęto wyrażenie

$$P_{dAw} = 0,25 \cdot \frac{D_{Aw}}{D_{\Gamma w}} \quad (4.35)$$

Analogicznie jak to uczyniono powyżej dla przenoszenia tlenu, zależność określająca prawdopodobieństwo P_{dA} w całym symulowanym obszarze przedstawia się następująco:

$$P_{dA} = P_{dAw} \cdot \left(\frac{n_w}{2} + \frac{D_{eA}}{D_{Aw}} \frac{n_b}{2} \right) \quad (4.36)$$

Algorytm ruchów losowych w jednym kroku czasowym został przedstawiony poniżej. Wykonywany jest osobno na wszystkich tablicach sieci substratów. Omawiany algorytm wymaga utworzenia pewnej dwuwymiarowej tablicy pomocniczej, służącej do kontroli czy dana komórka sieci została już użyta, czy też nie. Przed wykonaniem elementów algorytmu wartości tej tablicy są zerowane, sam zaś algorytm, dla i -tego substratu, przedstawiono poniżej w postaci siedmiu punktów.

1. Odnowić rezerwuar substratu, tzn. poza obszarem biofilmu i warstwy granicznej ustalić wartości jego stężenia równą c_i^c .
2. Wybrać losowo komórkę z sieci substratu. Jeżeli stan komórki jest większy od zera, przejść do kroku 3. W przeciwnym wypadku przejść do kroku 6.
3. Jeżeli stan elementu tablicy pomocniczej o indeksach odpowiadających wybranej komórce sieci substratu wynosi 0, to wówczas wylosować liczbę rzeczywistą p z przedziału $[0, 1)$. W przeciwnym wypadku przejść do kroku 6.
4. Jeżeli $p < P_{diw}$, to kwant masy przemieszcza się do komórki położonej niżej.

Jeżeli $P_{diw} \leq p < 2 \cdot P_{diw}$, to kwant masy przemieszcza się do komórki położonej wyżej.

Jeżeli $2 \cdot P_{diw} \leq p < 3 \cdot P_{diw}$, to kwant masy przemieszcza się w lewo.

Jeżeli $3 \cdot P_{diw} \leq p < 4 \cdot P_{diw}$, to kwant masy przemieszcza się w prawo.

Jeżeli $p \geq 4 \cdot P_{diw}$, to kwant masy nie przemieszcza się. Wtedy przejść do kroku 5.

5. Wylosować nową wartość liczby rzeczywistej p z przedziału $[0, 1)$. Jeżeli

$p < \left(\frac{n_w}{2} + \frac{D_{ei} \cdot n_b}{D_{iw} \cdot 2} \right)$, to przejść do kroku 6. Jeżeli nie, to przejść do kroku 7.

6. Jeżeli $c_i(k_1, l_1) < c_i(k_0, l_0)$ to zamienić te wartości, pamiętając, że (k_0, l_0) oznaczają współrzędne komórki wyjściowej, natomiast (k_1, l_1) są współrzędnymi komórki docelowej. Zmienić stan elementu tablicy pomocniczej o indeksach odpowiadających komórce docelowej w sieci substratu na 1. Dzięki temu kwant masy znajdujący się w tej komórce nie będzie już w iteracji się przemieszczać.

7. Sprawdzić, czy zostały wykorzystane wszystkie komórki sieci znajdujące się w obszarze biofilmu lub warstwy granicznej. Jeżeli nie, to przejść to kroku 2. Jeżeli wszystkie komórki sieci we wspomnianych obszarach zostały wykorzystane, to zakończyć obliczenia.

Z własnych doświadczeń numerycznych wynika, że do uzyskania dokładnych wyników symulacji dyfuzji konieczne jest wybieranie komórek tablic substratów w sposób losowy.

Reguła 2 – zużywanie substratów w biofilmie

Poniższy opis dotyczy procesu aerobowego przebiegającego według kinetyki dwusubstratowej opisanej równaniami (3.38) i (3.39).

Wartość stężenia substratu w komórce o indeksach (k, l) jest wyznaczana jako średnia arytmetyczna stężeń w komórkach (k, l) każdej sieci tego substratu, zgodnie równaniami (4.37)

$$c_A^b(k, l) = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J c_A^{b,j}(k, l) \quad (4.37a)$$

$$c_T^b(k, l) = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J c_T^{b,j}(k, l) \quad (4.37b)$$

gdzie J jest liczbą sieci każdego ze substratów.

Korzystając z równania definiującego szybkość reakcji odniesioną do danego substratu A, mamy

$$r_A^b = -\frac{dc_A^b}{dt} \approx -\frac{\Delta c_A^b}{\Delta t} \quad (4.38)$$

Na podstawie powyższego równania można wyznaczyć wyrażenia określające przyrosty stężeń substratów w kroku czasowym równym Δt . Przedstawiono je poniżej.

$$\Delta c_A^b(k, l, t) = -\Delta t \cdot r_A^b [c_A^b(k, l, t), c_T^b(k, l, t), \rho_a(k, l, t)] \quad (4.39a)$$

$$\Delta c_T^b(k, l, t) = -\Delta t \cdot r_T^b [c_A^b(k, l, t), c_T^b(k, l, t), \rho_a(k, l, t)] \quad (4.39b)$$

Nowe wartości stanu komórek sieci substratów wynoszą:

$$c_A^{b,j}(k, l, t + \Delta t) = c_A^{b,j}(k, l, t) + \Delta c_A^b(k, l, t) \cdot \frac{J}{n_A(k, l, t)}, \quad (j = 1, 2, \dots, J) \quad (4.40a)$$

$$c_T^{b,j}(k, l, t + \Delta t) = c_T^{b,j}(k, l, t) + \Delta c_T^b(k, l, t) \cdot \frac{J}{n_T(k, l, t)}, \quad (j = 1, 2, \dots, J) \quad (4.40b)$$

gdzie: n_A, n_T oznacza sumaryczną liczbę komórek, których stan jest określany liczbą większą od zera w danym położeniu w sieciach substratu, natomiast $c_A^{b,j}$ i $c_T^{b,j}$ oznaczają stężenia substratów w j -tej sieci substratu.

Algorytm służący do obliczania szybkości zużywania substratów A i T w biofilmie przedstawiono poniżej. Zawiera się w trzech punktach.

1. Wyłosować komórkę z sieci biomasy. Jeżeli $\mu > 0$, to przejść do kroku 2. Jeżeli nie, to przejść do kroku 3.
2. Za pomocą równań (4.37) wyznaczyć stężenie substratu węglowego oraz tlenu w komórce o współrzędnych takich, jak współrzędne wylosowanej komórki sieci biomasy. W równaniach (4.39) $\rho_a = \mu$, ponieważ w pierwszym kroku algorytmu ustalono, że wszystkie mikroorganizmy w komórce są aktywne. Obliczyć Δc_A^b i Δc_T^b według (4.39). Wyznaczyć stężenia substratów w chwili $t + \Delta t$ (równania 4.40).
3. Sprawdzić, czy wszystkie komórki sieci zostały wykorzystane. Jeżeli nie, to przejść do kroku 1. Jeżeli wszystkie komórki sieci zostały wykorzystane, to zakończyć obliczenia.

Reguła 3 – Wzrost i obumieranie mikroorganizmów oraz zrywanie biofilmu

Krok czasowy, w którym dochodzi do użycia tej reguły jest dłuższy, niż dla dyfuzji i zużywania substratów. Jest to związane ze znacznie mniejszymi tzw. charakterystycznymi czasami wzrostu i obumierania mikroorganizmów oraz zrywania biofilmu w stosunku do czasu charakterystycznego reakcji enzymatycznych oraz dyfuzji [61].

Przyrost masy aktywnych mikroorganizmów w jednym kroku czasowym Δt_g wyznaczany jest z równania (4.41)

$$\Delta\rho_a(k, l, t) = \Delta t_g \cdot r_B^b [c_A^b(k, l, t), c_T^b(k, l, t), \rho_a(k, l, t)] \quad (4.41)$$

gdzie Δt_g jest długością kroku czasowego dla wzrostu mikroorganizmów.

Nowa wartość stanu komórki sieci biomasy wynosi zatem

$$\rho_a(k, l, t + \Delta t_g) = \rho_a(k, l, t) + \Delta\rho_a(k, l, t) \quad (4.42)$$

Prawdopodobieństwo zrywania biofilmu obliczono według zależności opublikowanej przez Chamblessa i Stewarta [140], a mianowicie

$$p_{det} = K_{det} \cdot \Delta t_g \cdot [x(k, l)]^2 \quad (4.43)$$

gdzie $x(k, l)$ jest odległością komórki siatki od podstawy biofilmu.

Prawdopodobieństwo obumierania biofilmu wyznaczone jest z zależności (4.44)

$$p_o = k_o \cdot \Delta t_g \cdot \frac{|\mu|}{\rho_b^{\max}} \quad (4.44)$$

W świetle powyższego, algorytm związany ze wzrostem i obumieraniem mikroorganizmów oraz zrywaniem biofilmu można ująć w ramy sześciu punktów, jak poniżej.

1. Wylosować komórkę z sieci biomasy. Jeżeli odległość komórki od podstawy biofilmu jest większa niż jego grubość, to przejść do kroku 5. Jeżeli $\mu > 0$, to przejść do kroku 2. Jeżeli nie jest spełniony żaden z warunków, to przejść do kroku 4.

2. Obliczyć $\Delta\rho_a$ z równania (4.41), po czym wyznaczyć nową wartość ρ_a z równania (4.42). Jeżeli $\rho_a > \rho_b^{\max}$, to wykonać algorytm *wzrostu biofilmu* [142]. Algorytm ten został przedstawiony w Uzupełnieniu C.
3. Wylosować liczbę rzeczywistą p z przedziału $[0, 1)$. Jeżeli $p < p_o$ (wzór (4.44)), to zmienić stan komórki sieci biomasy z μ na $-\mu$.
4. Wylosować liczbę rzeczywistą p z przedziału $[0, 1)$. Jeżeli $p < p_{det}$, to zmienić stan komórki sieci biomasy na 0.
5. Sprawdzić, czy wszystkie komórki sieci zostały wykorzystane. Jeżeli nie, to przejść do kroku 1. Jeżeli wszystkie komórki sieci zostały wykorzystane, to zakończyć obliczenia.
6. Wykonać algorytm *odrywania biofilmu*. Algorytm ma na celu symulację usunięcia tej części biofilmu, która straciła kontakt fizyczny z resztą biofilmu przytwierdzoną do podłoża (*sloughing*).

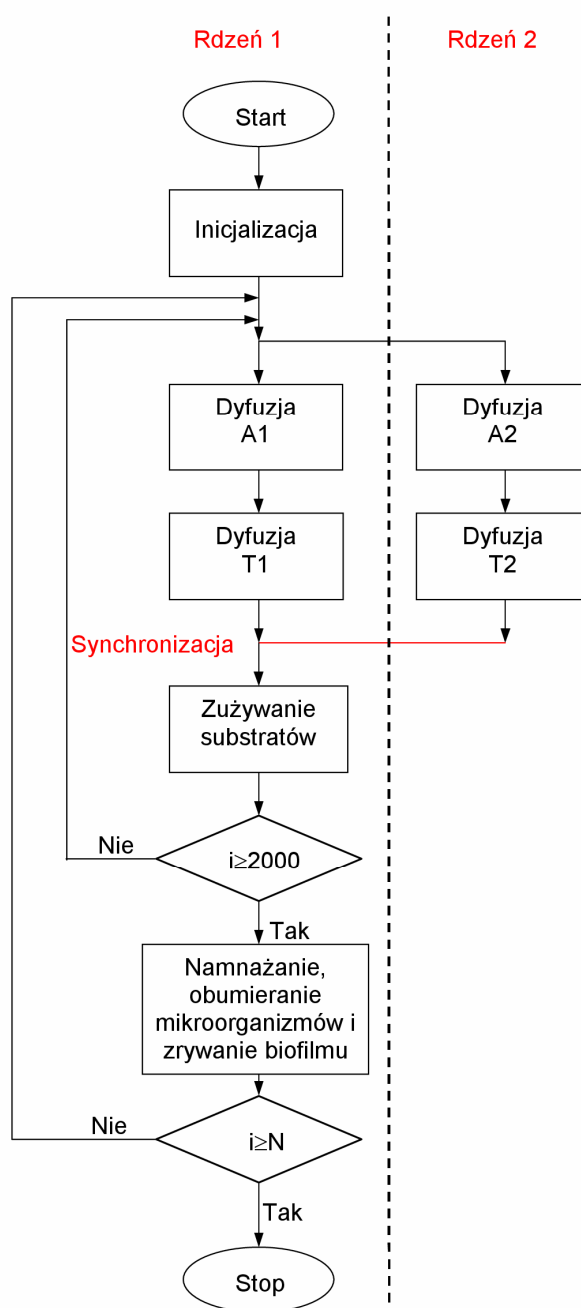
Omówione powyżej algorytmy cząstkowe zastosowano do symulacji procesu mikrobiologicznego w biofilmie oraz do jego wzrostu i morfologii. Sumaryczny algorytm symulacyjny można ująć w ramy pięciu punktów, jak poniżej.

1. Utworzenie sieci substratów oraz biomasy.
2. Przypisanie komórkom sieci wartości początkowych.
3. Naprzemienne użycie algorytmów *dyfuzji* oraz *zużywania substratów* dla dostatecznie dużej liczby iteracji; aż do uzyskania pseudostacjonarnego stanu profili stężeń substratów.
4. Wykonanie algorytmu *Wzrostu i obumierania mikroorganizmów oraz zrywania biofilmu*.
5. Sprawdzenie, czy wykonana została żądana liczba iteracji. Jeżeli nie, to przejść do kroku 3. Jeżeli tak, to zakończyć obliczenia.

Z przeprowadzonych doświadczeń numerycznych wynika, że wykonanie 2000 iteracji jest wystarczające do uzyskania stanu pseudostacjonarnego profili stężeń substratów.

Najbardziej czasochłonnym etapem obliczeń jest algorytm *dyfuzji*. Powodem jest generowanie liczb pseudolosowych dla każdej komórki znajdującej się w obszarze biofilmu lub warstwy granicznej. W celu zwiększenia szybkości obliczeń,

zaprojektowano algorytm równoległy. Do obliczeń wykorzystano komputer wyposażony w procesor dwurdzeniowy, jednakże program został przystosowany do uruchomienia na komputerze wyposażonym w większą liczbę rdzeni. Schemat blokowy algorytmu przedstawiono na rys. 4.14.



Rys. 4.14. Schemat blokowy głównego algorytmu
(i, n – bieżące liczby iteracji; N – zadana liczba iteracji)

Gdy wykorzystywano po dwie tablice dla substratu węglowego oraz tlenu, to każdy z rdzeni wykonywał algorytm dyfuzji dla dwóch tablic: jednej tablicy dla substratu węglowego oraz jednej dla tlenu. Po wykonaniu algorytmu *dyfuzji* następowała synchronizacja wątków. Brak synchronizacji wątków stwarza możliwość wystąpienia zjawiska hazardu. Wiąże się ono z nieuporządkowanym korzystaniem obydwu rdzeni procesora z tych samych komórek pamięci komputera. W efekcie prowadzi to do otrzymywania bezwartościowych wyników, których nie można zinterpretować. Do zrównoleglenia programu zastosowano interfejs programistyczny OpenMP dla języka C++. Równoległe części kodu umieszczono w blokach *sections*, należących do tego interfejsu.

Oprócz zaproponowanego sposobu obliczeń, przetestowano dyrektywę *parallel for* służącą do zrównoleglenia pętli, z biblioteki OpenMP. Powodowało to jednak zmniejszenie wydajności programu, prawdopodobnie w związku z dużym nakładem komunikacyjnym pomiędzy wątkami. Przetestowano ponadto inny podział obliczeń. Zgodnie z nim, algorytm dyfuzji substratu węglowego wykonywany był w obu tablicach przez jeden rdzeń, zaś dyfuzji tlenu w obu tablicach przez drugi rdzeń. Taki podział obliczeń powodował, że rdzeń wykonujący algorytm dyfuzji substratu węglowego był znacznie mniej obciążony, niż drugi rdzeń. Według autora przedłożonej rozprawy, można to interpretować zróżnicowanymi wartościami współczynników dyfuzji substratów. Mniejsza wartość współczynnika dyfuzji substratu węglowego, a zatem mniejsza wartość prawdopodobieństwa jego dyfuzji powoduje, że rzadziej niż dla tlenu, wykonywane są wszystkie instrukcje algorytmu dyfuzji. W węźle synchronizacji mniej obciążony rdzeń oczekuje, aż bardziej obciążony zakończy przewidziane obliczenia.

Przeprowadzono również inne modyfikacje, wprowadzone w celu zmniejszenia dużej czasochłonności obliczeń. Wyniki porównania szybkości działania programów dla różnych rozwiązań przedstawiono w tabelach 4.2, 4.3 oraz 4.4. Do generowania liczb pseudolosowych wybrano algorytm LCG, ponieważ cechuje się dobrą szybkością, zaś rozkład liczb pseudolosowych jest zbliżony do równomiernego [143].

Tabela 4.2. Porównanie szybkości generatorów liczb pseudolosowych bez optymalizacji wykonywanej przez kompilator

Generator liczb pseudolosowych	Znormalizowany czas wykonania programu
rand()	1,00
Boost mt11213b	2,52
Boost mt19937	2,54
Algorytm LCG	0,86

Tabela 4.3. Porównanie szybkości generatorów liczb pseudolosowych z optymalizacją -O3 wykonywaną przez kompilator

Generator liczb pseudolosowych	Znormalizowany czas wykonania programu
rand ()	1,00
Boost mt11213b	1,34
Boost mt19937	1,37
Algorytm LCG	0,81

Tabela 4.4. Wpływ obliczeń równoległych na efektywność programu

Sposób wykonania obliczeń	Znormalizowany czas wykonania programu
Sekwencyjnie	1,00
Równoległe (2 procesory)	0,83

W celu sprawdzenia poprawności algorytmów i implementacji programu, przeprowadzono porównanie wyników uzyskanych przy użyciu modelu opartego na teorii automatów komórkowych z wynikami uzyskanymi przy użyciu modelu ciągłego. Rozwiązywano w tym celu zagadnienie brzegowe (3.40), (3.41) dla stałej grubości biofilmu $L_b = 0,1$ mm, stosując algorytm przedstawiony w rozdz.3. Obliczenia przeprowadzono dla aerobowej biodegradacji fenolu. Przyjęto równania kinetyczne Sekera i współautorów [43]. Dla otrzymanych profili w warunkach stacjonarnych wyznaczano współczynnik efektywności biofilmu. Dla przyjętej grubości biofilmu, jego współczynnik efektywności jest dużo mniejszy od jedności. Aby porównać tak otrzymaną wartość współczynnika efektywności, przeprowadzono symulacje z

użyciem automatów komórkowych. Wykonano je również dla ustalonej, takiej samej grubości biofilmu. Stężenia obydwu substratów wyznaczone według algorytmów opartych na teorii automatów komórkowych uśredniano w wierszach siatki na każdej zadanej odległości od podstawy biofilmu. W ten sposób otrzymywano jednowymiarowe rozkłady stężeń. Następnie wyznaczono współczynnik efektywności biofilmu (wzór (4.17)) i porównano go z wartością uzyskaną z rozwiązania modelu ciągłego. W tabeli 4.5 przedstawiono porównanie wyników symulacji przeprowadzonych z użyciem różnej liczby siatek substratów J .

Tabela 4.5. Porównanie wartości współczynnika efektywności biofilmu dla stanu stacjonarnego obliczonego według modelu ciągłego i modelu wykorzystującego teorię automatów komórkowych

J	$\zeta_{model\ ciągły}$	$\zeta_{autom.kom.}$	Różnica względna [%]
1	0,046567	0,028825	38,1
2	0,046567	0,043885	5,76
4	0,046567	0.046153	0,89

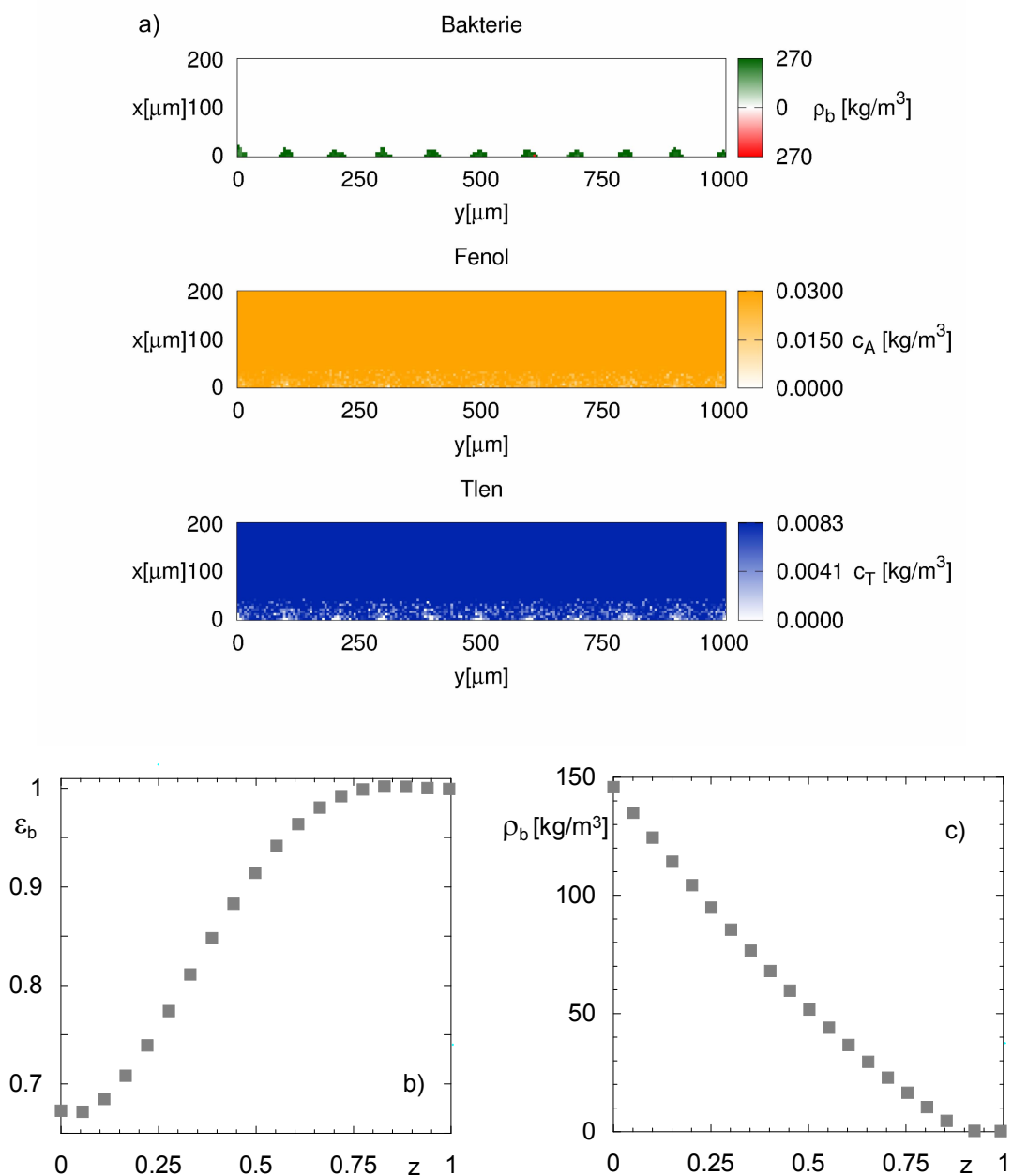
Poniżej zilustrowano zastosowanie metody automatów komórkowych do określenia zmian rozkładów porowatości i gęstości biofilmu przez symulację jego dynamiki. Pokazano jak zmieniają się te dwie wielkości w miarę wzrostu wieku biofilmu. Wymagane do symulacji grubości warstw granicznych dla poszczególnych substratów obliczono z zależności (4.45)

$$L_{ci} = \frac{k_{si}}{D_i}, \quad (i = A, T) \quad (4.45)$$

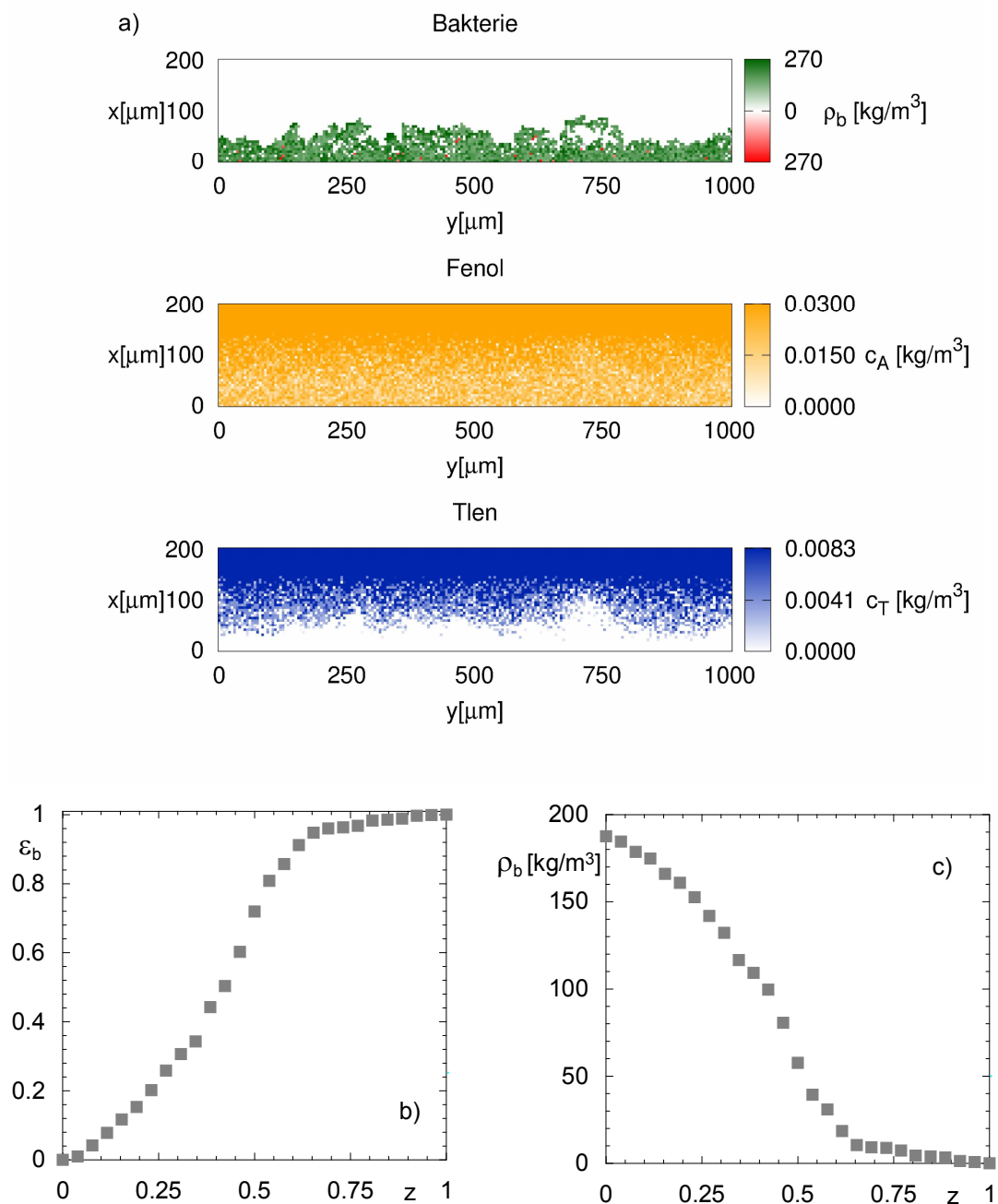
Obliczenia przeprowadzono dla wybranych wartości stężeń substratów, wynoszących $c_A^c = 3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, $c_T^c = 8,29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Na rys. 4.15 i 4.16 przedstawiono wyniki takich symulacji. Zamieszczono dwuwymiarowe rozkłady gęstości biofilmu oraz rozkłady stężeń obydwu substratów. Otrzymano je po upływie odpowiednio 20 godzin (rys.4.15a) i 150 godzin (rys.4.16a) trwania procesu. Na podstawie tych wyników obliczono rozkłady porowatości i gęstości biofilmu jako funkcje bezwymiarowej współrzędnej biofilmu. Zilustrowano je

odpowiednio na rys. 4.15b, 4.15c i 4.16b, 4.16c. Widać, że wykresy funkcji $\varepsilon_b(z)$ i $\rho_b(z)$ zmieniają swój kształt w miarę starzenia się biofilmu. W świetle tych wyników, zdaniem autora niniejszej rozprawy, rozkłady porowatości biofilmu przedstawione na rys.4.9 dotyczą raczej „młodych” biofilmów.



Rys. 4.15. Dwuwymiarowe rozkłady gęstości biofilmu oraz stężenia fenolu i tlenu oraz jednowymiarowe rozkłady porowatości i gęstości biofilmu ($t = 20$ h)



Rys. 4.16. Dwuwymiarowe rozkłady gęstości biofilmu oraz stężenia fenolu i tlenu oraz jednowymiarowe rozkłady porowatości i gęstości biofilmu ($t = 150$ h)

4.5.3. Wpływ rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie na stacjonarne właściwości bioreaktora

Sposobem uwzględnienia niejednorodnej struktury biofilmu w modelach ciągłych jest wprowadzenie funkcji rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie,

tzn. $\rho_b(z)$ oraz $D_{ei}(z)$. Uwzględnienie rozkładów tych wielkości powoduje, że równania (3.40), (3.41) ulegną zmianie do postaci

$$\frac{d^2\eta}{dz^2} + \frac{1}{D_{eA}(z)} \frac{dD_{eA}}{dz} \cdot \frac{d\eta}{dz} - \Phi_A^2 \frac{r_A^b(\eta, \delta, z)}{r_A^c} = 0 \quad (4.47a)$$

$$\frac{d^2\delta}{dz^2} + \frac{1}{D_{eT}(z)} \frac{dD_{eT}}{dz} \cdot \frac{d\delta}{dz} - \Phi_T^2 \frac{r_T^b(\eta, \delta, z)}{r_T^c} = 0 \quad (4.47b)$$

$$\frac{d\eta(0)}{dz} = 0 \quad (4.48a)$$

$$\frac{d\delta(0)}{dz} = 0 \quad (4.48b)$$

$$\frac{d\eta(1)}{dz} = \text{Bi}_A (1 - \eta(1)) \quad (4.48c)$$

$$\frac{d\delta(1)}{dz} = \text{Bi}_T (1 - \delta(1)) \quad (4.48d)$$

gdzie: $\Phi_A^2 = \frac{L_b^2}{D_{eA}(z)c_A^c} \cdot r_A^c$, $\Phi_T^2 = \frac{L_b^2}{D_{eT}(z)c_A^c} \cdot r_T^c$, $\text{Bi}_A = \frac{k_{sA}L_b}{D_{eA}(1)}$, $\text{Bi}_T = \frac{k_{sT}L_b}{D_{eT}(1)}$

Postać funkcji rozkładów $\rho_b(z)$ oraz $D_{ei}(z)$ wywodzi się z funkcji empirycznych otrzymanych metodami bezpośrednimi lub pośrednimi, jak to omówiono w poprzednim punkcie rozprawy.

Uwzględnienie rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie ma dwie konsekwencje:

a) zmienia postać równań różniczkowych (3.40) na (4.47) - pojawia się pochodna pierwszego rzędu,

b) definicje modułów Thielego i liczb Biota ulegają modyfikacji, zaś równania (4.47) są równaniami o zmiennych współczynnikach, zależnych od współrzędnej z .

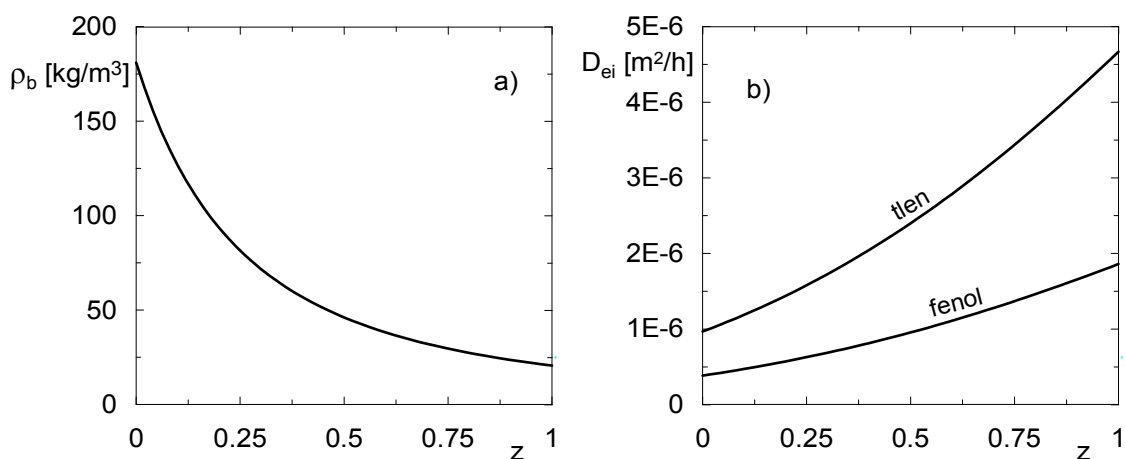
Do właściwości bioreaktora, które wymieniono w tytule punktu 4.5.3 należą gałęzie stanów stacjonarnych oraz profile zmiennych stanu w biofilmie, tj. $\eta(z)$ i $\delta(z)$ odpowiadające poszczególnym stanom. Obydwa te elementy omówiono poniżej. Aby tego dokonać przyjęto rozkłady gęstości w biofilmie $\rho_b(z)$ oraz efektywnych

współczynników dyfuzji D_{ei} , które omówiono w punkcie 4.5.1. Przyjęto, że średnie wartości tych wielkości w biofilmie są wyrażone wzorami odpowiednio (4.26) i (4.27). Wtedy, zgodnie z równaniem (4.25), rozkłady obydwu tych parametrów w biofilmie da się przedstawić wzorami

$$\rho_b(z) = \frac{a}{(a + bL_b z)^2} \quad (4.49)$$

$$D_{ei}(z) = D_{wi} \frac{1 + a(1 - bL_b z)}{[1 + a \exp(bL_b z)]^2} \cdot \exp(bL_b z) \quad (4.50)$$

Na rys. 4.17 przedstawiono rozkłady gęstości biofilmu i współczynników dyfuzji substratów dla procesu biodegradacji fenolu w obecności bakterii *Pseudomonas putida*. Rozkłady te otrzymano według omówionego powyżej rozumowania i wielkości średnich przedstawionych na rys. 4.10b i 4.11b. Rozkłady gęstości i porowatości w biofilmie, dla tego samego procesu aerobowego, otrzymano również w punkcie 4.5.2, używając do tego celu algorytmów opartych na teorii automatów komórkowych.

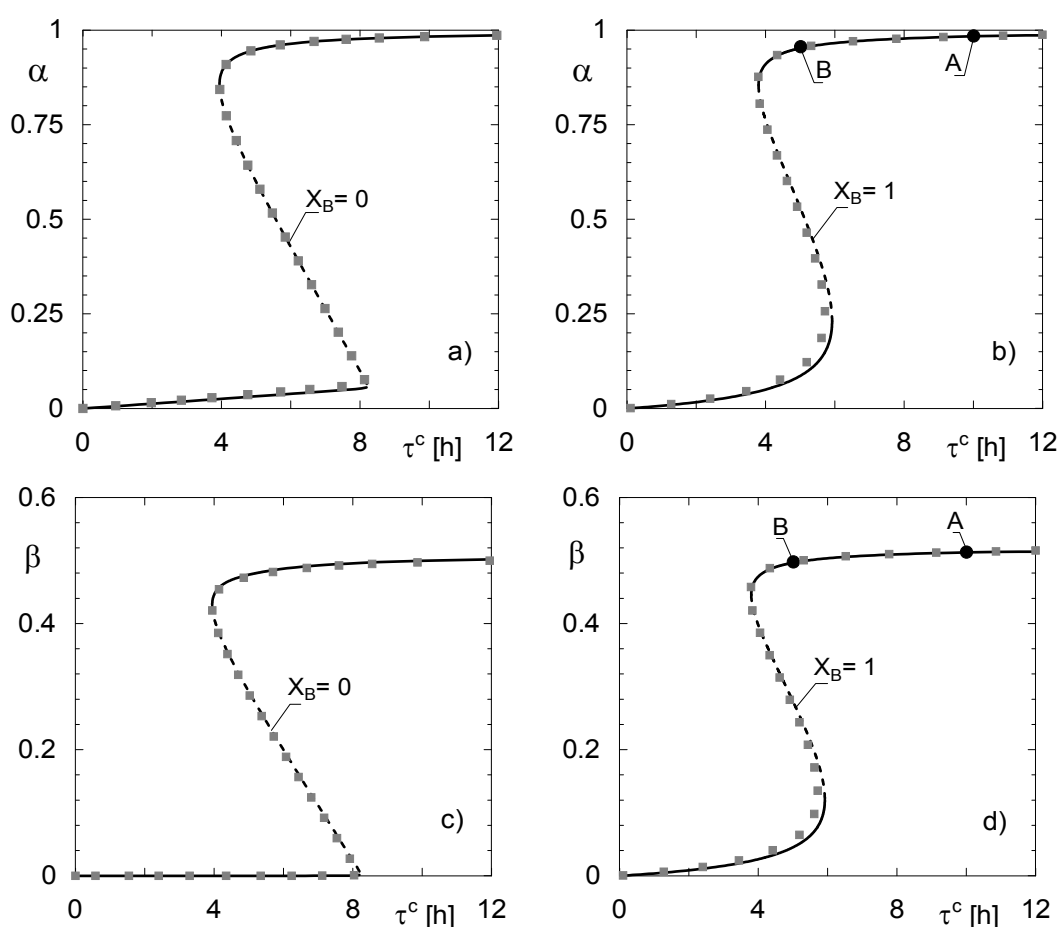


Rys. 4.17. Rozkłady gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie *Pseudomonas putida* otrzymane na podstawie równań (4.49), (4.50)

Porównując rozkłady gęstości $\rho_b(z)$ pochodzenia empirycznego (rys. 4.17a), z rozkładami otrzymanymi na drodze teoretycznej (rys. 4.15, rys. 4.16) obserwuje się podobieństwo jakościowe, a nawet ilościowe. Wydaje się zatem, że przy braku danych

doświadczalnych, można modelować wzrost biofilmu za pomocą automatów komórkowych. Otrzymane w ten sposób wyniki teoretycznego rozkładu porowatości, a więc i gęstości biofilmu można następnie aproksymować za pomocą funkcji ciągłych i zastosować je w modelu biofilmu (4.47), (4.48).

Funkcje rozkładów $\rho_b(z)$ oraz $D_{ei}(z)$ i ich pochodne zostały wprowadzone do równań różniczkowych opisujących proces w biofilmie, tj. do (4.47), (4.48). W pierwszej kolejności użyto równań (4.49) i (4.50). Po zastosowaniu algorytmu kontynuacyjnego wyznaczono gałęzie stanów stacjonarnych bioreaktora zbiornikowego i przedstawiono je na rys.4.18.



Rys. 4.18. Porównanie gałęzi stanów stacjonarnych przepływowego bioreaktora zbiornikowego z biofilmem z uwzględnieniem rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji (linie ciągłe i przerywane) i dla średnich całkowitych tych wielkości (szare kwadraty)

$$(c_{Af} = 0,3 \text{ kg/m}^3; a_s = 5 \text{ m}^{-1}; L_b = 10^{-4} \text{ m})$$

W charakterze przykładu procesowego wybrano aerobową biodegradację fenolu. Dla porównania, dokonano analogicznych obliczeń, przyjmując średnie całkowite z rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie. Wyniki tych obliczeń pokazano na rys.4.18 za pomocą symboli szarych kwadratów. Gałęzie stanów stacjonarnych wyznaczono dla dwóch granicznych wartości parametru X_B , podobnie jak w poprzednich punktach tego rozdziału. Pozostałe podstawowe warunki, dla których wykonano symulacje cyfrowe zamieszczono w podpisie do rys. 4.18.

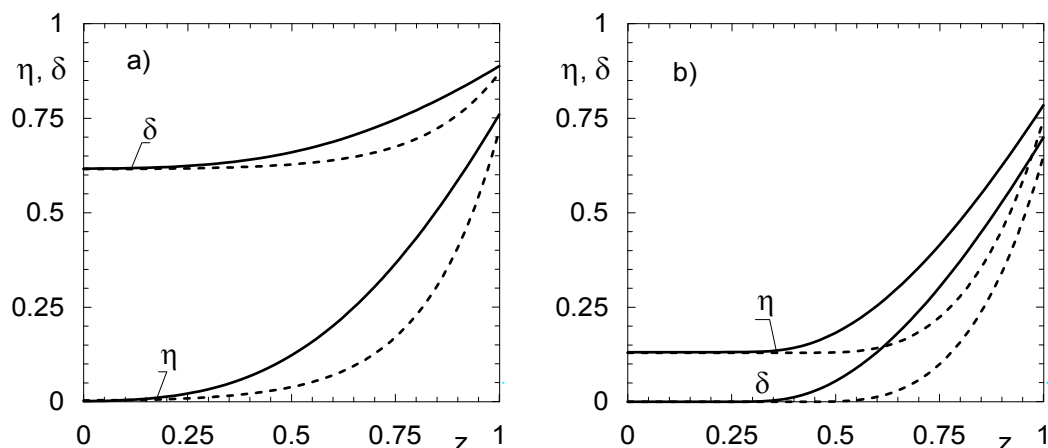
Wyniki zamieszczone na rys.4.18 otrzymano dla stałej wartości grubości biofilmu L_b . W ten sposób jedynymi parametrami modelu podlegającymi ocenie były rozkłady $\rho_b(z)$ i $D_{ei}(z)$ w biofilmie. Przyjęto stosunkowo dużą wartość grubości biofilmu, większą od głębokości penetracji dyfuzyjnej.

W badaniach, które są obecnie prowadzone w różnych ośrodkach na świecie, przykładą się wielką wagę do morfologii biofilmów i związanych z tym rozkładów ich porowatości, gęstości i współczynników dyfuzji. W tym świetle, wyniki zilustrowane na rys.4.18 mogą być zaskoczeniem. Świadczą bowiem o niewielkim wpływie niejednorodności biofilmu na charakterystykę stacjonarną bioreaktora. Zdaniem autora niniejszej rozprawy, takiego porównania nie dokonano, jak dotychczas, w dostępnej literaturze.

Może powstać pytanie, czy uwzględnianie rozkładów w biofilmie ma znaczenie technologiczne? Aby na nie odpowiedzieć, obliczono profile stężeń reagentów w biofilmie według dwóch modeli, tj. uwzględniających rozkłady $\rho_b(z)$, $D_{ei}(z)$ oraz z przyjęciem średnich całkowitych tych rozkładów. Obliczenia wykonano dla dwóch wartości średniego czasu przebywania cieczy w aparacie. Odpowiadają im punkty A i B na gałęziach stanów stacjonarnych zamieszczonych na rys.4.18b i 4.18d. Wyniki przedstawiono na rys.4.19.

Z rys.4.19 wynika, że w biofilmie o przyjętej grubości, co najmniej jeden ze substratów zawsze ulega wyczerpaniu. A zatem, jest spełniony warunek $L_b > L_a$. Linia ciągłą na rys. 4.19 wykreślono profile substratu węglowego $\eta(z)$ i tlenu $\delta(z)$ otrzymane według modelu uwzględniającego rozkłady $\rho_b(z)$, $D_{ei}(z)$. Linie przerywane odpowiadają profilom obliczonym według średnich całkowitych tych rozkładów. Z porównania profili stężeń substratów w biofilmie wynika, że uwzględnienie rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji ma wpływ na te profile tylko w zakresie głębokości

penetracji dyfuzyjnej. Blizsza analiza wskazuje, największe różnice w profilach stężeń reagentów obserwuje się około połowy odległości między powierzchnią biofilmu, a współrzędną odpowiadającą głębokości penetracji dyfuzyjnej.



Rys. 4.19. Profile bezwymiarowych stężeń substratu węglowego (fenolu) i tlenu w biofilmach dla dwóch różnych wartości średniego czasu przebywania cieczy w aparacie.

a) wg punktu A na rys.4.18 (obszar wyczerpania substratu węglowego);

b) wg punktu B na rys.4.18 (obszar wyczerpania tlenu)

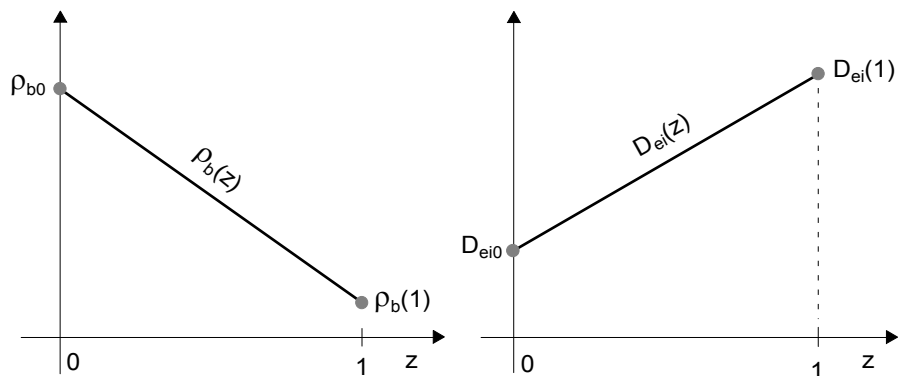
$$(c_{Af}=0,3 \text{ kg/m}^3; a_s=5 \text{ m}^{-1}; L_b=10^{-4} \text{ m})$$

Aby sprawdzić czułość parametryczną związaną z postacią funkcji $\rho_b(z)$, $D_{ei}(z)$, wybrano następnie granicznie proste rozkłady tych zmiennych. Przyjęto w tym celu liniowe zależności omawianych rozkładów, mianowicie

$$\frac{\rho_b(z)}{\rho_{b0}} = 1 + (a-1) \cdot z, \quad 0 \leq a = \frac{\rho_b(1)}{\rho_{b0}} < 1 \quad (4.51)$$

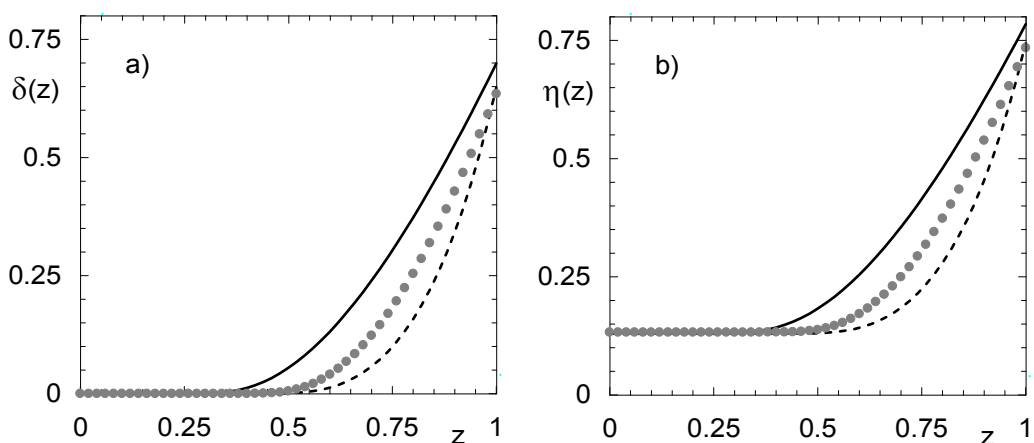
$$\frac{D_{ei}(z)}{D_{ei0}} = 1 + (b-1) \cdot z, \quad 1 < b = \frac{D_{ei}(1)}{D_{ei0}} \quad (4.52)$$

Oznaczenia wprowadzone we wzorach (4.51), (4.52) zilustrowano na rys.4.20. Czułość parametryczna z reguły dotyczy badania wpływu parametrów skalarnych. W tym przypadku są to nie skalary, lecz funkcje rozkładów $\rho_b(z)$, $D_{ei}(z)$. Liniowe postacie tych funkcji mają znaczenie praktyczne; można łatwo obliczyć pochodne współczynników dyfuzji, występujące w równaniach (4.47). Do obliczeń porównawczych przyjęto wartości ρ_{b0} , $\rho_b(1)$, D_{ei0} , $D_{ei}(1)$ według rys. 4.17.



Rys.4.20. Ilustracja liniowej aproksymacji rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie

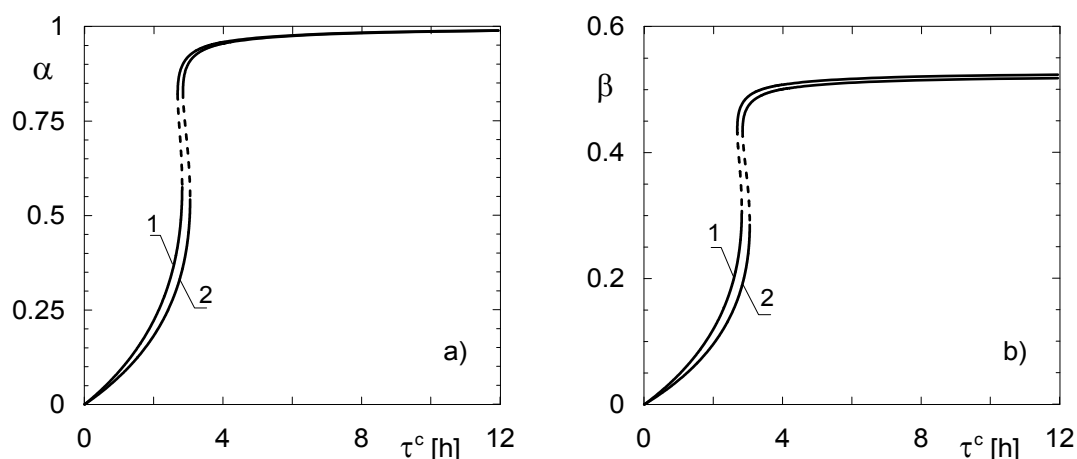
Graficzne porównanie tak otrzymanych profili stężeń przedstawiono na rys. 4. 21. Liniami ciągłymi wykreślono profile bezwymiarowych stężeń fenolu $\eta(z)$ i tlenu $\delta(z)$ otrzymane według modelu uwzględniającego rozkłady gęstości biofilmu i współczynników dyfuzji określone odpowiednio wzorami (4.49) i (4.50). Linie przerywane odpowiadają średnim całkowym tych rozkładów. Szarymi punktami zaznaczono profile stężeń reagentów otrzymane według liniowej aproksymacji rozkładów gęstości biofilmu i współczynników dyfuzji, tj. wg wzorów (4.51), (4.52). Z rys. 4.21 można wyciągnąć wniosek, iż aproksymacja liniowa rozkładów $\rho_b(z)$, $D_{ei}(z)$ jest lepszym przybliżeniem, niż średnie całkowite tych wielkości, co wydaje się wnioskiem logicznym. Ty mnie mniej, to, na ile liniowa aproksymacja rozkładów $\rho_b(z)$, $D_{ei}(z)$ jest do przyjęcia, zależy od celu przeprowadzanych obliczeń.



Rys.4.21. Porównanie profili bezwymiarowych stężeń substratów w biofilmie dla różnych funkcji rozkładu gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie (obszar wyczerpania tlenu)

$$(c_{Af} = 0,3 \text{ kg/m}^3; \tau^c = 5 \text{ h}; a_s = 5 \text{ m}^{-1}; L_b = 10^{-4} \text{ m}; X_B = 1)$$

Pomimo lokalnych różnic w profilach stężeń reagentów, stacjonarna charakterystyka bioreaktora jest na takie rozkłady mało czuła, czego dowodzą między innymi wykresy gałęzi stanów stacjonarnych z rys. 4.18, otrzymane przy granicznie różnych sposobach uwzględnienia rozkładów $\rho_b(z)$, $D_{ei}(z)$. Powodem takiego zjawiska może być stosunkowo niewielka wartość powierzchni właściwej bioreaktora zbiornikowego, dostępna do wzrostu biofilmu. Dlatego postanowiono przeprowadzić ocenę takiego wpływu dla bioreaktora o powierzchni właściwej 10-krotnie większej. Taka sytuacja może dotyczyć małych aparatów laboratoryjnych o wymiarach rzędu decymetra, lub bioreaktorów zaopatrzonych w dodatkową powierzchnię do wzrostu biomasy, jak na rys. 4.6b. Wyniki obliczeń kontynuacyjnych dla bioreaktora o powierzchni właściwej $a_s = 50 \text{ m}^{-1}$ przedstawiono na rys. 4.22.



Rys. 4.22. Porównanie gałęzi stanów stacjonarnych przepływowego bioreaktora zbiornikowego z biofilmem z uwzględnieniem rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji (linie nr 2) i dla średnich całkowitych tych wielkości (linie nr 1)

$$(c_{A_f} = 0,3 \text{ kg/m}^3; a_s = 50 \text{ m}^{-1}; L_b = 10^{-4} \text{ m}; X_B = 1)$$

Z wykresów zamieszczonych na rys. 4.22 wynika, że dopiero dla bioreaktorów charakteryzujących się znaczną powierzchnią właściwą ujawnia się wpływ rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji na stacjonarną charakterystykę danego procesu mikrobiologicznego. Dlatego można przypuszczać, iż omawiane tu rozkłady $\rho_b(z)$ i $D_{ei}(z)$ powinny być brane pod uwagę przy modelowaniu biofiltrów i bioreaktorów fluidyzacyjnych.

5. REAKTOR RUROWY Z BIOFILMEM NA ŚCIANACH

5.1. Bioreaktory rurowe w biotechnologii

Istnieją obiekty - w technice i biotechnologii - które z punktu widzenia inżynierii chemicznej i bioinżynierii, można zaliczyć do rurowych reaktorów mikrobiologicznych. Według Characklisa i Marshalla [103], do obiektów takich należą:

- a) bioreaktory kolumnowe barbotażowe i aparaty airlift,
- b) biofiltry,
- c) rurociąagowe sieci wodne i sanitarne,
- d) wymienniki ciepła.

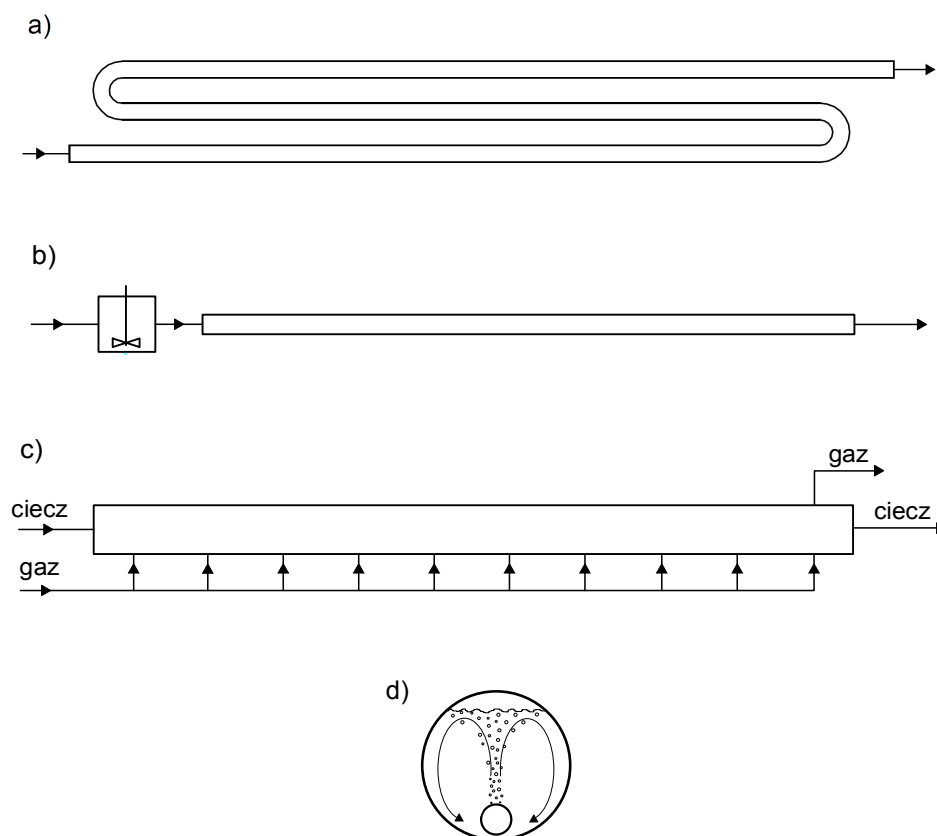
Cytowani autorzy - obok znanych reaktorów mikrobiologicznych - świadomie wymieniają inne obiekty, które w powszechnej opinii bioreaktorami nie są, a nawet nie powinny nimi być. Okazuje się bowiem, że w obiektach technicznych wymienionych w punktach c) i d) mogą powstawać biofilmy bakteryjne z wszystkimi tego konsekwencjami procesowymi i sanitarnymi.

Poza wymienionymi obiektami traktowanymi jako rurowe bioreaktory mikrobiologiczne, do aparatów takich należą:

- a) fotobioreaktory,
- b) bioreaktory kolumnowe barbotażowe i ociekowe,
- c) bioreaktory typu głębokiego szybu (*deep shaft fermenter, DSF*)
- d) bioreaktory rurowe, jako część składowa instalacji dwustopniowej zawierającej reaktor zbiornikowy służący do wstępnego wzrostu biomasy,
- e) kanały napowietrzające.

W bioinżynierii istnieje ponadto inne kryterium podziału bioreaktorów rurowych. Według tego kryterium, powodowanym względami konstrukcyjnymi i sposobem pracy, bioreaktory takie dzieli się na dwie duże grupy, a mianowicie [18]:

- a) poziome bioreaktory rurowe,
- b) pionowe bioreaktory rurowe.



Rys. 5.1. Rozwiązania konstrukcyjne poziomych bioreaktorów rurowych

- a) bioreaktor w postaci długiej rury (reprezentuje sieci wodne lub fotobioreaktory)
- b) bioreaktor rurowy w instalacji dwustopniowej
- c) sposób napowietrzania poziomego bioreaktora rurowego
- d) przekrój poprzeczny poziomego bioreaktora rurowego z wewnętrznym porowatym dystrybutorem powietrza

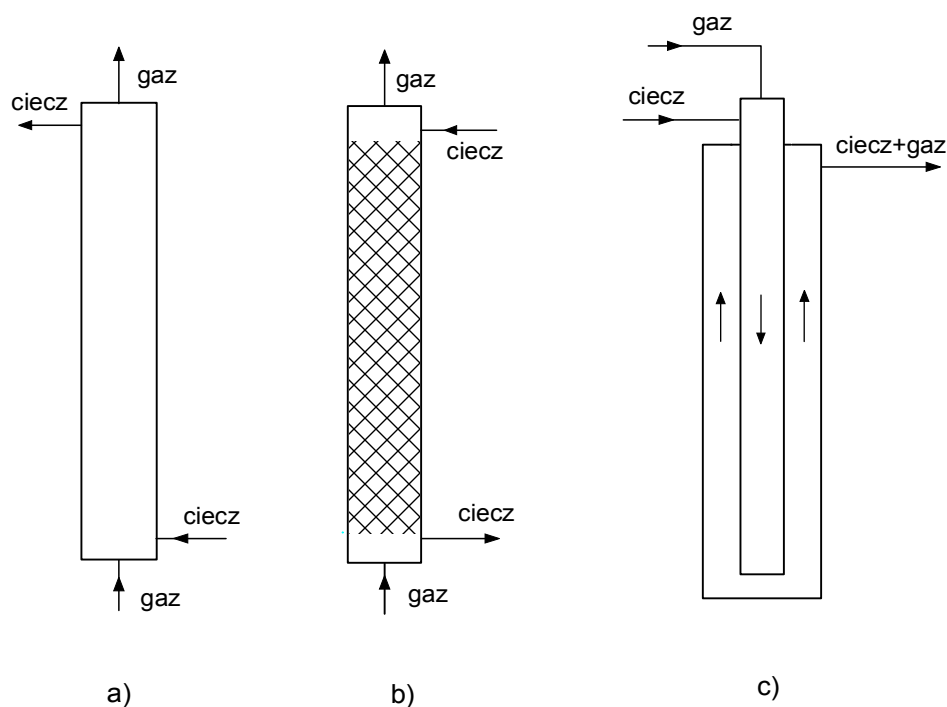
Santek i współautorzy [18, 144-148] wymieniają wiele zalet poziomych bioreaktorów rurowych w porównaniu z aparatami zbiornikowymi. Do zalet takich zaliczają:

- a) usunięcie problemów technicznych związanych z budową solidnych podpór pod duże bioreaktory zbiornikowe i z uszczelnianiem takich aparatów;
- b) mniejsze zapotrzebowanie energii i łatwiejszą organizację wymiany ciepła;
- c) bardziej jednorodne warunki mieszania w porównaniu z dużymi bioreaktorami zbiornikowymi, w których mogą pojawić się „martwe strefy”;
- d) możliwość osiągnięcia większego stopnia przemiany z tej samej objętości reaktora;

e) korzystniejsze warunki kinetyczne dla procesów charakteryzujących się inhibitującym wpływem substratów;

f) większy stosunek powierzchni bocznej aparatu do jego objętości w porównaniu z reaktorami zbiornikowymi, co jest cechą korzystną szczególnie w fotobioreaktorach, zapewnia bowiem lepszą ekspozycję na światło;

g) łatwiejsze powiększanie skali w porównaniu z bioreaktorami zbiornikowymi.



Rys. 5.2. Wybrane typy pionowych bioreaktorów rurowych

a) współprądowy kolumnowy bioreaktor barbotażowy

b) bioreaktor z wypełnieniem stacjonarnym służącym jako nośnik biofilmu

c) bioreaktor typu głębokiego szybu (DSF)

W literaturze można znaleźć wiele prac dotyczących zastosowania fotobioreaktorów rurowych. Reprezentatywnymi przykładami mogą służyć: publikacja Watanabe i Halla [149] dotycząca wiązania dwutlenku węgla, praca Syeda i Henshawa nad mikrobiologicznym usuwaniem siarkowodoru [150] oraz praca Borana i współautorów dotycząca produkcji wodoru [151].

Interesującym i być może przyszłościowym rozwiązaniem technologicznym wydaje się być fotobioreaktor z biofilmem opisany przez Gonzaleza i współautorów

[152]. Cytowani autorzy prowadzili równocześnie proces fotosyntezy oraz mikrobiologicznego utleniania jonu amonowego i związków węglowych. Obecne w fotobioreaktorze algi *Chlorella sorokiniana* wytwarzały w procesie fotosyntezy tlen niezbędny do aerobowego unieszkodliwiania toksycznych związków. Według autorów tej pracy, jest to oszczędny sposób napowietrzania urządzenia, a innymi zaletami są stabilna praca i wysokie stopnie przereagowania toksycznych substratów.

Układy dwustopniowe, zawierające bioreaktor zbiornikowy i rurowy, jak na rys. 5.1b zostały opisane w pracy Mosera [16] w zastosowaniu do fermentacji etanolowej z użyciem bakterii *Zymomonas mobilis* i do produkcji biopestycydów z zastosowaniem bakterii *Bacillus thuringiensis*. Układ bioreaktorów, jak na rys. 5.1b został również wykorzystany w badaniach doświadczalnych Changa i Alvarez-Cohen nad dwustopniowym procesem oczyszczania ścieków zawierających chlorowane rozpuszczalniki organiczne [153].

Bioreaktory poziome z napowietrzaniem wzdłużnym, jak na rys. 5.1c, można traktować jako obiekty o tłokowym przepływie fazy ciekłej. Napowietrzanie można realizować poprzez instalację równoodległych dysz (rys. 5.1c) lub poprzez wprowadzenie porowatego dystrybutora, w postaci rury, do wnętrza bioreaktora (rys. 5.1d). Prace eksperymentalne, których wyniki przytacza Moser [16] dowodzą, że liczba Pecleta fazy ciekłej w takich aparatach leży w granicach od 20 do 80. Według Chistii [92], tak duże liczby Pecleta w bioreaktorach usprawiedliwiają przyjęcie założenia o przepływie tłokowym.

Podobnie jak w przypadku bioreaktorów zbiorników, w bioreaktorach rurowych dochodzi do powstawania biofilmu na jego wewnętrznych ścianach. Zjawisko to, kontrolowane w bioreaktorach może mieć skutek pozytywny, zwiększając wydajność procesu mikrobiologicznego i przyczyniając się do poprawienia stabilności pracy obiektu. Sprawia również, że trudniej dochodzi do wymycia biomasy z bioreaktora, niż w przypadku, gdy biomasa obecna jest jedynie w postaci zawieszonyj [18]. Jednak w instalacjach wodnych i sanitarnych oraz w wymiennikach ciepła, narastanie biofilmów bakteryjnych jest zjawiskiem niepożądanym.

Podstawową cechą procesową wymienionych w tym punkcie bioreaktorów jest przestrzenny rozkład stężeń reagentów. Są to więc obiekty o zmiennych rozłożonych,

co znajduje odzwierciedlenie w typie równań będących ich modelami matematycznymi.

O konieczności podjęcia systematycznych badań teoretycznych nad modelowaniem i analizą właściwości bioreaktorów rurowych wspominają już w roku 1989 Characklis i Marshall [103] oraz Moser w publikacji z roku 1991 [16]. Od opublikowania tych prac minęło prawie ćwierć wieku. Analizując literaturę, można zaryzykować stwierdzenie, że w pracach takich nie odnotowano znaczących postępów. Co prawda, w cytowanym dziele Characklisa i Marshalla [103] zaproponowano model bioreaktora rurowego z biofilmem na jego wewnętrznych ścianach, lecz zawiera on wiele daleko idących uproszczeń, a mianowicie:

- a) jest modelem jednosubstratowym o ustalonej kinetyce Monoda,
- b) przyjmuje założenie, iż proces przebiega tylko w biofilmie,
- c) nie uwzględnia międzyfazowego przenoszenia biomasy,
- c) pominięto opory wnikania masy między biofilmem, a cieczą,
- d) model nie daje możliwości uwzględnienia rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie.

W przeglądowym artykule o bioreaktorach rurowych, Santek i współautorzy [18] przedstawiają pewne ilościowe wyniki teoretyczne dotyczące modelowania bioreaktorów rurowych z biofilmem, lecz z zastosowaniem jednosubstratowego modelu Topiwali-Hamera, a więc skrajnie prostego modelu biofilmu. Autorzy nazywają taki model pseudohomogenicznym. Wspominają, co prawda, o konieczności tworzenia i używania modeli heterogenicznych, jednak takich nie podają.

W zaawansowanych, nielicznych pracach teoretycznych nad właściwościami bioreaktorów rurowych, w tym również dotyczących wielokrotności stanów stacjonarnych nie uwzględniano dotychczas obecności biofilmów na wewnętrznych ścianach aparatów. Reprezentatywnym przykładem takiego ujęcia może być publikacja Drame i współautorów [154].

Biorąc pod uwagę przytoczoną powyżej analizę, i stan badań nad właściwościami bioreaktorów rurowych, podjęto próbę utworzenia stosownego modelu matematycznego i opracowania algorytmu wyznaczania stanów stacjonarnych w takich obiektach.

Program badawczy, obejmuje następujące zagadnienia:

a) utworzenie heterogenicznego modelu bioreaktora rurowego dla procesów aerobowych przebiegających według kinetyki dwusubstratowej, z możliwością rozszerzenia na kinetyki wielosubstratowe;

b) zaproponowanie metody wyznaczania stanów stacjonarnych w bioreaktorach rurowych o tłokowym przepływie cieczy;

c) ocena ilościowa konsekwencji procesowych biofilmu w reaktorze rurowym.

Utworzony heterogeniczny model bioreaktora może - po ewentualnych modyfikacjach lub nawet uproszczeniach - służyć do opisu procesów w aparatach przedstawionych na rys. 5.1a, rys. 5.1b (część rurowa), rys. 5.1c oraz na rys. 5.2a.

5.2. Model bioreaktora

Zgodnie z programem badawczym naszkicowanym w poprzednim punkcie, utworzono model matematyczny bioreaktora o zmiennych rozłożonych, z biofilmem powstałym na jego wewnętrznych ścianach. Abstrahując od szczegółowej konstrukcji danego aparatu, do dalszej analizy utworzono model matematyczny bioreaktora z przyjęciem współprądowego tłokowego przepływu fazy ciekłej i gazowej. Bilanse masy substratu węglowego A i tlenu T oraz biomasy w fazie ciekłej tworzy się dla różniczkowej objętości reaktora, jak poniżej

$$S\varepsilon^c \frac{\partial c_A^c}{\partial t} dx = S\varepsilon^c u_c c_A^c - S\varepsilon^c u_c \left(c_A^c + \frac{\partial c_A^c}{\partial x} dx \right) - S\varepsilon^c \cdot r_A^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) - S\varepsilon^c \frac{4k_{sA}\zeta}{d_{rb}} (c_A^c - c_{As}) dx \quad (5.1a)$$

$$S\varepsilon^c \frac{\partial c_T^c}{\partial t} dx = S\varepsilon^c u_c c_T^c - S\varepsilon^c u_c \left(c_T^c + \frac{\partial c_T^c}{\partial x} dx \right) + Sak_{cT} \left(\frac{c_T^g}{K} - c_T^c \right) dx - S\varepsilon^c \cdot r_T^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) - S\varepsilon^c \frac{4k_{sT}\zeta}{d_{rb}} (c_T^c - c_{Ts}) dx \quad (5.1b)$$

$$S\varepsilon^c \frac{\partial c_B^c}{\partial t} dx = S\varepsilon^c u_c c_B^c - S\varepsilon^c u_c \left(c_B^c + \frac{\partial c_B^c}{\partial x} dx \right) + S\varepsilon^c r_B^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) + \frac{4S}{d_{rb}} \varepsilon^c \cdot r_{det} dx \quad (5.1c)$$

Bilans masy tlenu w fazie gazowej ujmuje równanie

$$S\varepsilon^g \frac{\partial c_T^g}{\partial t} dx = S\varepsilon^g u_g c_T^g - S\varepsilon^g u_g \left(c_T^g + \frac{\partial c_T^g}{\partial x} dx \right) - Sak_{cT} \left(\frac{c_T^g}{K} - c_T^c \right) dx \quad (5.1d)$$

Po wymnożeniu w równaniach (5.1) wyrażeń w nawiasach i po uproszczeniu wyrazów podobnych, otrzymuje się układ nieliniowych równań różniczkowych cząstkowych

$$\frac{\partial c_A^c}{\partial t} = -u_c \frac{\partial c_A^c}{\partial x} - r_A^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) - \frac{4k_{sA}\zeta}{d_{rb}} (c_A^c - c_{As}) \quad (5.2a)$$

$$\frac{\partial c_T^c}{\partial t} = -u_c \frac{\partial c_T^c}{\partial x} + \frac{ak_{cT}}{\varepsilon^c} \left(\frac{c_T^g}{K} - c_T^c \right) - r_T^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) - \frac{4k_{sT}\zeta}{d_{rb}} (c_T^c - c_{Ts}) \quad (5.2b)$$

$$\frac{\partial c_B^c}{\partial t} = -u_c \frac{\partial c_B^c}{\partial x} + r_B^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) - \frac{4}{d_{rb}} \cdot r_{det} \quad (5.2c)$$

$$\frac{\partial c_T^g}{\partial t} = -u_g \frac{\partial c_T^g}{\partial x} - \frac{ak_{cT}}{\varepsilon^g} \left(\frac{c_T^g}{K} - c_T^c \right) \quad (5.2d)$$

W stanie stacjonarnym pochodne względem czasu równają się zeru. W związku z tym równania (5.2) ulegną przekształceniu do postaci

$$\frac{dc_A^c}{dx} = -\frac{1}{u_c} \cdot r_A^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) - \frac{4k_{sA}\zeta}{u_c d_{rb}} (c_A^c - c_{As}) \quad (5.3a)$$

$$\frac{dc_T^c}{dx} = \frac{ak_{cT}}{\varepsilon^c u_c} \left(\frac{c_T^g}{K} - c_T^c \right) - \frac{1}{u_c} \cdot r_T^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) - \frac{4k_{sT}\zeta}{u_c d_{rb}} (c_T^c - c_{Ts}) \quad (5.3b)$$

$$\frac{dc_B^c}{dx} = \frac{1}{u_c} \cdot r_B^c(c_A^c, c_B^c, c_T^c) + \frac{4}{u_c d_{rb}} \cdot r_{det} \quad (5.3c)$$

$$\frac{dc_T^g}{dx} = -\frac{ak_{cT}}{\varepsilon^g u_g} \left(\frac{c_T^g}{K} - c_T^c \right) \quad (5.3d)$$

Do dalszej analizy wprowadzono zmienne bezwymiarowe α , β i γ zdefiniowane w rozdziale 3 wyrażeniami (3.65), ponadto bezwymiarowe stężenie tlenu w fazie gazowej \mathcal{G} i bezwymiarową współrzędną długości bioreaktora Z zdefiniowane jako

$$\mathcal{G} = \frac{c_{\text{T}}^{\text{g}}}{c_{\text{Tf}}^{\text{g}}}, \quad Z = \frac{x}{L_r} \quad (5.4)$$

natomiast $c_{\text{Tf}}^{\text{g}} = \frac{M_{\text{T}} p y_{\text{Tf}}}{RT}$, zaś $d_{rb} = d_r - 2L_b$.

Po wprowadzeniu zmiennych bezwymiarowych do równań (5.3), dostanie się ostatecznie

$$\frac{d\alpha}{dZ} = \tau^c \cdot r_{\text{A}}^c(\alpha, \beta, \gamma) + \frac{4\tau^c k_{\text{sA}} \zeta}{d_{rb}} (1 - \alpha)(1 - \eta(1)) \quad (5.5a)$$

$$\frac{d\beta}{dZ} = \tau^c \cdot r_{\text{B}}^c(\alpha, \beta, \gamma) + \frac{4\tau^c}{d_{rb}} \cdot \frac{r_{\text{det}}}{c_{\text{Af}}} \quad (5.5b)$$

$$\frac{d\gamma}{dZ} = \tau^c \frac{ak_{\text{cT}}}{\varepsilon^c} \left(\frac{m\mathcal{G}}{K} - \gamma \right) - \tau^c \cdot r_{\text{T}}^c(\alpha, \beta, \gamma) - \frac{4\tau^c k_{\text{sT}} \zeta}{d_{rb}} \gamma (1 - \delta(1)) \quad (5.5c)$$

$$\frac{d\mathcal{G}}{dZ} = -\tau_0^{\text{g}} \cdot ak_{\text{cT}} \left(\frac{\mathcal{G}}{K} - \frac{\gamma}{m} \right) \quad (5.5d)$$

gdzie $m = \frac{c_{\text{Tf}}^{\text{g}}}{c_{\text{Af}}^c}$, $\tau^c = \frac{L_r}{u_c}$, natomiast $\tau_0^{\text{g}} = \frac{L_r}{u_{0\text{g}}}$.

Z równaniami (5.5) związane są warunki początkowe:

$$\alpha(0) = 0 \quad (5.6a)$$

$$\beta(0) = 0 \quad (5.6b)$$

$$\gamma(0) = \gamma_f \quad (5.6c)$$

$$\mathcal{G}(0) = 1 \quad (5.6d)$$

Równanie różniczkowe (5.5d) ma rozwiązanie analityczne

$$\vartheta(Z) = \frac{K\gamma}{m} + \left(1 - \frac{K\gamma}{m}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\tau_0^g a k_{eT}}{K} Z\right) \quad (5.7)$$

W ten sposób, do rozwiązywania numerycznego rozkładów zmiennych stanu w fazie ciekłej pozostaje trzy równania różniczkowe (5.5a)-(5.5c).

Wyprowadzone tu równania dla bioreaktora współprądowego można również zastosować do opisu pracy poziomych bioreaktorów rurowych napowietrzanych na całej swojej długości, jak to przedstawiono na rys. 5.1. Okazuje się, że równania opisujące fazę ciekłą zachowują niezmienną postać. Omówieniu wymaga jedynie równanie bilansu fazy gazowej (5.1d) i konsekwentnie (5.5d). Wstępne obliczenia dowodzą, że bezwymiarowe stężenie tlenu w fazie gazowej przy przepływie przez tak niską warstwę cieczy zmienia się co najwyżej w granicach $0,998 < \vartheta < 1,0$. Można więc pominąć ubytek stężenia tlenu w powietrzu barbotującym przez ciecz i przyjąć z zadowalającą dokładnością $\vartheta = 1,0$ na całej długości bioreaktora. W ten sposób otrzymano model, słuszny dla poziomych bioreaktorów rurowych stosowanych w procesach aerobowych. Jediną różnicą w modelowaniu jest sposób obliczania współczynnika wnikania masy tlenu z gazu do cieczy, odpowiedni do warunków konstrukcyjnych i hydrodynamicznych aparatu.

Druga grupa równań modelu wywodzi się z bilansów masy w strefie biofilmu. Przy tworzeniu tych równań utrzymano te same założenia, które przyjęto przy tworzeniu modelu biofilmu płaskiego, wyrażonego równaniami (3.72). Dostaniemy zatem

$$2\pi r \frac{\partial c_A^b}{\partial t} dr dx = -2\pi r D_{eA} \frac{\partial c_A^b}{\partial r} dx + 2\pi(r + dr) D_{eA} \left(\frac{\partial c_A^b}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial c_A^b}{\partial r} dr \right) dx -$$

$$-2\pi r \cdot r_A^b(c_A^b, c_T^b) dr dx \quad (5.8a)$$

$$2\pi r \frac{\partial c_T^b}{\partial t} dr dx = -2\pi r D_{eT} \frac{\partial c_T^b}{\partial r} dx + 2\pi(r + dr) D_{eT} \left(\frac{\partial c_T^b}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial c_T^b}{\partial r} dr \right) dx -$$

$$-2\pi r \cdot r_T^b(c_A^b, c_T^b) dr dx \quad (5.8a)$$

Po wymnożeniu w równaniach (5.8) wyrażeń w nawiasach, po uproszczeniu wyrazów podobnych i po obustronnym podzieleniu obydwu równań przez $2\pi r dx$, dostanie się

$$r \frac{\partial c_A^b}{\partial t} = r D_{eA} \frac{\partial^2 c_A^b}{\partial r^2} + D_{eA} \frac{\partial c_A^b}{\partial r} + D_{eA} \frac{\partial^2 c_A^b}{\partial r^2} dr - r \cdot r_A^b(c_A^b, c_T^b) \quad (5.9a)$$

$$r \frac{\partial c_T^b}{\partial t} = r D_{eT} \frac{\partial^2 c_T^b}{\partial r^2} + D_{eT} \frac{\partial c_T^b}{\partial r} + D_{eT} \frac{\partial^2 c_T^b}{\partial r^2} dr - r \cdot r_T^b(c_A^b, c_T^b) \quad (5.9b)$$

Funkcje $c_A^b(r)$ i $c_T^b(r)$ są klasy C^2 na przedziale domkniętym $r \in [0, L_a]$. Zgodnie z twierdzeniem o ograniczoności funkcji ciągłych na zbiorach zwartych oznacza to, że pierwsza i druga pochodna stężeń substratów względem promienia biofilmu r są funkcjami ograniczonymi. A zatem wyrazy w równaniach (5.9) z różniczkami $dr \rightarrow 0$, dążą do zera. W świetle wspomnianego twierdzenia, równania (5.9) sprowadzają się do postaci

$$\frac{\partial c_A^b}{\partial t} = D_{eA} \left(\frac{\partial^2 c_A^b}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A^b}{\partial r} \right) - r_A^b(c_A^b, c_T^b) \quad (5.10a)$$

$$\frac{\partial c_T^b}{\partial t} = D_{eA} \left(\frac{\partial^2 c_T^b}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_T^b}{\partial r} \right) - r_T^b(c_A^b, c_T^b) \quad (5.10b)$$

Z równaniami różniczkowymi (5.10) związane są następujące warunki brzegowe:

$$c_A^b(r, 0) = c_{A0}^b(r), \quad r \in [0, L_b], \quad x \in [0, L_r] \quad (5.11a)$$

$$c_A^b(r, 0) = c_{A0}^b(r), \quad r \in [0, L_b], \quad x \in [0, L_r] \quad (5.11b)$$

$$\frac{\partial c_A^b(0, t)}{\partial r} = 0, \quad t \geq 0, \quad x \in [0, L_r] \quad (5.11c)$$

$$\frac{\partial c_T^b(0, t)}{\partial r} = 0, \quad t \geq 0, \quad x \in [0, L_r] \quad (5.11d)$$

$$D_{eA} \frac{\partial c_A^b(L_b, t)}{\partial r} = k_{sA} [c_A^c(x, t) - c_A^b(L_b)] , \quad t \geq 0, \quad x \in [0, L_r] \quad (5.11e)$$

$$D_{eT} \frac{\partial c_T^b(L_b, t)}{\partial r} = k_{sT} [c_T^c(x, t) - c_T^b(L_b)] , \quad t \geq 0, \quad x \in [0, L_r] \quad (5.11f)$$

Zapis funkcji $c_A^c(x, t)$ i $c_T^c(x, t)$ w warunkach brzegowych (5.11e) i (5.11f) informuje, że stężenia w cieczy są funkcją współrzędnej długości bioreaktora $x \in [0, L_r]$.

Celem niniejszego rozdziału jest opracowanie metody wyznaczania stanów stacjonarnych. Zatem do dalszej analizy będą stosowane równania opisujące stany ustalone, dla których pochodne zmiennych stanu względem czasu są równe zeru. Ponadto, podobnie jak dla równań opisujących fazę ciekłą, wprowadza się zmienne bezwymiarowe, tj.

$$\eta = \frac{c_A^b}{c_A^c}, \quad \delta = \frac{c_T^b}{c_T^c}, \quad z = \frac{R-r}{L_b} \in [0, 1], \quad \text{stad } r = R - L_b z$$

Wówczas równania (5.10) i warunki (5.11c)-(5.11f) ulegną przekształceniu do postaci

$$\frac{d^2 \eta}{dz^2} + \frac{L_b}{L_b z - R} \frac{d\eta}{dz} - \Phi_A^2 \frac{r_A^b(\eta, \delta)}{r_A^c} = 0 \quad (5.12a)$$

$$\frac{d^2 \delta}{dz^2} + \frac{L_b}{L_b z - R} \frac{d\delta}{dz} - \Phi_T^2 \frac{r_T^b(\eta, \delta)}{r_T^c} = 0 \quad (5.12b)$$

$$\frac{d\eta(0)}{dz} = 0 \quad (5.13a)$$

$$\frac{d\delta(0)}{dz} = 0 \quad (5.13b)$$

$$\frac{d\eta(1)}{dz} = \text{Bi}_A (1 - \eta(1)) \quad (5.13c)$$

$$\frac{d\delta(1)}{dz} = \text{Bi}_T (1 - \delta(1)) \quad (5.13d)$$

5.3. Metoda wyznaczania stanów stacjonarnych bioreaktora rurowego z biofilmem na ścianach

Stany stacjonarne bioreaktora rurowego z biofilmem powstałym na jego wewnętrznych ścianach opisywane są dwoma układami nieliniowych równań różniczkowych, tj. (5.5), (5.6) oraz (5.12), (5.13). Równania różniczkowe (5.5) z warunkami (5.6) stanowią nieliniowe zagadnienie początkowe. Natomiast równania różniczkowe (5.12) z warunkami (5.13) tworzą nieliniowe zagadnienie brzegowe. Wyznaczenie stanu stacjonarnego takiego obiektu jest zatem zagadnieniem złożonym z rachunkowego punktu widzenia, bowiem zawiera w sobie zanurzone algorytmy całkowania i rozwiązywania równań algebraicznych nieliniowych. Tym nie mniej, algorytm wyznaczenia stanu stacjonarnego bioreaktora rurowego o przepływie tłokowym z biofilmem na ścianach da się sprowadzić do kilku elementów składowych. Można go ująć następująco:

- przyjąć wartość bezwymiarowej współrzędnej Z w bioreaktorze oraz wartości $\alpha(Z)$, $\beta(Z)$, $\gamma(Z)$ i $\mathcal{G}(Z)$;
- rozwiązać zagadnienie brzegowe będące modelem biofilmu;
- mając wyznaczone wartości $\eta_s = \eta(1)$ i $\delta_s = \delta(1)$, wykonać kolejny krok całkowania względem Z i obliczyć wartości $\alpha(Z+\Delta Z)$, $\beta(Z+\Delta Z)$, $\gamma(Z+\Delta Z)$ i $\mathcal{G}(Z+\Delta Z)$.

Samo zagadnienie brzegowe opisujące stan stacjonarny w strefie biofilmu można rozwiązywać na kilka sposobów. Pierwszy z nich, to metoda wstrzeliwania, omówiona w poprzednim rozdziale. Alternatywnym sposobem jest zastosowanie kolokacji ortogonalnej, również uprzednio omówionej. Jednak dla biofilmu o geometrii cylindrycznej układ równań algebraicznych, będący efektem zastosowania kolokacji ortogonalnej do rozwiązania zagadnienia brzegowego (5.12), (5.13) ma nieco inną postać, niż dla biofilmu płaskiego, a mianowicie

$$\sum_{i=1}^{N+1} g_{ji} \eta_i + \frac{L_b}{L_b z_j - R} \cdot \sum_{i=1}^{N+1} b_{ji} \eta_i - \frac{\Phi_A^2}{r_A^c} \cdot r_A^b(\eta_j, \delta_j) = 0, \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (5.14a)$$

$$\text{Bi}_A (1 - \eta_{N+1}) - \sum_{i=1}^{N+1} b_{N+1,i} \eta_i = 0, \quad (j = N+1) \quad (5.14b)$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} g_{ji} \delta_i + \frac{L_b}{L_b z_j - R} \cdot \sum_{i=1}^{N+1} b_{ji} \delta_i - \frac{\Phi_T^2}{r_T^c} \cdot r_T^b(\eta_j, \delta_j) = 0, \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (5.14c)$$

$$\text{Bi}_T(1 - \delta_{N+1}) - \sum_{i=1}^{N+1} b_{N+1,i} \delta_i = 0, \quad (j = N+1) \quad (5.14d)$$

Z rozwiązania tego układu równań otrzymuje się: $\eta_j, \delta_j, (j = 1, 2, \dots, N+1)$, gdzie $\eta_{N+1} = \eta_s = \eta(1)$ oraz $\delta_{N+1} = \delta_s = \delta(1)$.

Do dalszej analizy ilościowej stacjonarnych właściwości bioreaktora rurowego z biofilmem wybrano metodę kolokacji ortogonalnej. Podobnie jak w poprzednim rozdziale, przetestowano dokładność algorytmów z różną liczbą wewnętrznych węzłów kolokacyjnych, od $N = 2$ do $N = 6$.

5.4. Konsekwencje procesowe obecności biofilmu w bioreaktorze rurowym

Z symulacji cyfrowych wynika, że nie jest możliwe prowadzenie procesu mikrobiologicznego w bioreaktorze rurowym o przepływie tłokowym, podobnie, jak nie jest możliwe uzyskanie niezerowego stopnia przemiany w takim reaktorze dla procesu autokatalitycznego, o ile nie zasila się go niewielką ilością produktu. W sterylnie zasilanym aparacie o przepływie tłokowym nastąpi bowiem wypłukanie mikroorganizmów, nawet dla dowolnie małych wartości średniego czasu przebywania cieczy. Mimo, iż jest to właściwość znana, można spotkać stosunkowo niedawno opublikowane prace, jak np. monografia Dunna i współautorów [118], w których zamieszczono model bioreaktora rurowego o przepływie tłokowym, bez jakichkolwiek dodatkowych komentarzy.

W mikrobiologicznym reaktorze rurowym o przepływie tłokowym, można uzyskać niezerowe stopnie przemiany substratów tylko w trzech przypadkach:

a) gdy jest to aparat wchodzący w skład instalacji złożonej z bioreaktora zbiornikowego, służącego do wstępnego wzrostu biomasy (rys. 5.1b), wówczas aparat rurowy służy do zwiększenia sumarycznego stopnia przemiany substratów,

b) gdy jest to aparat z recyrkulacją biomasy,

c) gdy na wewnętrznych ścianach takiego bioreaktora istnieje warstwa mikroorganizmów; w tym przypadku efektywne prowadzenie procesu zależy dodatkowo od średnicy aparatu.

Jeżeli nie jest spełniony żaden z wymienionych warunków, to wówczas w bioreaktorach rurowych można uzyskać niezerowe stany stacjonarne, a nawet wykazać ich wielokrotność pod warunkiem istnienia mechanizmów mieszających środowisko reakcji, np. dyspersja wzdłużna [154].

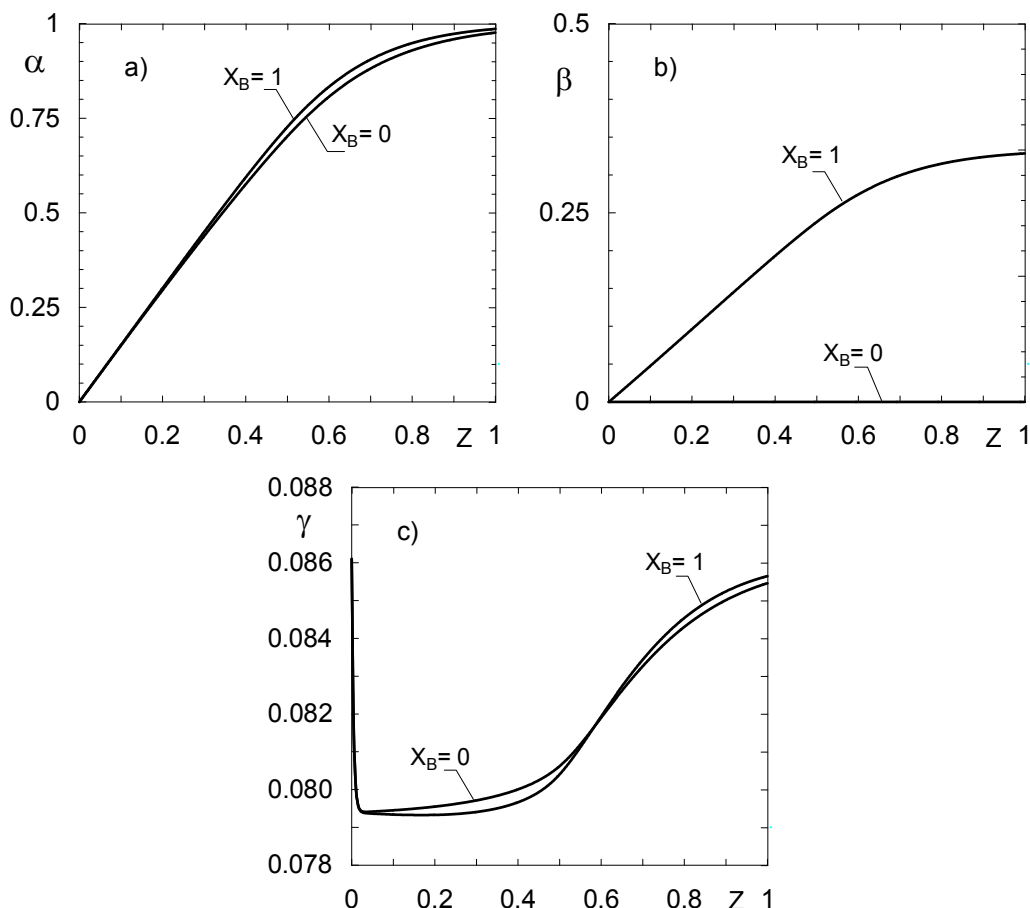
Poniżej przedstawiono wybrane, reprezentatywne wyniki właściwości stacjonarnych bioreaktora rurowego o przepływie tłokowym z biofilmem powstałym na jego wewnętrznych ścianach. Podobnie jak w poprzednich rozdziałach, do symulacji numerycznych wybrano konkretny proces mikrobiologiczny, tym razem biodegradację glukozy za pomocą bakterii *Pseudomonas aeruginosa*. Mikroorganizmy te są często stosowane w różnych badaniach laboratoryjnych i modelowych. Beyenal i współautorzy [101] opracowali dla tego procesu kinetykę dwusubstratową (Tabela 3.4). Dostępne są również empiryczne dane dotyczące grubości i gęstości biofilmu powstałego przy realizacji tego procesu [131]. Danych tych użyto w celu otrzymania wyników ilościowych.

Do wyznaczenia stanów stacjonarnych bioreaktora zastosowano metodę opisaną w poprzednim punkcie tego rozdziału. Z przeprowadzonych testów numerycznych wynika, że przyjęcie czterech wewnętrznych węzłów kolokacyjnych daje wyniki pokrywające się z tymi, które otrzymano z użyciem sześciu węzłów wewnętrznych.

Podstawową właściwością procesową bioreaktora rurowego są rozkłady stopnia przemiany i stężeń substratów w fazie ciekłej, które otrzymuje się dla danych warunków prowadzenia procesu. Charakterystykę taką dla analizowanego, przykładowego procesu biodegradacji glukozy, przedstawiono na rys. 5.3. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch skrajnych wartości parametru X_B określającego ilość aktywnej biomasy przeniesionej z biofilmu do cieczy.

Wyniki przedstawione na rys. 5.3 wskazują, że nawet dla bardzo małych czasów przebywania cieczy, w tym przypadku wynoszącym $\tau^c = 2$ h, możliwe jest uzyskanie wysokich stopni przemiany substratu węglowego. Jest to spowodowane niewielką średnicą aparatu, a co za tym idzie znaczną wewnętrzną powierzchnią właściwą

aparatu. Jak wiadomo, jest ona odwrotnie proporcjonalna do średnicy aparatu. Poziome bioreaktory rurowe (rys. 5.1c), będące przedmiotem badań Mosera [16], również miały średnice rzędu centymetrów.

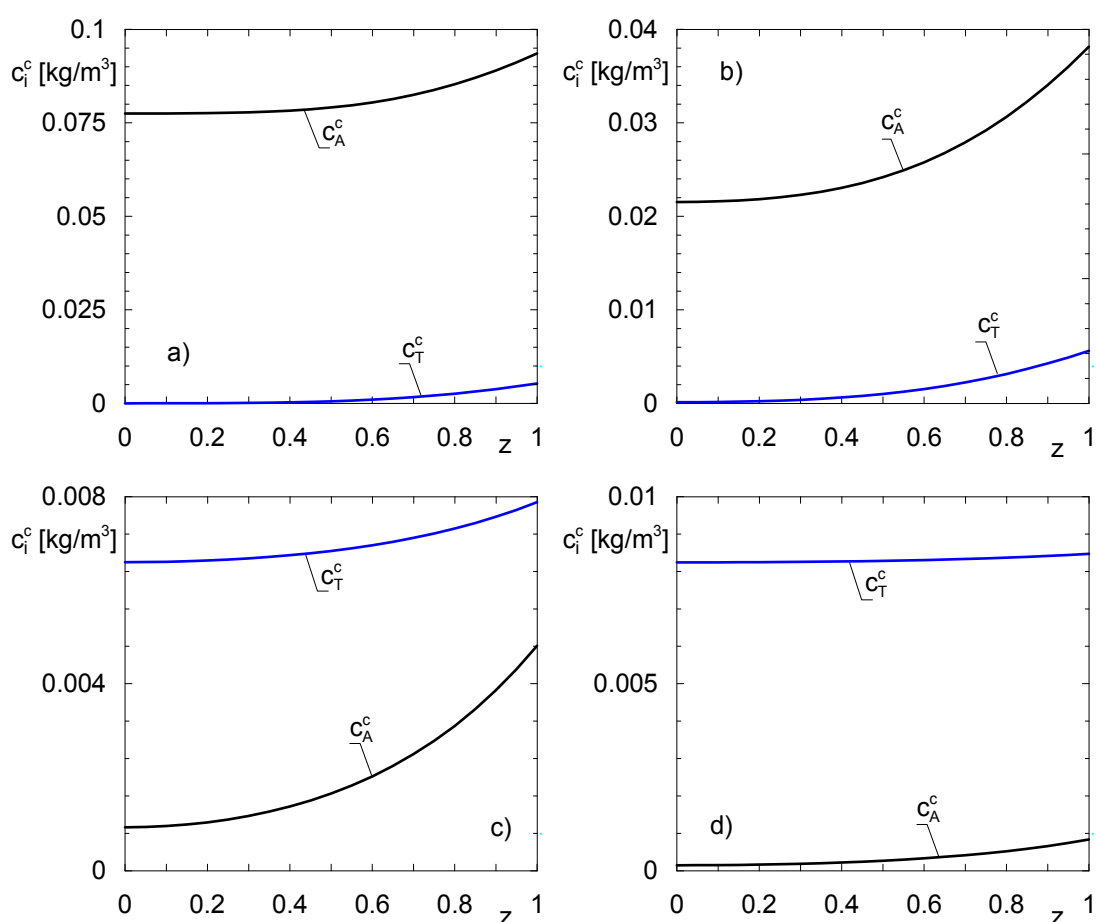


Rys. 5.3. Rozkłady stopnia przemiany substratu węglowego, bezwymiarowego stężenia biomasy i tlenu w cieczy w bioreaktorze rurowym z biofilmem na ścianach ($c_{Nf} = 0,1 \text{ kg/m}^3$; $\tau^c = 1,5 \text{ h}$; $d_r = 0,05 \text{ m}$; $a_s = 80 \text{ l/m}$)

Rozkłady stężeń w aparacie przedstawione na rys.5.3 otrzymano dla średniego czasu przebywania cieczy znacznie mniejszego, niż τ_{kryt} odpowiadające wymyciu biomasy. Dlatego dla $X_B = 0$, bezwymiarowe stężenie biomasy w cieczy wynosi $\beta = 0$ (rys. 5.3b). Okazuje się, że dla bioreaktorów o niewielkich średnicach, przenoszenie biomasy z biofilmu do cieczy nie wpływa znacząco na uzyskany stopień przemiany substratu węglowego. Wystarczy obecność aktywnych mikroorganizmów w biofilmie. Właściwość tę ilustruje rys. 5.3a.

Kolejną właściwością stacjonarną bioreaktora są rozkłady stężeń substratów w biofilmie. Decydują one bowiem o ogólnej szybkości procesu. Ponadto na ich podstawie można wnioskować o tym, który ze substratów jest składnikiem limitującym szybkość procesu. Znajomość profili stężeń w biofilmie może być również podstawą do racjonalnego doboru warunków napowietrzania bioreaktora.

Na rys. 5.4 zamieszczono profile stężeń substratu węglowego (glukozy) i tlenu w biofilmie w różnych miejscach reaktora, tj. dla $Z = 0,01$; $Z = 0,3$; $Z = 0,6$ i dla $Z = 0,8$.



Rys. 5.4. Rozkłady stężeń substratów w biofilmie dla wybranych współrzędnych bezwymiarowej długości bioreaktora Z ($c_{Af} = 0,1 \text{ kg/m}^3$; $\tau^c = 2 \text{ h}$; $d_r = 0,05 \text{ m}$; $X_B = 1$)
a) $Z = 0,01$; b) $Z = 0,3$; c) $Z = 0,6$; d) $Z = 0,8$

Podstawowy wniosek, jaki nasuwa się z analizy profili stężeń substratu węglowego i tlenu w biofilmie dotyczy inwersji tych profili. Na samym początku aparatu istnieje duże zapotrzebowanie na tlen, dlatego jego stężenie jest znacznie

mniejsze, niż substratu węglowego. W miarę przepływu cieczy wzdłuż bioreaktora następuje zużywanie substratu węglowego i on staje się czynnikiem ograniczającym szybkość procesu. Oznacza to, że dla pewnej wartości współrzędnej Z obserwuje się inwersję profili stężeń. Miejsce tej zamiany profili zależy od stężenia substratu węglowego. Opisane tu zjawisko zachodzi w aparacie, przy ustalonych, tych samych warunkach procesu, a więc nieco inaczej, niż w przypadku bioreaktora zbiornikowego, kiedy pojawiało się dla różnych wartości średniego czasu przebywania cieczy w aparacie (rys. 3.8).

Rozkłady stężeń substratów w biofilmie, przedstawione na rys. 5.4 dowodzą istnienia zewnętrznych oporów wnikania masy dla obydwu substratów. Ich stężenia w przy powierzchni biofilmu są bowiem znacznie mniejsze, niż w fazie ciekłej.

Wyniki badań własnych, które przedstawiono w poprzednich rozdziałach dowodzą silnego wpływu obecności biofilmu na wewnętrznych ścianach bioreaktorów zbiornikowych na ich właściwości stacjonarne. Co więcej, wykazano nawet wpływ rozmiarów bioreaktora.

O rozmiarach bioreaktorów rurowych decydują dwie wielkości, tj. ich długość i średnica. Ostatnia wielkość wpływa z kolei na wewnętrzną powierzchnię właściwą aparatu, która dla geometrii cylindrycznej wynosi

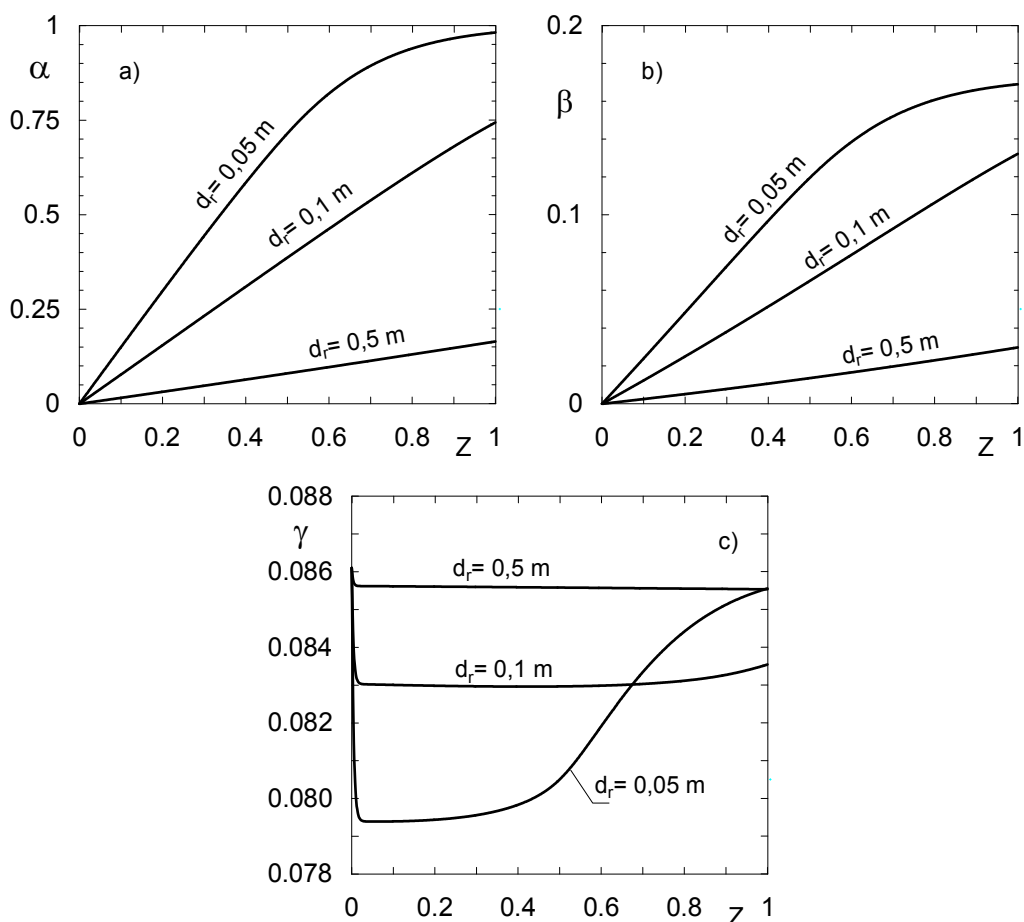
$$a_s = \zeta \frac{4}{d_{rb}} = \zeta \frac{4}{d_r - 2L_b} \quad (5.15)$$

Jeżeli byłby to bioreaktor z wypełnieniem stacjonarnym (rys. 5.2b), to wówczas główny udział wartości powierzchni właściwej bioreaktora pochodzi od zewnętrznej powierzchni wypełnienia i wzór (5.15) powinien zostać stosownie zmodyfikowany.

Na rys. 5.5 zilustrowano wyniki otrzymane dla procesu aerobowej degradacji glukozy w bioreaktorze rurowym o przepływie tłokowym bez wypełnienia. Obliczenia przeprowadzono dla trzech wybranych średnic aparatu.

Wyniki zamieszczone na rys. 5.5 potwierdzają tezę o wpływie geometrii bioreaktora na uzyskany stopień przemiany substratu węglowego. Co więcej, w aparatach o dostatecznie dużych średnicach w zasadzie nie można efektywnie takich procesów prowadzić. Według modeli nie uwzględniających obecności biofilmu na

wewnętrznych ścianach bioreaktora, stopnie przemiany substratu będą równe zero niezależnie od średnicy aparatu.



Rys. 5.5. Wpływ średnicy bioreaktora na rozkłady stopnia przemiany substratu węglowego, bezwymiarowego stężenia biomasy i tlenu w cieczy w bioreaktorze rurowym z biofilmem na ścianach ($c_{A^*} = 0,1 \text{ kg/m}^3$; $\tau^c = 1,5 \text{ h}$; $X_B = 0,5$)

Przedstawiony w tym rozdziale heterogeniczny model bioreaktora rurowego można łatwo modyfikować poprzez uwzględnienie rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie oraz poprzez wprowadzenie funkcji określającej zróżnicowaną grubość biofilmu wzdłuż długości aparatu. Model ma charakter ogólny również w tym sensie, iż można go używać do analizy procesów o różnych niestrukturalnych modelach kinetycznych. Wydaje się zatem, że poza względami poznawczymi, posiada również cechy użytkowe.

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

6.1. Podsumowanie wyników

W pracy dokonano analizy nieliniowych właściwości stacjonarnych procesów mikrobiologicznych przebiegających w bioreaktorach przepływowych z biofilmem na ich wewnętrznych ścianach. Wyniki takiej analizy są podstawą do wyciągnięcia wniosków dotyczących prowadzenia przepływowych procesów mikrobiologicznych w skali przemysłowej oraz laboratoryjnej.

Wzięto pod uwagę różne modele kinetyczne procesów mikrobiologicznych, różne modele biofilmu oraz dwa graniczne modele hydrodynamiczne, tj. całkowite wymieszanie i przepływ tłokowy. Strukturę strumienia odpowiadającą całkowitemu wymieszaniu wykorzystano do analizy właściwości przepływowego bioreaktora zbiornikowego. Ideę przepływu tłokowego użyto do badania właściwości reaktorów rurowych.

Dla bioreaktorów przepływowych charakteryzujących się całkowitym wymieszaniem rozwiązano następujące problemy badawcze:

- określono charakterystyki stacjonarne poprzez wyznaczenie gałęzi stanów ustalonych tych bioreaktorów dla kinetyki jednosubstratowej i dwusubstratowej,
- wyznaczono stabilność lokalną stanów stacjonarnych.

Dla bioreaktorów charakteryzujących się przepływem tłokowym określono ich charakterystyki stacjonarne poprzez wyznaczenie stanów ustalonych takich obiektów dla kinetyki dwusubstratowej.

W przedłożonej pracy postawiono cele, które posiadają zarówno charakter poznawczy jak i użytkowy. Podstawowym celem poznawczym było określenie wpływu obecności biofilmu na charakterystyki procesowe bioreaktorów. Wszystkie zadania cząstkowe i problemy badawcze, które rozwiązano w przedłożonej pracy były podporządkowane temu zagadnieniu.

Poniżej omówiono reprezentatywne wyniki o charakterze poznawczym. Wnioski o charakterze użytkowym, wynikające z właściwości stacjonarnych badanych bioreaktorów opisano w następnym punkcie.

Pierwszym zadaniem wykonanym w ramach programu badawczego było utworzenie modeli matematycznych analizowanych bioreaktorów i opracowanie efektywnych algorytmów wyznaczania ich stanów stacjonarnych. W przypadku bioreaktora zbiornikowego z biofilmem, stany stacjonarne są opisywane układem nieliniowych równań algebraicznych w połączeniu z układem nieliniowych równań różniczkowych stanowiących zagadnienie brzegowe. Model matematyczny bioreaktora rurowego to nieliniowe zagadnienie początkowe wraz z nieliniowym zagadnieniem brzegowym.

W rozdziale 3 przedstawiono model dynamiki wzrostu biofilmu dla kinetyki dwusubstratowej oraz dla kinetyki jednosubstratowej. Modelu tego użyto do zbadania niektórych właściwości stacjonarnych biofilmu. W związku z dużymi rozbieżnościami danych literaturowych dotyczących szybkości obumierania mikroorganizmów, postanowiono zbadać wpływ tej stałej na grubość biofilmu w warunkach ustalonych (rys.3.1) i na rozkłady zmiennych stanu w biofilmie (rys.3.2). Okazuje się, że nawet wbrew oczekiwaniom, że wpływ wartości tego parametru na rozkłady stężeń reagentów w biofilmie jest niewielki. Dopiero spadek udziału aktywnych komórek mikroorganizmów poniżej 20 % powoduje wyraźną zmianę położenia rozkładów stężeń w biofilmie. Drugim rozpatrzonym parametrem była stała szybkości zrywania k_{det} . Również w tym przypadku dane literaturowe zmieniają się w szerokich granicach. Uzyskane wyniki (rys. 3.1, rys.3.3) dowodzą, że obydwie wielkości, tj. zarówno stała obumierania k_o , jak i stała k_{det} , wykazują silny wpływ na całkowitą grubość biofilmu L_b .

Ważną i użyteczną, z rachunkowego punktu widzenia, ideą zaproponowaną w przedłożonej rozprawie, jest koncepcja wędrujących profili, którą zastosowano do modelowania biofilmu i wyznaczania w nim rozkładów stężeń reagentów. Jej ideę przedstawiono na rys. 3.5. Zgodnie z metodą wędrujących profili, nawet w warunkach dynamicznego przyrostu całkowitej grubości biofilmu L_b , głębokość penetracji dyfuzyjnej L_a może być stała. Według przyjętego modelu, warstwa aktywna będzie się przemieszczać w miarę wzrostu biofilmu. W ramach niniejszej pracy przedstawiono sposób obliczania głębokości penetracji dyfuzyjnej L_a dla biofilmu płaskiego, dla kilku

reprezentatywnych modeli kinetycznych. Sposób ten został wykorzystany do wyznaczania gałęzi stanów stacjonarnych, w połączeniu z algorytmem parametryzacji lokalnej.

Gałęzie stanów stacjonarnych bioreaktora zbiornikowego określone dla kinetyki Monoda zostały porównane z danymi eksperymentalnymi. Wyniki doświadczalne, dotyczące mikrobiologicznego utleniania jonu azotanowego (III), zostały zaczerpnięte z pracy Dokianakisa i współautorów. Porównanie takie przedstawiono na rys. 4.1. Dane empiryczne, które wskazują na obecność biomasy w cieczy poniżej wartości $\tau_{kryt.}$ odpowiadającej warunkom jej wymywania świadczą o immobilizacji mikroorganizmów na ścianach aparatu i przenoszeniu biomasy do fazy ciekłej.

Wszystkie rozważania dotyczące procesu dwusubstratowego przebiegającego w zbiornikowym bioreaktorze przepływowym zilustrowano na przykładzie aerobowej biodegradacji fenolu. Kierowano się dostępnością dobrze opracowanej kinetyki aerobowej biodegradacji tego toksycznego związku organicznego. Z drugiej strony, ścieki zawierające fenol lub jego pochodne, są związkami niezwykle niebezpiecznymi dla naturalnego ekosystemu oraz dla człowieka.

Konsekwencje obecności biofilmu na ścianach reaktora oraz międzyfazowego przenoszenia biomasy omówiono na podstawie porównania z wynikami otrzymanymi według modeli nie uwzględniających biofilmu. Do ilościowej oceny szybkości przenoszenia biomasy z biofilmu do cieczy wprowadzono parametr X_B oznaczający ułamek aktywnej biomasy, powstałej w biofilmie, która jest przenoszona do cieczy. Jest to sposób wygodny w obliczeniach, bowiem abstrahuje od złożonych i trudnych do ilościowego ujęcia mechanizmów zrywania, a jednocześnie dający możliwość określenia granicznych szybkości międzyfazowego przenoszenia biomasy. Wpływ szybkości przenoszenia biomasy z biofilmu do cieczy określono poprzez analizę dwóch przypadków granicznych. W jednym z nich przyjęto całkowity brak przenoszenia biomasy z biofilmu do cieczy, $X_B = 0$. Drugi przypadek graniczny odpowiada założeniu, iż cała ilość biomasy powstała w biofilmie jest przenoszona do cieczy w postaci aktywnej, $X_B = 1$. Wyniki, w postaci gałęzi stanów stacjonarnych, zamieszczono na rys. 4.4. Poniżej przedstawiono najistotniejsze wnioski wynikające z tego porównania.

- Uwzględnienie obecności biofilmu zasadniczo zmienia położenie gałęzi stanów stacjonarnych w porównaniu z procesem bez biofilmu, nawet przy zaniedbaniu przenoszenia aktywnej biomasy do fazy ciekłej ($X_B = 0$).
- Jeżeli w aparacie powstanie biofilm, to wówczas nie obserwuje się utraty zdolności produkcyjnej bioreaktora z powodu wymycia mikroorganizmów z fazy ciekłej.
- Obecność biofilmu w aparacie powoduje przesunięcie punktu zwrotnego na gałęziach stanów stacjonarnych w stronę większych natężeń przepływu, umożliwiając w ten sposób zwiększenie obciążenia bioreaktora.
- Obecność biofilmu na ścianach aparatu powoduje, że obszar wielokrotności stanów stacjonarnych jest mniejszy, niż dla bioreaktora bez immobilizacji biomasy.
- Przy zmianie czasu przebywania cieczy w bioreaktorze dochodzi do - nieznanego dotychczas - zjawiska inwersji profili reagentów w biofilmie. Inwersja ta może nawet oznaczać zmianę ról substratów ograniczających wzrost biomasy.

W niniejszej pracy zaproponowano ponadto metodę badania stabilności liniowej stanów stacjonarnych dla wielosubstratowego procesu aerobowego w bioreaktorze z immobilizowanym biofilmem na jego wewnętrznych powierzchniach. Do rozwiązywania zagadnienia brzegowego opisującego strefę biofilmu zastosowano metodę kolokacji ortogonalnej. Stanowi ona efektywniejszą alternatywę względem metody różnic skończonych, albowiem stosowanie metody siatek wiąże się z rozwiązywaniem układów znacznej liczby równań nieliniowych. Metodę kolokacji ortogonalnej porównano z metodą wstrzeliwania, którą uznano za wzorcową, przyjmując za kryterium dokładności, wartości współczynnika efektywności biofilmu ζ . Do uzyskania wartości ζ z dokładnością czterech cyfr znaczących wystarczy użycie czterech wewnętrznych węzłów kolokacyjnych.

Zastosowanie kolokacji ortogonalnej posiada jeszcze jedną istotną zaletę. Mianowicie, pozwala na jednoczesne wyznaczenie gałęzi stanów stacjonarnych i analizę stabilności liniowej tych stanów. W tym celu rozwiązywano rozszerzony układ nieliniowych równań algebraicznych, złożony z równań opisujących fazę ciekłą, oraz równań aproksymujących model biofilmu. Stabilność liniową stanów stacjonarnych wyznaczano na podstawie wartości własnych macierzy Jacobiego tego układu

rozszerzonego. Również i gałęzie stanów stacjonarnych otrzymane przy użyciu metody kolokacji ortogonalnej porównano z tymi, które określono z zastosowaniem metody wstrzeliwania (rys. 4.5). Wykazano, że charakterystyki te otrzymane według obydwu metod pokrywają się już przy użyciu trzech węzłów kolokacyjnych. Dowodzi to skuteczności i trafności zastosowania metody kolokacji ortogonalnej.

Jednym z elementów programu badawczego była ilościowa ocena wpływu rozmiarów przepływowego bioreaktora zbiornikowego z biofilmem obecnym na ścianach na jego podstawowe właściwości procesowe. Z przeprowadzonej analizy wynika, że zmiany rozmiarów aparatu, a w ogólności zmiany powierzchni właściwej dostępnej do wzrostu biomasy, powodują zarówno jakościowe, jak i ilościowe zmiany w charakterystyce stanów stacjonarnych (rys. 4.7, rys. 4.8). Wykazano, że wielkość bioreaktora wpływa na krotność stanów stacjonarnych, wobec czego charakterystyka ta nie jest niezmiennikiem zmiany skali. Zjawiska takiego nie obserwuje się w klasycznych procesach chemicznych. Kształt i położenie przedstawionych gałęzi stanów stacjonarnych dowodzą silnego wpływu powierzchni właściwej a_s . Przy dostatecznie dużych wartościach powierzchni właściwej zanikają punkty zwrotne na gałęziach stanów stacjonarnych. Zatem zanika, charakterystyczny dla procesu z inhibicją, obszar wielokrotności stanów stacjonarnych.

Kolejny etap pracy polegał na określeniu wpływu rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie na stacjonarne właściwości przepływowego bioreaktora zbiornikowego. Przedstawiono sposób wyznaczania empirycznych funkcji tych rozkładów, tzn. $\rho_b(x)$ i $D_{ei}(x)$ na podstawie doświadczalnie znalezionych średnich wartości gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie w zależności od grubości biofilmu. Postacie funkcji empirycznych dobrano w taki sposób, że do estymacji ich parametrów możliwe było użycie regresji liniowej. Odpowiednie wartości doświadczalne zaczerpnięto z literatury.

Oprócz danych empirycznych, które przyjęto do oceny niejednorodności biofilmu, opracowano model matematyczny wykorzystujący teorię automatów komórkowych. Również i to narzędzie użyto do określenia struktury biofilmu. Przedstawiony w pracy model dotyczy kinetyki dwusubstratowej, a obliczenia przeprowadzono na przykładzie aerobowej biodegradacji fenolu. Według autora niniejszej pracy, nie ma w literaturze doniesień na temat modelowania techniką automatów komórkowych procesów z

substratem o wpływie inhibitującym. Modelowanie procesów dwusubstratowych przy użyciu modeli dyskretnych jest tematem niewielu prac teoretycznych. Opracowany własny model matematyczny uwzględnia dyfuzję substratów, proces mikrobiologiczny i związany z tym wzrost mikroorganizmów, ich obumieranie oraz zrywanie biofilmu. W modelu wykorzystano ideę nakładających się siatek. W związku z dużymi wymaganiami obliczeniowymi stworzonego programu komputerowego, zaprojektowano własny algorytm równoległy. Do jego implementacji wykorzystano interfejs programistyczny OpenMP. Wprowadzono ponadto inne modyfikacje pozwalające na zwiększenie wydajności programu (Tabele 4.2-4.4). Opracowany algorytm porównano z metodą wstrzeliwania, przyjmując za kryterium dokładności obliczeń wartość współczynnika efektywności biofilmu. Przetestowano różną liczbę siatek substratów. Dla czterech siatek dla tlenu i czterech siatek dla fenolu, różnica pomiędzy wartością współczynnika efektywności otrzymaną przy użyciu modelu dyskretnego, a uzyskanym według modelu ciągłego była mniejsza niż 1%.

Przy użyciu opracowanego modelu dyskretnego wykonano symulację dynamiki wzrostu biofilmu. Rysunki 4.15a oraz 4.16a przedstawiają dwuwymiarowe rozkłady gęstości biofilmu oraz stężeń reagentów. Na ich podstawie obliczono jednowymiarowe rozkłady porowatości biofilmu oraz jego gęstości. Podano je na rysunkach 4.15 b) i c) oraz 4.16 b) i c). Z tych rysunków wynika, że rozkłady $\varepsilon_b(z)$ i $\rho_b(z)$ zmieniają swój kształt w miarę starzenia się biofilmu. Można wnioskować, że przy braku danych doświadczalnych, możliwe jest stosowanie techniki automatów komórkowych do uzyskiwania informacji na temat struktury biofilmu. Świadczy o tym podobieństwo jakościowe oraz ilościowe rozkładów porowatości $\varepsilon_b(z)$ i gęstości biofilmu $\rho_b(z)$ pochodzenia empirycznego z rozkładami otrzymanymi na drodze teoretycznej.

Uwzględnienie rozkładów gęstości biofilmu oraz współczynników dyfuzji w biofilmie powoduje zmiany w strukturze jego modelu matematycznego. Jeżeli funkcje rozkładów $\rho_b(z)$ oraz $D_{ei}(z)$ wprowadzi się do równań różniczkowych opisujących proces w biofilmie, to otrzyma się równania (4.47), (4.48). Na rys. 4.18 porównano gałęzie stanów stacjonarnych przepływowego bioreaktora zbiornikowego z biofilmem z uwzględnieniem rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji i dla średnich całkowitych tych wielkości. Uzyskane wyniki wskazują na niewielki wpływ niejednorodności biofilmu na charakterystykę stacjonarną bioreaktora. Wyniki mogą

wydawać się zaskakujące, gdyż w pracach badawczych różnych ośrodków na świecie przykłada się wielką wagę do morfologii biofilmu i jego wpływu na prowadzony proces mikrobiologiczny.

Porównanie profili stężeń reagentów otrzymanych według modelu uwzględniającego rozkłady gęstości i współczynników dyfuzji z modelem, w którym przyjęto średnie całkowite tych wielkości przedstawiono na rys.4.19. Na podstawie analizy rozkładu zmiennych stanu $\eta(z)$, $\delta(z)$ wynika, że największe różnice pomiędzy tymi profilami otrzymanymi przy użyciu obydwu wspomnianych modeli istnieją w zakresie odpowiadającym połowie głębokości penetracji dyfuzyjnej. W miarę zbliżania się do podstawy biofilmu, tzn. przy $z \rightarrow 0$ oraz przy powierzchni biofilmu, tzn. dla $z \rightarrow 1$, różnice te maleją. A właśnie stężenia na powierzchni biofilmu mają wpływ na szybkość wymiany masy między cieczą, a biofilmem, a więc i na globalne właściwości bioreaktora. Tym można tłumaczyć niewielki wpływ rozkładów $\rho_b(z)$ oraz $D_{ei}(z)$ w biofilmie na położenie gałęzi stanów stacjonarnych całego aparatu. Wpływ taki ujawnia się, w niewielkim stopniu, dopiero dla bioreaktora o 10-krotnie większej powierzchni właściwej (rys. 4.22). Zatem uwzględnienie rozkładów $\rho_b(z)$ oraz $D_{ei}(z)$ w biofilmie jest uzasadnione dopiero dla bioreaktorów charakteryzujących się znaczną powierzchnią właściwą, takich jak np. bioreaktory fluidyzacyjne.

W ostatniej części pracy, poświęconej modelowaniu i analizie bioreaktorów o przepływie tłokowym, utworzono heterogeniczny model takiego obiektu dla procesów aerobowych przebiegających według kinetyki dwusubstratowej. Można go rozszerzyć na kinetyki wielosubstratowe. Model o takiej strukturze nie był dotychczas opisany w literaturze. Nie ma również wyników odwołujących się do użycia takiego modelu. Wykazano, że równania, które stworzono dla bioreaktora współprądowego można również zastosować do opisu pracy poziomych bioreaktorów rurowych napowietrzanych na całej swojej długości. Ze względu na kształt podłoża, na którym narasta biofilm, przyjęto dla niego geometrię cylindryczną.

Zaproponowano oryginalną metodę wyznaczania stanów stacjonarnych w bioreaktorach o tłokowym przepływie cieczy. Wyznaczenie stanu stacjonarnego takiego obiektu jest zagadnieniem złożonym z rachunkowego punktu widzenia, albowiem jego model matematyczny stanowi nieliniowe zagadnienie początkowe powiązane z nieliniowym zagadnieniem brzegowym. Na każdym kroku całkowania

równań opisujących przepływającą fazę ciekłą, należy rozwiązać zagadnienie brzegowe opisujące strefę biofilmu. Do rozwiązania tego zagadnienia brzegowego użyto metody kolokacji ortogonalnej. Przetestowano dokładność algorytmów z różną liczbą wewnętrznych węzłów kolokacyjnych, od $N = 2$ do $N = 6$. Z przeprowadzonych testów numerycznych wynika, że przyjęcie czterech wewnętrznych węzłów kolokacyjnych daje wyniki pokrywające się z tymi, które otrzymano z użyciem sześciu węzłów wewnętrznych. Jako przykład procesowy wybrano aerobową biodegradację glukozy za pomocą bakterii *Pseudomonas aeruginosa*.

Rozkłady stopnia przemiany substratu węglowego, bezwymiarowego stężenia biomasy i tlenu w cieczy przedstawiono na rys. 5.3. Ocena ilościowa konsekwencji obecności biofilmu w reaktorach rurowych prowadzi do dwóch ważnych wniosków.

- Nawet dla bardzo małych czasów przebywania cieczy możliwe jest uzyskanie wysokich stopni przemiany substratu węglowego. Jest to możliwe dla aparatów o niewielkich średnicach, czemu odpowiada znaczna wewnętrzna powierzchnia właściwa dostępna do wzrostu biofilmu.
- Dla bioreaktorów o niewielkich średnicach, przenoszenie biomasy z biofilmu do cieczy nie wpływa znacząco na uzyskany stopień przemiany substratu węglowego w cieczy. Wystarczy sama obecność biofilmu na ścianach aparatu.

W dalszej kolejności przeanalizowano rozkłady stężeń substratów w biofilmie w różnych miejscach reaktora. Na ich podstawie można wnioskować o tym, który ze substratów jest składnikiem limitującym szybkość procesu. Dla pewnej wartości współrzędnej długości reaktora Z następuje inwersja profili reagentów w biofilmie (rys. 5.4). W początkowej części bioreaktora substratem limitującym w biofilmie jest tlen. W miarę przepływu cieczy wzdłuż aparatu następuje zużywanie substratu węglowego i to on staje się czynnikiem ograniczającym szybkość procesu w biofilmie.

Aby określić wpływ rozmiarów reaktora przeprowadzono obliczenia dla trzech wybranych średnic aparatu. Z obliczeń tych wynika, że w aparatach o dużych średnicach nie można efektywnie prowadzić procesu mikrobiologicznego. W reaktorach mikrobiologicznych o przepływie tłokowym bez biomasy na ścianach proces taki w ogóle nie może przebiegać.

Wiedza uzyskana z określenia właściwości stacjonarnych analizowanych bioreaktorów ma wartość poznawczą również i w tym sensie, że pozwala np. na określenie nowych kierunków badań, czy modernizację bioreaktorów już istniejących.

6.2. Ocena możliwości zastosowania uzyskanych wyników do wyboru strategii racjonalnego prowadzenia procesów mikrobiologicznych w skali przemysłowej i laboratoryjnej

Utworzone na potrzeby pracy modele matematyczne można wykorzystać dla dowolnego procesu mikrobiologicznego, przebiegającego zarówno według kinetyki jednosubstratowej jak i dwusubstratowej. Należy wówczas zastosować równania i parametry kinetyczne charakteryzujące dany proces mikrobiologiczny. Opracowane modele matematyczne mogą być również zastosowane w zagadnieniach optymalizacyjnych i do projektowania układów regulacji automatycznej bioreaktorów.

W rozprawie wielokrotnie wykazano, że uwzględnienie obecności biofilmu na ścianach bioreaktorów przepływowych powoduje istotne zmiany we właściwościach procesowych tych obiektów. Zatem ich modelowanie z uwzględnieniem obecności immobilizowanej biomasy jest uzasadnione. Otrzymane gałęzie stanów stacjonarnych powinny być wykorzystane na etapie projektowania instalacji. Na ich podstawie określa się bowiem zdolność przerobową bioreaktora oraz zakres bezpiecznych warunków jego pracy. Wyniki, które otrzymano w rozprawie dowodzą, że uwzględnienie biofilmu na ścianach aparatu wiąże się z przesunięciem gałęzi stanów stacjonarnych w stronę mniejszych wartości średniego czasu przebywania cieczy. Daje to możliwość pracy aparatu dla większych natężeń zasilania bez ryzyka wymycia biomasy i utraty zdolności produkcyjnej, co jest szczególnie ważne w procesach biodegradacji. Dla substratów toksycznych spadek jego stopnia przemiany wiąże się bowiem z niebezpieczeństwem skażenia środowiska

Jeżeli w bioreaktorze przepływowym, np. zbiornikowym, zainstaluje się dodatkową powierzchnię dostępną do wzrostu biomasy, to wówczas ten zabieg konstrukcyjny spowoduje zmianę kształtu i położenia gałęzi stanów stacjonarnych, a więc jakościową zmianę procesową. Jeżeli jest to proces z inhibicją substratem, to zniknie wówczas punkt zwrotny na wspomnianej gałęzi stanów stacjonarnych. Można to nazwać pozorną redukcją zjawiska inhibicji. Brak punktu zwrotnego oznacza usunięcie niebezpieczeństwa procesowego, jakim jest gwałtowny i znaczny spadek stopnia przemiany substratu spowodowany „przeskokiem” z górnego na dolny stan stabilny.

Wydaje się, iż można również wskazać na aspekty praktyczne związane z analizą granicznych szybkości międzyfazowego przenoszenia biomasy, o jakich mowa w pracy. Graniczne położenie gałęzi stanów stacjonarnych, odpowiadające $r_{det,max}$ czyli $X_B=1$ może być użyte do weryfikacji eksperymentalnych równań określających szybkość zrywania biofilmu, bowiem żadne z takich równań nie powinno przewidywać przesunięcia gałęzi stanów stacjonarnych poza wspomniane położenie graniczne.

Wyniki dotyczące bioreaktora rurowego także mogą być wykorzystane w praktyce technologicznej. Przede wszystkim pokazano, że znacznie wyższe stopnie przereagowania uzyskiwane są w bioreaktorach o małej średnicy. Takie spostrzeżenie może być źródłem inspiracji dla konstruktorów. Opracowany model oraz algorytm wyznaczania stanów stacjonarnych daje możliwość zaprojektowania urządzenia tak, aby spełniało ono określone kryteria bezpieczeństwa procesowego i wydajności.

Wykazanie, że wpływ uwzględnienia rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji na stacjonarne właściwości bioreaktora zbiornikowego jest niewielki, posiada znaczenie praktyczne. Oznacza to, że podczas projektowania tych obiektów można użyć średnich efektywnych współczynników dyfuzji reagentów i nie jest konieczne posiadanie trudnodostępnych danych literaturowych. Informacje o wspomnianych rozkładach mają natomiast znaczenie przy analizie lokalnej procesów w obrębie biofilmu.

Równie ważne wnioski dotyczą zagadnień związanych z prowadzeniem badań doświadczalnych i interpretacją ich wyników. Laboratoryjne bioreaktory przepływowe, jako chemostaty, stosowane są do badań kinetyki procesów mikrobiologicznych. Takie małe aparaty charakteryzują się znaczną wewnętrzną powierzchnią właściwą. Z otrzymanych w pracy gałęzi stanów stacjonarnych wynika, że wpływ obecności biofilmu na stężenie biomasy w fazie ciekłej jest wtedy znaczny. Jak wiadomo, stężenie biomasy w cieczy jest wielkością, na podstawie której określa się współczynnik wydajności biomasy w_{BA} . Zatem, jeżeli estymację parametrów kinetycznych przeprowadzi się w oparciu o model nie uwzględniający biofilmu, to wspomniany współczynnik wydajności zostanie wyznaczony błędnie.

UZUPEŁNIENIE A

Zamiana zagadnienia brzegowego z ruchomym brzegiem na zagadnienie brzegowe ze stałym brzegiem

Rozważmy nieliniowe równanie różniczkowe cząstkowe względem dwóch zmiennych niezależnych (t, x) na zbiorze $\Omega = \{x, t\}; x \in [0, L(t)], t \geq 0$

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = A \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} + B \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} + C \cdot f(u(x, t)) \quad (\text{A.1})$$

z warunkami

$$u(x, 0) = u_0(x), \quad x \in [0, L(t)] \quad (\text{A.2a})$$

$$\frac{\partial u(0, t)}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.2b})$$

$$\frac{\partial u(L, t)}{\partial x} = D[c(t) - u(L, t)] \quad (\text{A.2c})$$

gdzie A, B, C i D są współczynnikami liczbowymi.

Wprowadźmy nowe zmienne:

$$z = \frac{x}{L(t)} = \varphi(x, t) \in [0, 1] \quad \text{oraz} \quad \vartheta = a \cdot t = \psi(t) \quad (\text{A.3})$$

Niech funkcje φ i ψ należą do klasy regularności C^2 na zbiorze Ω , dla których jacobian przekształcenia jest różny od zera

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \varphi}{\partial x} & \frac{\partial \varphi}{\partial t} \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} & \frac{\partial \psi}{\partial t} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{L(t)} & -\frac{xL'_t}{L^2(t)} \\ 0 & a \end{bmatrix} = \frac{a}{L(t)} \neq 0 \quad (\text{A.4})$$

Przy tych założeniach, funkcję $u(x, t)$ można przekształcić na funkcję $y(z, \vartheta)$, to znaczy

$$u(x, t) \rightarrow y(z, \vartheta) = y[z(x, t), \vartheta(x, t)] \quad (\text{A.5})$$

Aby wprowadzić nowe zmienne do równania (A.1), należy wyrazić pochodne funkcji u względem x i t przez pochodne funkcji y względem z i ϑ , tzn.

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial z} \cdot \frac{1}{L(t)} \quad (\text{A.6a})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 y}{\partial z \partial \vartheta} \frac{\partial z}{\partial x} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{\partial^2 y}{\partial \vartheta^2} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial y}{\partial \vartheta} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = \\ &= \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 = \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \frac{1}{L^2(t)} \end{aligned} \quad (\text{A.6b})$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial y}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial y}{\partial z} \cdot \left(-\frac{x \cdot L'_t}{L^2(t)} \right) + a \frac{\partial y}{\partial \vartheta} \quad (\text{A.6c})$$

W szczególności, gdy $a = 1$, wtedy $\vartheta \equiv t$. Wówczas

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial z} \frac{1}{L(t)} \quad (\text{A.7a})$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \frac{1}{L^2(t)} \quad (\text{A.7b})$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial y}{\partial z} \left(-\frac{x \cdot L'_t}{L^2(t)} \right) + \frac{\partial y}{\partial t} = -z \frac{L'_t}{L(t)} \frac{\partial y}{\partial z} + \frac{\partial y}{\partial t} \quad (\text{A.7c})$$

Równanie różniczkowe (A.1) przekształci się obecnie do postaci

$$-z \frac{L'_t}{L(t)} \frac{\partial y}{\partial z} + \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{A}{L(t)} \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + \frac{B}{L(t)} \frac{\partial y}{\partial z} + C \cdot f(y(z, t)) \quad (\text{A.8})$$

lub

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{A}{L(t)} \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + \frac{1}{L(t)} (z \cdot L'_t + B) \frac{\partial y}{\partial z} + C \cdot f(y(z, t)) \quad (\text{A.9})$$

z warunkami

$$y(z, 0) = y_0(z), \quad z \in [0, 1] \quad (\text{A.10a})$$

$$\frac{\partial y(0, t)}{\partial z} = 0, \quad t \geq 0 \quad (\text{A.10b})$$

$$\frac{1}{L(t)} \frac{\partial y(1, t)}{\partial z} = D[c(t) - y(1, t)] \quad (\text{A.10c})$$

gdzie

$$L'_t = \frac{dL}{dt}, \quad \text{natomiast } z \in [0, 1].$$

UZUPEŁNIENIE B

Zastosowanie kolokacji ortogonalnej do rozwiązania nieliniowego zagadnienia brzegowego

Metodę kolokacji ortogonalnej wygodnie jest scharakteryzować na przykładzie pojedynczego równania różniczkowego. Przyjmijmy zatem, iż należy rozwiązać następujące zagadnienie brzegowe:

$$\frac{d^2 y}{dz^2} + A(z) \frac{dy}{dz} + \varphi(y) = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{dy(0)}{dz} = 0 \quad (\text{B.2a})$$

$$\frac{dy(1)}{dz} = B(1 - y(1)) \quad z \in [0, 1] \quad (\text{B.2b})$$

gdzie $A(z)$ i B są współczynnikami. Pierwszy może być funkcją współrzędnej z , drugi zaś jest liczbą, natomiast $\varphi(y)$ jest funkcją nieliniową zmiennej y .

Zastosowanie aproksymacji skończonej wymiarowej w postaci kolokacji ortogonalnej do rozwiązania zagadnienia brzegowego polega na tym, iż poszukiwane rozwiązanie aproksymuje się wielomianem danego stopnia [121]. W tej pracy przyjęto, że wielomiany aproksymacyjne mają postać

$$y = \sum_{i=1}^{N+1} a_i z^{2i-2} = f(z^2) \quad (\text{B.3})$$

Na wielomiany $f(z^2)$ nakłada się warunek ortogonalności, tzn. żąda się, aby kolejne wielomiany były ortogonalne względem wszystkich wielomianów rzędu mniejszego niż m , tzn. aby spełniały warunek

$$\int_0^1 f_n(z^2) \cdot f_m(z^2) dz = 0, \quad (n = 0, 1, \dots, m-1) \quad (\text{B.4})$$

Jeżeli przyjmie się, że $f_0(z^2) = a_0 = 1$, to wtedy wzór (B.4) jest podstawą do wyznaczania kolejnych wielomianów. Tak postępując, wyprowadzono wzory na pierwszych kilka wielomianów, które wykorzystano w niniejszej pracy. Przedstawiają się one następująco:

$$f_1(z^2) = 1 - 3z^2 \quad (\text{B5.a})$$

$$f_2(z^2) = 1 - 10z^2 + \frac{35}{3}z^4 \quad (\text{B5.b})$$

$$f_3(z^2) = 1 - 21z^2 + 63z^4 - \frac{231}{5}z^6 \quad (\text{B5.c})$$

$$f_4(z^2) = 1 - 36z^2 + 198z^4 - \frac{1716}{5}z^6 + \frac{1287}{7}z^8 \quad (\text{B5.d})$$

$$f_5(z^2) = 1 - 55z^2 + \frac{1430}{3}z^4 - 1430z^6 + \frac{12155}{7}z^8 - \frac{46189}{63}z^{10} \quad (\text{B5.e})$$

W tabeli B.1 podano dodatnie pierwiastki tych wielomianów. Pierwiastki te nazywają się wewnętrznymi punktami lub wewnętrznymi węzłami kolokacyjnymi. W tych punktach szuka się rozwiązania zagadnienia brzegowego (B.1), (B.2).

Tabela B.1. Dodatnie pierwiastki wielomianów (B.5) (wewnętrzne węzły kolokacyjne)

Wielomian	Punkty kolokacyjne	
$f_1(z^2)$	0,5773502692	
$f_2(z^2)$	0,3399810436	0,8611363116
$f_3(z^2)$	0,2386191861 0,9324695142	0,6612093865
$f_4(z^2)$	0,1834346425 0,7966664774	0,5255324099 0,9602898565
$f_5(z^2)$	0,1488743390 0,6794095683 0,9739065285	0,4333953941 0,8650633667

Niech $j = 1, 2, \dots, N$ będzie zbiorem wewnętrznych punktów kolokacyjnych, tzn. leżących wewnątrz przedziału $z \in [0, 1]$. Wtedy wartość funkcji (B.3) w j -tym punkcie kolokacyjnym wynosi $y_j = y(z_j)$. Rozwiązania we wszystkich punktach kolokacyjnych można zapisać, używając notacji wektorowej, w postaci

$$\mathbf{y} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a} \quad (\text{B.6})$$

gdzie wyrazy macierzy \mathbf{Q} oblicza się jako $q_{ji} = z_j^{2i-2}$.

Pochodną dy/dz w punkcie kolokacyjnym z_j oblicza się z zależności

$$\frac{dy_j}{dz} = \sum_{i=1}^{N+1} \frac{d}{dz} (a_i \cdot z_j^{2i-2}) \quad (\text{B.7})$$

Podobnie jak uprzednio, można jedną zależnością wyrazić te pochodne we wszystkich węzłach kolokacyjnych z użyciem zapisu wektorowego

$$\frac{d\mathbf{y}}{dz} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} \quad (\text{B.8})$$

gdzie $c_{ji} = \frac{d}{dz} z_j^{2i-2}$. Ponieważ $\mathbf{y} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}$, więc $\mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{a}$, a zatem równanie (B.8) można wyrazić jako

$$\frac{d\mathbf{y}}{dz} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{y} \quad (\text{B.9})$$

Z kolei drugą pochodną d^2y/dz^2 w punkcie z_j przedstawia zależność

$$\frac{d^2 y_j}{dz^2} = \sum_{i=1}^{N+1} \frac{d^2}{dz^2} (a_i \cdot z_j^{2i-2}) \quad (\text{B.10})$$

Dla wszystkich węzłów kolokacyjnych mamy wtedy

$$\frac{d^2 \mathbf{y}}{dz^2} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{y} \quad (\text{B.11})$$

Po podstawieniu wyrażeń na pochodne pierwszego i drugiego rzędu do równania (B.1) i warunków (B.2), zostanie się układ $N+1$ równań algebraicznych nieliniowych

ze względu na y_1, y_2, \dots, y_{N+1} zmiennych, przy czym $y_{N+1} = y(z_{N+1}) = y(1)$. Jak widać, przy zastosowaniu metody kolokacji ortogonalnej należy uprzednio przygotować macierze **Q**, **B** i **G**, korzystając w tym celu z wyznaczonych węzłów kolokacyjnych zawartych w Tabeli B.1

Dla równania (B.1) i warunków (B2) wspomniany układ równań aproksymujący to zagadnienie brzegowe ma postać

$$\sum_{i=1}^{N+1} g_{ji} y_i + A_j \cdot \sum_{i=1}^{N+1} b_{ji} y_i + \varphi(y_j) = 0, \quad (j = 1, \dots, N) \quad (\text{B.12a})$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} b_{N+1,i} y_i - B(1 - y_{N+1}) = 0, \quad (j = N+1) \quad (\text{B.12b})$$

Jeżeli potrzebne są rozwiązania w innych punktach, niż węzły kolokacyjne z_j , to wówczas należy skorzystać z równania

$$y(z) = \sum_{i=1}^{N+1} a_i z^{2i-2} \quad (\text{B.13})$$

Współczynniki a_i oblicza się z zależności

$$\mathbf{a} = \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{y} \quad (\text{B.14})$$

W pewnych sytuacjach wymagana jest wartość funkcji y w punkcie $z = 0$, np. w centrum ziarna katalizatora lub u podstawy biofilmu. Zgodnie z (B.14), można ją obliczyć jako

$$y(0) = a_1 = \sum_{i=1}^{N+1} [\mathbf{Q}^{-1}]_{1,i} \cdot y(z_i) \quad (\text{B.15})$$

UZUPEŁNIENIE C

Algorytm wzrostu biofilmu

1. Przypisać indeksom $[k, l]$ współrzędne komórki sieci biomasy, w której doszło do przekroczenia maksymalnej gęstości biofilmu. Stan komórki zmienić na $0,5 \cdot \mu$ [142]. Utworzyć zmienną pomocniczą v i przypisać jej wartość $v = 0,5 \cdot \mu$.
2. Sprawdzić, czy w otoczeniu komórki sieci biomasy o współrzędnych $[k, l]$ znajduje się co najmniej jedna komórka o stanie $\mu = 0$. Jeżeli tak, to wybrać spośród tych komórek, w sposób losowy, jedną komórkę. Zmienić stan tej komórki z $\mu = 0$ na $\mu = v$. Zakończyć obliczenia.
3. Jeżeli w otoczeniu komórki sieci biomasy o współrzędnych $[k, l]$ nie ma komórki o stanie $\mu = 0$, to wybrać losowo jedną z tych komórek. Zmiennej v przypisać wartość stanu wylosowanej komórki, tj. $v = \mu$, zaś stan wylosowanej komórki zmienić na wartość zmiennej v przed tym przypisaniem. Zmienić wartości współrzędnych k i l na współrzędne wylosowanej komórki. Przejść do punktu 2.

UZUPEŁNIENIE D

Algorytm odrywania biofilmu

W opracowanym modelu przyjęto, że do zrywania biofilmu dochodzi wskutek dwóch mechanizmów - erozji oraz odrywania. Takie same założenia przyjęto np. w pracy Xaviera i współautorów [109].

Erozja w opracowanym modelu symulowana jest w sposób probabilistyczny, przedstawiony w rozdziale 4.5.2.

Algorytm odrywania biofilmu, czyli usuwania fragmentów biofilmu, które straciły fizyczny kontakt z jego resztą, opisano poniżej. W zaproponowanym algorytmie przyjęto, że stan komórek reprezentujących oderwane fragmenty biofilmu zmieniany jest na wartość $\mu = 0$, co w interpretacji fizycznej oznacza usunięcie tych fragmentów z symulowanego układu. Tablica pomocnicza w algorytmie związanym z odrywaniem biofilmu określa, które komórki sieci reprezentujące biomasę są bezpośrednio lub za pośrednictwem innych komórek sieci reprezentujących biomasę przytwierdzone do podłoża. Wartość 1 w tablicy pomocniczej oznacza biomasę przytwierdzoną do podłoża, natomiast 0 oznacza brak biomasy bądź biomasę, która nie jest przytwierdzona do podłoża. Algorytm służący do symulacji numerycznej odrywania fragmentu biofilmu przedstawiony został poniżej w pięciu punktach.

1. Przypisać zmiennej pomocniczej m wartość równą zero. Zmienna ta oznacza bieżącą liczbę komórek reprezentujących biomasę należących do biofilmu.
2. Sprawdzić stan wszystkich komórek w ostatnim wierszu siatki biomasy. Wiersz ten reprezentuje biomasę w kontakcie z podłożem. Gdy dla danej komórki sieci $\mu \neq 0$, to ustawić wartość elementu tablicy pomocniczej o odpowiadającym jej położeniu na 1. Zwiększyć m o 1.
3. Sprawdzić pozostałe komórki siatki biomasy. Gdy $\mu \neq 0$ i komórka posiada sąsiada, który należy do biofilmu to ustawić stan komórki tablicy pomocniczej w odpowiadającym jej położeniu na 1. Zwiększyć m o 1.

4. Powtarzać polecenia zawarte w punkcie 3 aż do momentu, gdy w dwóch kolejnych iteracjach wartość m nie zmieni się. Oznacza to, że w tablicy pomocniczej został uwzględniony cały biofilm. Jedna iteracja oznacza wykonanie wszystkich poleceń punktu 3.
5. Jeżeli $\mu \neq 0$ oraz wartość odpowiadającego elementu tablicy pomocniczej wynosi 0, to ustawić $\mu = 0$. Polecenia zawarte w punkcie 5 wykonać na wszystkich komórkach sieci biomasy.

LITERATURA

- [1] *Raport o stanie środowiska w Polsce 2008*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 2010.
- [2] *Wody europejskie: Ocena oparta na wskaźnikach. Podsumowanie*, Biuro Publikacji Urzędowych Wspólnoty Europejskiej, Luksemburg, 2003.
- [3] S. Russel, *Biotechnologia*, PWN, 1990.
- [4] B. E. Rittmann, P. L. McCarty, *Environmental Biotechnology*, McGraw-Hill Boston, 2001.
- [5] L. K. Wang (ed.), V. Ivanov (ed.), J.H. Tay (ed.), Y.T. Hung (ed.), *Environmental Biotechnology*, Vol. 10, Humana Press, New York, 2010.
- [6] T. Wik., *On modeling the dynamics of fixed biofilm reactors. With focus on nitrifying trickling filters*, PhD Thesis, Department of Signals and Systems, Chalmers University of Technology, 1999.
- [7] B. Tabiś, M. Gomułka, *Wpływ ciała stałego na właściwości stacjonarne trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego*, Inż. Ap. Chem., **44**, 3-6 (2005).
- [8] R. M. Worden, T. L. Donaldson, *Dynamics of a biological fixed film for phenol degradation in a fluidized-bed bioreactor*, Biotechnol. Bioeng., **30**, 398-412 (1987).
- [9] W. T. Tang, L. S. Fan, *Steady state phenol degradation in a draft-tube, gas-liquid-solid fluidized-bed bioreactor*, AIChEJ., **33**, 239-249 (1987).
- [10] W. T. Tang, K. Wisecarver, L. S. Fan, *Dynamics of a draft tube gas-liquid-solid fluidized bed bioreactor for phenol degradation*, Chem. Eng. Sci., **42**, 2123-2134 (1987).
- [11] K. D. Wisecarver, L. S. Fan, *Biological phenol degradation in a gas-liquid-solid fluidized bed reactor*, Biotechnol. Bioeng., **33**, 1029-1038 (1989).
- [12] A. G. Livingston, *Biodegradation of 3, 4-dichloroaniline in a fluidized bed bioreactor and a steady-state biofilm kinetic model*, Biotechnol. Bioeng., **38**, 260-272 (1991).
- [13] V. Bales, M. Antosova, *Mathematical and experimental modelling of phenol*

- degradation in air-lift bioreactors*, *Env. Eng. Pol.*, **1**, 209-216 (1999).
- [14] B. Tabiś, A. Georgiou, *Method for the determination of the steady states of a three-phase fluidized-bed bioreactor*, *Chem. Proc. Eng.*, **24**, 551-566 (2003).
- [15] J. Pratten, *Growing oral biofilms in a constant depth film fermentor (CDFF)*, *Curr. Protoc. Microbiol.*, **6**, 1B.5.1–1B.5.18. (2007).
- [16] A. Moser, *Tubular bioreactors: case study of bioreactor performance for industrial production and scientific research*, *Biotechnol. Bioeng.*, **37**, 1054-1065 (1991).
- [17] S. N. Agathos, E. Hellin, H. Ali-Khodja, S. Deseveaux, F. Vandermesse, H. Naveau, *Gas-phase methyl ethyl ketone biodegradation in a tubular biofilm reactor: microbiological and bioprocess aspects*, *Biodegradation*, **8**, 251-264 (1997).
- [18] B. Santek, M. Ivančić, P. Horvat, S. Novak, V. Marić, *Horizontal tubular bioreactors in biotechnology*, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **20**, 389-399 (2006).
- [19] A. K. Drame, C. Lobry, J. Harmand, A. Rapaport, F. Mazenc, *Muliple stable equilibrium profiles in tubular bioreactors*, *Math. Comp. Mod.*, **48**, 1840-1853 (2008).
- [20] T. O. Leiknes, H. Bolt, M. Engmann, H. Ødegaard, *Assessment of membrane reactor design in the performance of a hybrid biofilm membrane bioreactor (BF-MBR)*, *Desalination*, **199**, 328-330 (2006).
- [21] T. O. Leiknes, H. Ødegaard, *The development of a biofilm membrane bioreactor*, *Desalination*, **202**, 135-143 (2007).
- [22] J. M. Garrido, W.A.J. van Benthum, M.C.M. van Loosdrecht, J.J. Heijnen, *Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor*, *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 168-178 (2000).
- [23] W. K. Kwok, C. Picioreanu, S. L. Ong, M.C.M. van Loosdrecht, W.J. Ng, J. Heijnen, *Influence of biomass production and detachment forces on biofilm structures in a biofilm airlift suspension reactor*, *Biotechnol. Bioeng.*, **58**, 400-407 (1998).
- [24] C. Nicolella, M.C.M. van Loosdrecht, J.J. Heijnen, *Wastewater treatment with particulate biofilm reactors*, *J. Biotechnol.*, **80**, 1-33 (2000).
- [25] G. Olivieri, M.E. Russo, A. Marzocchella, P. Salatino, *Modeling of an aerobic*

- biofilm reactor with double-limiting substrate kinetics: Bifurcational and dynamical analysis*, Biotechnol. Progr., **27**, 1599-1613 (2011).
- [26] H. C. Flemming, T. R. Neu, D. J. Wozniak, *The EPS matrix: the "house of biofilm cells"*, J. Bacteriol., **189**, 7945-7947 (2007).
- [27] C. Picioreanu, *Multidimensional modeling of biofilm structure*, PhD Thesis, Department of Biotechnology, TU Delft, 1999.
- [28] M. C. M. van Loosdrecht, J. J. Heijnen, H. Eberl, J. U. Kreft, C. Picioreanu, *Mathematical modelling of biofilm structures*, Microbiol., **81**, 245-256 (2002).
- [29] A. Heydorn, A. T. Nielsen, M. Hentzer, C. Sternberg, M. Givskov, B. K. Ersbøll, S. Molin, *Quantification of biofilm structures by the novel computer program COMSTAT*, Microbiol., **146**, 2395-2407 (2000).
- [30] Y. Lin, R. D. Vidic, J. E. Stout, V. L. Yu, *Legionella in water distribution systems*, J. Am. Wat. W. Ass., **90**, 112-121 (1998).
- [31] C. A. Joseph, K. D. Ricketts, *Legionnaires disease in Europe 2007-2008*, Euro Surveill., **15**, 19493 (2010).
- [32] P. Lens (ed.), A. P. Moran (ed.), T. Mahony (ed.), P. Stoodley (ed.), V. O'Flaherty (ed.), *Biofilms in medicine, industry and environmental biotechnology: Characteristics, analysis and control*, IWA Publishing, 2003.
- [33] I. B. Beech, J. Sunner, *Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals*, Curr. Opin. Biotech., **15**, 181-186 (2004).
- [34] B. Tabiś, *Analiza teoretyczna i numeryczna procesu mikrobiologicznego w immobilizowanym biofilmie dla kinetyki wielosubstratowej*, Chem. Proc. Eng., **23**, 425-445 (2002).
- [35] B. Tabis, R. Grzywacz, *Assessment of finite dimensional approximations in integration of spherical biofilms for microbiological processes*, Environ. Prot. Eng., **37**, 59-71 (2011).
- [36] M. Grabas, J. Tomaszek, *Construction and fitting of the model of moving-bed biofilm reactors system*, Env. Prot. Eng., **28**, 115-120 (2002).
- [37] E. Kowalski, J. Mazierski, J. Suschka, *The effect of a support material on the nitrification rate in biofilm reactors*, Env. Prot. Eng., **36**, 45-61 (2010).
- [38] C. Kania, P. Kwapisz, *Badanie zmian chropowatości powłok przeciwporostowych w wyniku gromadzenia się na ich powierzchni biofilmu*, Ochr. Koroz.,

- 49, 68-70 (2006).
- [39] K. Myszka, K. Czaczyk, *Metody usuwania biofilmów bakteryjnych z powierzchni stałych*, Przem. Spoż., **61**, 18-21 (2007).
- [40] H. Eberl, C. Picioreanu, J. J. Heijnen, M. C. M. van Loosdrecht, *A three-dimensional numerical study on the correlation of spatial structure, hydrodynamic conditions, and mass transfer and conversion in biofilms*, Chem. Eng. Sci., **55**, 6209-6222 (2000).
- [41] M. C. M. van Loosdrecht, D. Eikelboom, A. Gjaltema, A. Mulder, L. Tjihuis, J. J. Heijnen, *Biofilm structures*, Wat. Sci. Technol., **32**, 35-43 (1995).
- [42] U. Pawlowsky, J.A. Howell, *Mixed culture biooxidation of phenol. I. Determination of kinetic parameters*, Biotechnol. Bioeng., **15**, 889-896 (1973).
- [43] S. Seker, H. Beyenal, B. Salih, A. Tanyolac, *Multi-substrate growth kinetics of Pseudomonas putida for phenol removal*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **47**, 610-614 (1997).
- [44] S. N. Dokianakis, M. Kornaros, G. Lyberatos, *Effect of wall growth on the kinetic modeling of nitrite oxidation in a CSTR*, Biotechnol. Bioeng., **93**, 718-726 (2006).
- [45] E. Y. Lee, *Continuous treatment of gas-phase trichloroethylene by Burkholderia cepacia G4 in a two-stage continuous stirred tank reactor/trickling biofilter system*, J. Biosci. Bioeng., **96**, 572-574 (2003).
- [46] H. Younesi, G. Najafpour, K. S. K. Ismail, A. R. Mohamed, A. H. Kamaruddin, *Biohydrogen production in a continuous stirred tank bioreactor from synthesis gas by anaerobic photosynthetic bacterium: Rhodospirillum rubrum*, Bioresour. Technol., **99**, 2612-2619 (2008).
- [47] F. Kollerup, A. J. Daugulis, *A mathematical model for ethanol production by extractive fermentation in a continuous stirred tank fermentor*, Biotechnol. Bioeng., **27**, 1335-1346 (1985).
- [48] J. Klein, B. Kressdorf, *Rapid ethanol fermentation with immobilized Zymomonas mobilis in a three stage reactor system*, Biotechnol. Lett., **8**, 739-744 (1986).
- [49] M. R. Castellar, F. Borrego, M. Cánovas, A. Manjón, J. L. Iborra, *Continuous ethanol production at high glucose concentrations by a passively immobilized Zymomonas mobilis system*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **31**, 249-252 (1989).

- [50] H. Horn, E. Morgenroth, *Transport of oxygen, sodium chloride, and sodium nitrate in biofilms*, Chem. Eng. Sci., **61**, 1347–1356 (2006).
- [51] H. Horn, H. Reiff, E. Morgenroth, *Simulation of growth and detachment in biofilm systems under defined hydrodynamic conditions*, Biotechnol. Bioeng., **81**, 607-617 (2003).
- [52] J. Makinia, S. A. Wells, *A general model of the activated sludge reactor with dispersive flow. I. Model development and parameter estimation*, Wat. Res., **34**, 3987-3996 (2000).
- [53] N. Lesage, M. Sperandio, C. Lafforgue, A. Cockx, *Calibration and application of a 1-D model for oxidation ditches*, Trans IChemE, **81**, 1259-1264 (2003).
- [54] C. Picioreanu, J. Xavier, M. C. M. van Loosdrecht, *Advances in mathematical modeling of biofilm structure*, Biofilms, **1**, 337-349 (2004).
- [55] B. Atkinson, I. S. Daoud, *A theory for the biological film reactor*, Trans. Inst. Chem. Eng., **46**, T245-T254 (1968).
- [56] H. Topiwala, G. Hamer, *Effect of wall growth in steady-state continuous cultures*, Biotechnol. Bioeng. **13**, 919-922 (1971).
- [57] U. Pawlowsky, J. Howell, C. Chi, *Mixed culture biooxidation of phenol. III. Existence of multiple steady states in continuous culture with wall growth*, Biotechnol. Bioeng., **15**, 905-916 (1973).
- [58] B. Atkinson, I. Davies, *The overall rate of substrate uptake (reaction) by microbial films. Part I-a biological rate equation*, Trans. Inst. Chem. Eng., **52**, 260-268 (1974).
- [59] B. E. Rittmann, P. L. McCarty, *Model of steady-state biofilm kinetics*, Biotechnol. Bioeng., **22**, 2343-2357 (1980).
- [60] O. Wanner, W. Gujer, *A multispecies biofilm model*, Biotechnol. Bioeng., **28**, 314-328 (1986).
- [61] O. Wanner, H. J. Eberl, E. Morgenroth, D. Noguera, C. Picioreanu, B. E. Rittmann, M. C. M. van Loosdrecht, *Mathematical modeling of biofilms*, IWA Scientific and Technical Report No. 18, IWA Task Group on Biofilm Modeling, 2006.
- [62] P. S. Stewart, M. A. Hamilton, B. R. Goldstein, B. T. Schneider, *Modeling biocide action against biofilms*, Biotechnol. Bioeng., **49**, 445-455 (1996).

- [63] P. S. Stewart, *Biofilm accumulation model that predicts antibiotic resistance of Pseudomonas aeruginosa biofilms*, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **38**, 1052-1058 (1994).
- [64] M. E. Roberts, P. S. Stewart, *Modelling protection from antimicrobial agents in biofilms through the formation of persister cells*, **151**, 75-80 (2005).
- [65] J. B. Pawley, ed., *Handbook of biological confocal microscopy*, Plenum Press, New York, 1996.
- [66] C. Picioreanu, M. C. M. Van Loosdrecht, J. J. Heijnen, *Mathematical modeling of biofilm structure with a hybrid differential-discrete cellular automaton approach*, *Biotechnol. Bioeng.*, **58**, 101-116 (1998).
- [67] J. U. Kreft, C. Picioreanu, J. W. T. Wimpenny, M. C. M. van Loosdrecht, *Individual-based modelling of biofilms*, *Microbiol.*, **147**, 2897-2912 (2001).
- [68] C. Picioreanu, M. C. M. van Loosdrecht, J. J. Heijnen, *Two-dimensional model of biofilm detachment caused by internal stress from liquid flow*, *Biotechnol. Bioeng.*, **72**, 205-218 (2001).
- [69] G. E. Pizarro, C. Garcia, R. Moreno, M. Sepulveda, *Two-dimensional cellular automaton model for mixed-culture biofilm*, *Wat. Sci. Technol.*, **49**, 193-198 (2004).
- [70] G. E. Pizarro, D. Griffeath, D. R. Noguera, *Quantitative cellular automaton model for biofilms*, *J. Environ. Eng.*, **127**, 782-789 (2001).
- [71] G. E. Pizarro, J. Teixeira, M. Sepúlveda, D. R. Noguera, *Bitwise implementation of a two-dimensional cellular automata biofilm model*, *J. Comput. Civil. Eng.*, **19**, 258-268 (2005).
- [72] E. Morgenroth, H. Eberl, M. C. M. van Loosdrecht, D. Noguera, G. Pizarro, C. Picioreanu, B. E. Rittmann, A. Schwarz, O. Wanner, *Comparing biofilm models for a single species biofilm system*, *Wat. Sci. Technol.*, **49**, 145-154 (2004).
- [73] E. Morgenroth, P. A. Wilderer, *Influence of detachment mechanisms on competition in biofilms*, *Water Research*, **34**, 417-426 (2000).
- [74] M. G. Fagerlind, J. S. Webb, N. Barraud, D. McDougald, A. Jansson, P. Nilsson, M. Harlén, S. Kjelleberg, S. A. Rice, *Dynamic modelling of cell death during biofilm development*, *J. Theor. Biol.*, **295**, 23-36 (2011).

- [75] Q. Liao, Y. J. Wang, Y. Z. Wang, R. Chen, X. Zhu, Y. K. Pu, D. J. Lee, *Two-dimension mathematical modeling of photosynthetic bacterial biofilm growth and formation*, Int. J. Hydrogen Energy (2012).
- [76] <http://www.khu.ac.ir/~ghaemi/page2/page2.html> (dostępność 14.02.2013)
- [77] A. Gjaltema, L. Tjihuis, M. C. M van Loosdrecht, J. J. Heijnen, *Detachment of biomass from suspended nongrowing spherical biofilms in airlift reactors*, Biotechnol. Bioeng., **46**, 258-269 (1995).
- [78] P. S. Stewart, *A model of biofilm detachment*, Biotechnol. Bioeng., **41**, 111-117 (1993).
- [79] I. M. Abu-Reesh, *Optimal design of chemostats connected in series with microbial wall growth*, Chem. Biochem. Eng. Q., **18**, 167-175 (2004).
- [80] M. Russo, P. Maffettone, A. Marzocchella, P. Salatino, *Bifurcational and dynamical analysis of a continuous biofilm reactor*, J. Biotechnol., **135**, 295-303 (2008).
- [81] A. Ajbar, *Stability analysis of the biodegradation of mixed wastes in a continuous bioreactor with cell recycle*, Wat. Res., **35**, 1201-1208 (2001).
- [82] Y. Zhang, M. A. Henson, *Bifurcation analysis of continuous biochemical reactor models*, Biotechnol. Progr., **17**, 647-660 (2001).
- [83] A. Namjoshi, D. Ramkrishna, *Multiplicity and stability of steady states in continuous bioreactors. Dissection of cybernetic models*, Chem. Eng. Sci., **56**, 5593-5607 (2001).
- [84] A. Namjoshi, A. Kienle, D. Ramkrishna, *Steady-state multiplicity in bioreactors. Bifurcation analysis of cybernetic models*, Chem. Eng. Sci., **58**, 793-800 (2003).
- [85] A. Ajbar, K. Alhumaizi, *Dynamics of the chemostat. A bifurcation theory approach*, CRC Press, London, New York 2012.
- [86] W. Rauch, H. Vanhooren, P. A. Vanrolleghem, *A simplified mixed-culture biofilm model*, Wat. Res., **33**, 2148-2162 (1999).
- [87] B. E. Rittmann, P. L. McCarty, *Model of steady-state biofilm kinetics*, Biotechnol. Bioeng., **22**, 2343-2357 (2004).
- [88] Q. Wang, T. Zhang, *Review of mathematical models for biofilms*, Solid State Commun., **150**, 1009-1022 (2010).
- [89] I. Klapper, J. Dockery, *Mathematical description of microbial biofilms*, SIAM

- Rev, **62**, 221–265 (2010).
- [90] H. T. Chang, B. E. Rittmann, D. Amar, R. Heim, O. Ehlinger, Y. Lesty, *Biofilm detachment mechanisms in a liquid fluidized bed*, Biotechnol. Bioeng., **38**, 499-506 (1991).
- [91] R. Kommedal, R. Bakke, *Modeling pseudomonas aeruginosa biofilm detachment*, HiT Working Paper no 3/2003, Telemark University College, Porsgrunn, 2003.
- [92] Y. Chisti, *Airlift bioreactors*, Elsevier, New York, 1989.
- [93] J. Monod, *Recherches sur la croissance des cultures bacteriennes*, Herman et Cie, Paris 1942.
- [94] K. Han, O. Levenspiel, *Extended Monod-equation for substrat, product and cell inhibition*, Biotechnol. Bioeng., **32**, 430-447 (1988).
- [95] J. F. Andrews, *A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates*, Biotechnol. Bioeng., **10**, 707-723 (1968).
- [96] C. D. Knightes, C. A. Peters, *Statistical analysis of nonlinear parameter estimation for Monod biodegradation kinetics using bivariate data*, Biotechnol. Bioeng., **69**, 260-270 (2000).
- [97] S. Guha, C. A. Peters, P. R. Jaffe, *Multisubstrate biodegradation kinetics of naphthalene, phenanthrene and pyrene mixtures*, Biotechnol. Bioeng., **65**, 491-499 (1999).
- [98] E. Sahinkaya, F. B. Dilek, *Biodegradation kinetics of 2,4-dichlorophenol by acclimated mixed cultures*, Journal Biotechnol., **127**, 716-726 (2007).
- [99] R. Babae, B. Binakdarpour, N. Fallah, *Kinetics of styrene biodegradation in synthetic wastewaters using an industrial activated sludge*, Journal Hazard. Mat., **184**, 111-117 (2010).
- [100] C. Lin, Y. Cheng, *Biodegradation kinetics of benzene, methyl tert-butyl ether and toluene as a substrate under various substrate concentrations*, Journal Chem. Technol. Biotechnol., **82**, 51-57 (2007).
- [101] H. Beyenal, S. N. Chen, Z. Lewandowski, *The double substrate growth kinetics of Pseudomonas aeruginosa*, Enzym. Microb. Technol., **32**, 92-98 (2003).
- [102] H. Horn, D. Hempel, *Substrate utilization and mass transfer in an autotrophic*

- biofilm system: Experimental results and numerical simulation*, Biotechnol. Bioeng., **53**, 363-371 (1997).
- [103] W.G. Characklis, K.C. Marshall, *Biofilms*, J. Wiley & Sons, New York 1989.
- [104] O. Wanner, P. Reichter, *Mathematical modeling of mixed-culture biofilms*, Biotechnol. Bioeng., **49**, 172-184 (1996).
- [105] C. Picioreanu, M.C.M. van Loosdrecht, J.J. Heijnen, *Effect of diffusive and convective substrate transport on biofilm structure formation: A two-dimensional modeling study*, Biotechnol. Bioeng., **69**, 504-515 (2000).
- [106] C. Picioreanu, M.C.M. van Loosdrecht, J.J. Heijnen, *Discrete-differential modeling of biofilm structure*, Wat. Sci. Technol., **39**, 115-122 (1999).
- [107] R. Duddu, D.L. Chopp, B. Moran, *A two-dimensional continuum model of biofilm growth incorporating fluid flow and shear stress based detachment*, Biotechnol. Bioeng., **103**, 92-104 (2009).
- [108] E. Alpkvist, I. Klapper, *A multidimensional multispecies continuum model for heterogeneous biofilm development*, Bull. Math. Biol., **69**, 765-789 (2007).
- [109] J.B. Xavier, C. Picioreanu, M.C.M. van Loosdrecht, *A modelling study of the activity and structure of biofilms in biological reactors*, Biofilms, **1**, 377-391 (2004).
- [110] W.C. Rheinboldt, J.V. Burkardt, *A locally parametrized continuation process*, ACM Trans. Math. Soft, **9**, 215-235 (1983).
- [111] R. Seydel, *Practical bifurcation and stability analysis*, Springer-Verlag, New York - Budapest, 1994.
- [112] B. Tabiś, *Zasady inżynierii reaktorów chemicznych*, WNT, Warszawa 2000.
- [113] F. Gebara, *Activated sludge biofilm wastewater treatment system*, Wat. Res., **33**, 230-238 (1999).
- [114] E. Shroeder, *Water and wastewater treatment*, McGraw-Hill, New York 1977.
- [115] K. Williamson, P.L. McCarty, *A model of substrate utilization by bacterial films*, Wat. Pollut. Contr. Fed., **48**, 9-24 (1976).
- [116] K. Hibiya, J. Nagai, S. Tsuneda, A. Hirata, *Simple prediction of oxygen penetration depth in biofilms for wastewater treatment*, Biochem. Eng. Journal, **19**, 61-68 (2004).
- [117] W.W. Kafarow, A.J. Winarow, L.S. Gordiejew, *Modelowanie reaktorów bioche-*

- micznych*, WNT, Warszawa 1983.
- [118] I.J. Dunn, E. Heinzle, J. Ingham, J.E. Prenosil, *Biological reaction engineering*, Wiley, Weinheim 2000.
- [119] B. Tabiś, R. Siudzińska, *The influence of biomass hold-up on the aeration conditions of microorganisms in an aerobic biodegradation process operated in a cascade of bioreactors*, Chem. Proc. Eng., **27**, 1431-1445 (2006).
- [120] R. Bakke, M.G. Trulear, J.A. Robinson, W.G. Characklis, *Activity of Pseudomonas aeruginosa in biofilms: Steady states*, Biotechnol. Bioeng., **26**, 1418-1414 (1984).
- [121] B.A. Finlayson, *The method of weighted residuals and variational principles*, Academic Press, New York 1972.
- [122] T. Hobler, *Dyfuzyjny ruch masy i absorbera*, WNT, Warszawa 1976.
- [123] W. Tang, L. Fan, *Steady state phenol degradation in a draft-tube, gas-liquid-solid fluidized-bed bioreactor*, AIChE J., **33**, 239-249 (1987).
- [124] W.T. Tang, K. Wisecarver, L.S. Fan, *Dynamics of a draft-tube gas-liquid-solid fluidized bed bioreactor for phenol biodegradation*, Chem. Eng. Sci., **42**, 2123-2134 (1987).
- [125] Z. Lewandowski, *Notes on biofilm porosity*, Wat. Res., **34**, 2620-2624 (2000).
- [126] X. Yang, H. Beyenal, G. Harking, Z. Lewandowski, *Quantifying biofilm structure using image analysis*, Journal Microb. Meth., **39**, 109-119 (2000).
- [127] T.C. Zhang, P.L. Bishop, *Evaluation of tortuosity factors and effective diffusivities in biofilms*, Wat. Res., **28**, 2279-2287 (1994).
- [128] P.L. Bishop, T.C. Zhang, Y.C. Fu, *Effects of biofilm structure, microbial distributions and mass-transport on biodegradation processes*, Wat. Sci. Technol., **31**, 143-152 (1995).
- [129] B. Tabiś, R. Siudzińska, *Ocena rozkładów gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie immobilizowanym na materiale drobnoziarnistym*, Przem. Chem., **84**, 250-253 (2005).
- [130] B. Tabiś, *Wpływ rozkładu gęstości i współczynników dyfuzji w biofilmie na stacjonarne cechy bioreaktora fluidyzacyjnego*, Inż. Chem. Proc., **26**, 325-338 (2005).
- [131] B.M. Peyton, *Effects of shear stress and substrate loading rate on Pseudomonas*

- aeruginosa* biofilm thickness and density, *Wat. Res.*, **30**, 29-36 (1996).
- [132] P. Stewart, *A review of experimental measurements of effective diffusive permeabilities and effective diffusion coefficients in biofilms*, *Biotechnol. Bioeng.*, **59**, 261-272 (1998).
- [133] P. S. Stewart, *Diffusion in biofilms*, *J. Bacteriol.*, **185**, 1485-1491 (2003).
- [134] H. Beyenal, Z. Lewandowski, *Combined effect of substrate concentration and flow velocity on effective diffusivity in biofilms*, *Wat. Res.*, **34**, 528-538 (2000)
- [135] H. Beyenal, S. Seker, A. Tanyolac, *Diffusion coefficients of phenol and oxygen in a biofilm of *Pseudomona putida**, *A.I.Ch.E. Journal*, **43**, 243-250 (1997).
- [136] H. Beyenal, Z. Lewandowski, *Internal and external mass transfer in biofilms grown at various flow velocities*, *Biotechnol. Progr.*, **18**, 55-61 (2002).
- [137] H. Beyenal, Z. Lewandowski, *Modeling mass transport and microbial activity in stratified biofilm*, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 4337-4348 (2005).
- [138] E. E. Gonzo, S. Wuertz, V. B. Rajal, *Continuum heterogeneous biofilm model - A simple and accurate method for effectiveness factor determination*, *Biotechnol. Bioeng.*, **109**, 1779-1790 (2012).
- [139] M. Bol, R.H. Mohle, M. Haesner, T.R. Neu, H. Horn, R. Krul, *3-D finite element model of biofilm detachment using real biofilm structures from CLSM data*, *Biotechnol. Bioeng.*, **103**, 177-186 (2009).
- [140] C.S. Laspidou, B.E. Rittmann, *Evaluating trends in biofilm density using the UMCCA model*, *Wat. Res.*, **38**, 3362-3372 (2004).
- [141] J. D. Chambless, P. S. Stewart, *A three-dimensional computer model analysis of three hypothetical biofilm detachment mechanisms*, *Biotechnol. Bioeng.*, **97**, 1573-1584 (2007).
- [142] C. Picioreanu, M. C. M. van Loosdrecht, J. J. Heijnen, *A new combined differential-discrete cellular automaton approach for biofilm modeling: Application for growth in gel beads*, *Biotechnol. Bioeng.*, **57**, 718-740 (1998).
- [143] <http://software.intel.com/en-us/articles/fast-random-number-generator-on-the-intel-pentiumr-4-processor> (dostępność 21.03.2013).
- [144] M. Ivanëić, B. Santek, S. Novak, V. Marić, *Fermentative bioconversion in a horizontal rotating tubular bioreactor*, *Proc. Biochem.*, **39**, 995-1000 (2004).
- [145] T. Rezić, B. Santek, S. Novak, V. Marić, *Heterotrophic cultivation of*

- Paracoccus denitrificans* in a horizontal rotating tubular bioreactor, World Journ. Microbiol. Biotechnol., **23**, 987-996 (2007).
- [146] M. Zeiner, T. Rezić, B. Santek, I. Rezić, S. Hann, G. Stingeder, *Removal of Cr, Mn, and Co from Textile Wastewater by Horizontal Rotating tubular bioreactor*, Envir. Sci. Technol., **46**, 10690-10696 (2012).
- [147] B. Santek, P. Horvat, S. Novak, B. Mayr, A. Moser, V. Maric, *Mathematical modeling of mixing in a horizontal rotating tubular bioreactor: Simple flow model*, Bioproc. Eng., **14**, 195-204 (1996).
- [148] B. Santek, P. Horvat, S. Novak, B. Mayr, A. Moser, V. Marić, *Mathematical modeling of mixing in a horizontal rotating tubular bioreactor: "Spiral flow" model*, Bioproc. Eng., **14**, 223-229 (1996).
- [149] Y. Watanabe, D.O. Hall, *Photosynthetic CO₂ fixation technologies using a helical tubular bioreactor incorporating the filamentous cyanobacterium spirulina-platensis*, En. Conv. Manag., **36**, 721-724 (1995).
- [150] M. A. Syed, P. F. Henshaw, *Effect of tube size on performance of a fixed-film tubular bioreactor for conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur*, Wat. Res., **37**, 1932-1938 (2003).
- [151] E. Boran, E. Ozgur, J. van der Burg, M. Yucel, U. Gunduz, I. Eroglu, *Biological hydrogen production by Rhodobacter capsulatus in solar tubular photo bioreactor*, Journal Clean. Prod., **18**, S29-S35 (2010).
- [152] C. Gonzalez, J. Marciniak, S. Villaverde, C. Leon, P.A. Garcia, R. Munoz, *Efficient nutrient removal from swine manure in a tubular biofilm photo-bioreactor using algae-bacteria consortia*, Wat. Sci. Technol., **58**, 95-102 (2008).
- [153] H.L. Chang, L. Alvarez-Cohen, *Two-stage methanotrophic bioreactor for the treatment of chlorinated organic wastewater*, Wat. Res., **31**, 2026-2036 (1997).
- [154] A.K. Drame, C. Lobry, J. Harmand, A. Rapaport, F. Mazenc, *Multiple stable equilibrium profiles in tubular bioreactors*, Math. Comp. Mod., **48**, 1840-1853 (2008).

SUMMARY

This dissertation concerns nonlinear steady-states properties of microbiological processes occurring in continuous bioreactors with biofilm. Results of the analysis can be used for drawing conclusions regarding operation of microbiological processes in industry and laboratory scale.

The analysis takes into account different kinetic models of microbiological processes, different models of biofilm and two boundary hydrodynamic models, i.e. perfect mixing and plug flow. The idea of perfect mixing was used to examine properties of continuous tank bioreactors, whereas the idea of plug flow was used for tubular bioreactors.

For continuous stirred tank bioreactors following research problems were solved:

- determination of steady-states branches of these bioreactors for single-substrate and double substrate kinetics;
- determination of local stability of the steady-states.

For bioreactors characterized by plug flow, their steady-states characteristics were defined by determining the steady-states for double-substrate kinetics.

The main cognitive goal of the thesis was to determine the influence of the presence of the biofilm on process characteristics of the bioreactors. Also goals with application character were stated.

The model of the dynamics of biofilm growth was presented. It concern both double-substrate and single-substrate kinetics. The model was used to examine the influence of decay rate constant k_0 and detachment rate constant k_{det} on steady-state properties of a biofilm. Both quantities reveal strong influence on overall biofilm thickness L_b . Moreover the value of the decay rate constant k_0 does not influence the profiles of substrates as it can be expected.

In the work the conception of moving profiles was introduced. According to this idea, even when overall biofilm thickness L_b is increasing, the diffusional penetration depth L_a can be constant. The elaborated method for calculation of the diffusional

penetration depth L_a in flat biofilm was used to determine steady-states branches, combined with the local parameterization algorithm.

Steady-states branches of a stirred-tank bioreactor determined for Monod kinetics were compared with the experimental data. The empirical data indicates the presence of the biomass in the liquid phase below $\tau_{kryt.}$, i.e. at conditions of biomass washout from the liquid phase. It proves the biomass immobilization on bioreactor's walls and biomass transfer to the liquid phase.

Considerations concerning double-substrate process proceeding in a stirred-tank bioreactor were illustrated using aerobic biodegradation of phenol as an example.

Consequences of the presence of the biomass on the bioreactor's walls were discussed based on comparison with results obtained according to models neglecting the biofilm. Two limit cases of biomass transfer to the liquid phase were discussed. Introduced parameter $X_B = 0$ correspond to the absence of active biomass transfer, and $X_B = 1$ means that all biomass formed in the biofilm is transferred to the liquid phase. From the comparison of the steady-states branches, following conclusions were drawn:

- Taking the presence of the biofilm fundamentally changes the location of steady-states branches compared to the process without the biofilm, even when active biomass transfer is neglected ($X_B = 0$).
- When a biofilm forms in a bioreactor, then the washout of the biomass from the liquid phase does not cause the irreversible loss of the bioreactor productivity.
- The presence of the biofilm in the bioreactors causes shift of the turning point on the steady-states branches in the direction of greater flow rates, what enables increasing the bioreactor's loading.
- The presence of the biofilm causes decrease of the multiple steady-states range compared to the process without the biofilm.
- While decreasing the mean residence time of liquid in the bioreactor, the inversion of reagents' profiles occurs, which is hitherto an unknown phenomenon. This inversion can indicate the change of roles of substrates limiting the biomass growth.

The limit position of steady-states branches corresponding to $X_B = 1$ can be used for verification of experimental equation determining the biofilm detachment rate.

The method for determination of linear stability of steady-states of multi-substrate aerobic process occurring in a bioreactor with biofilm was proposed. For solving

boundary value problem in the biofilm the method of orthogonal collocation was chosen. It was shown that the method is highly effective and accurate. The method of orthogonal collocation was compared with shooting method. Both steady-states branches and substrates profiles were the basis for this comparison.

In the work it was shown, that the bioreactor's size influences the number of multiple steady-states. Classic chemical processes do not exhibit this phenomenon. The influence of the specific area a_s is strong. For sufficiently high specific area a_s , the turning point on the steady-states branches disappears, causing absence of multiple steady-states, which are typical for process with inhibiting effect. This increases the process safety, because there is no violent decrease in the degree of conversion of the carbonaceous substrate.

Further, the influence of distribution of the biofilm density and diffusion coefficients in the biofilm on the properties of a stirred-tank bioreactor was examined. The method for determination of these distributions, i.e. $\rho_b(x)$ and $D_{ei}(x)$, based on empirical data was presented.

Besides empirical data, which were used for obtaining the functions $\rho_b(x)$ and $D_{ei}(x)$, also mathematical model based on the theory of cellular automata were elaborated. The model was used to determine the heterogeneity of the biofilm. Aerobic biodegradation of phenol was chosen as an example. The aerobic process with inhibition was not, up to now, a subject of any work concerning modeling using cellular automata. It was shown that the model can be used when empirical data is not available. The parallel algorithm and certain modifications of the program were performed in order to increase the efficiency of computer program.

The steady-states branches obtained with distributions of biomass density and diffusion coefficients were compared with the branches obtained with accepting integral averages of these quantities. The comparison indicates the weak influence of the biofilm heterogeneity on the bioreactors' characteristics. The explanation is also presented, arising from the comparison of the profiles obtained with model taking into account the distributions of biofilm density and diffusion coefficients with profiles obtained with accepting integral averages of these quantities. The results are rather surprising, because in many centers in the world, examinations of biofilm morphology are performed.

The results indicate that the design of the CSTBR can be performed without taking into account the distribution of the biofilm density and diffusion coefficients.

The CSTBRs which are used in laboratory scale for kinetic experiments have large specific area. It was shown that in such bioreactors, the influence of the biofilm on the concentration of biomass in the liquid phase is large. Hence, the determination of the biomass yield coefficient w_{BA} using model without taking into consideration the biofilm will be performed incorrectly.

The last part of the work concerns modeling and analysis of the bioreactor with plug flow. The heterogeneous model for aerobic double-substrate process was created. In the literature, model with such structure have not been discussed. It was proved that the equations formed for co-current bioreactor can be applied for description of horizontal tubular bioreactor aerated on all its length. Because of the shape of the surface for biofilm growth, the spherical geometry was accepted.

Original method for determination of steady-states was proposed. The solution of the model is based on solving boundary value problem describing the biofilm phase at the every step of integrating the liquid phase. For solving the boundary value problem the orthogonal collocation method was chosen. The accuracy of the method was evaluated. As an example, the aerobic biodegradation of glucose using *Pseudomonas aeruginosa* was chosen.

The quantitative evaluation of the biofilm presence in tubular bioreactor leads to two important conclusions.

- Even for very low mean residence time of the liquid phase it is possible to obtain high degrees of conversion of the carbonaceous substrate. It is possible for bioreactors with small diameters and resulting high specific area for biofilm growth.
- For bioreactors with small diameters, the biomass transfer to the liquid phase does not significantly influence obtained degree of the conversion of the carbonaceous substrate. The biofilm presence is sufficiently.

The influence of the bioreactor diameter was examined. It arises that in bioreactors with large diameter the process can not be conducted effectively. The process can not be guided at all in the bioreactor with plug flow when there is no biofilm.

The model of tubular bioreactor as well as the algorithm for determination of steady-states can be used for design of devices fulfilling criteria of safety and productivity.

It was shown that at certain value of the coordinate of the bioreactor length Z the inversion of the substrates occurs. This phenomenon has also important design significance.