

**Ireneusz GRUBECKI**

e-mail: ireneusz.grubecki@utp.edu.pl

Zakład Inżynierii Chemicznej i Bioprocessowej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

**Jak najefektywniej oczyszczać ścieki przemysłowe z nadtlenu wodoru?****Wstęp**

Ponad 100 l świeżej wody zużywa się w przemyśle włókienniczym do przetwarzania 1 kg tkanin, w szczególności do ich wybielania i przemywania. Po tych operacjach zachodzi konieczność usuwania resztek czynnika wybielającego (nadtlenu wodoru), by umożliwić ponowne wykorzystanie oczyszczonej wody i zmniejszyć w ten sposób zużycie świeżej. [Fruhvirth i in., 2002]. W tym celu preferowane jest zastosowanie katalazy, która nie tylko rozkłada  $H_2O_2$  na tlen i wodę, lecz również znacząco obniża sumaryczne koszty przebiegu procesu [Eberhardt i in., 2004]. W praktyce przemysłowej proces rozkładu nadtlenu wodoru (RNW) prowadzony jest izotermicznie w temperaturze powyżej  $60^\circ C$ , chociaż optymalna aktywność katalazy osiągana jest w zakresie umiarkowanych temperatur [Horst i in., 2006].

Problem doboru optymalnych warunków temperaturowych w okresowym procesie rozkładu  $H_2O_2$  jest zadaniem trudnym i szczegółowo analizowany był wcześniej [Grubecki, 2010]. Jednak rozwiązanie uzyskane w analizie optymalizacyjnej spełnia jedynie kryteria matematyczne, a nie uwzględnia racjonalnego aspektu ekonomicznego, który nie powinien być pominięty w aplikacjach przemysłowych. Jest on niewątpliwie związany jest z czasem przebiegu procesu – im czas jest on krótszy, tym lepsze wskaźniki ekonomiczne są osiągane.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę, na podstawie której dokonano doboru optymalnych warunków temperaturowych, które minimalizują czas przebiegu procesu rozkładu nadtlenu wodoru przez natywną katalazę *Terminox Ultra* (KTU) z uwzględnieniem górnego i dolnego ograniczenia temperaturowego. Na jej podstawie porównano czasy przebiegu procesu prowadzonego w warunkach izotermicznych (WI) oraz przy optymalnym profilu temperatury (OPT) obliczając ich iloraz. Ten prosty wskaźnik (iloraz czasów trwania) może okazać się bardzo ważnym w praktyce przemysłowej, gdyż uzasadnia (lub nie) przebieg procesu przy optymalnym profilu temperatury.

**Model matematyczny i jego rozwiązanie****Podstawowe równania modelowe**

Rozpatrzono proces rozkładu  $H_2O_2$  przez natywną KTU prowadzony w reaktorze okresowym z idealnym wymieszaniami przy stężeniu substratu mniejszych od  $0,02 \text{ kmol m}^{-3}$ . Przy takich założeniach model matematyczny procesu, po wprowadzeniu bezwymiarowych zmiennych stanu  $\bar{C}_i = C_i/C_{i0}$  ( $i = E, S$ ), przedstawia się następująco [Grubecki, 2010, 2016]:

$$-\frac{d\bar{C}_S}{dt} = k'_R \bar{C}_E \bar{C}_S \quad \bar{C}_S(t=t_0) = 1, \quad \bar{C}_S(t=t_f) = \bar{C}_{Sf} \quad (1a)$$

$$-\frac{d\bar{C}_E}{dt} = k'_D \bar{C}_E \bar{C}_S \quad \bar{C}_E(t=t_0) = 1, \quad \bar{C}_E(t=t_f) = \bar{C}_{Ef} \quad (1b)$$

gdzie  $\bar{C}_E, \bar{C}_S$  oznaczają odpowiednio aktywność enzymu (katalazy) oraz stężenie substratu (nadtlenu wodoru).

Wpływ temperatury na stałe szybkości reakcji  $k_R$  ( $k'_R = k_R C_{E0}$ ) i dezaktywacji  $k_D$  ( $k'_D = k_D C_{S0}$ ) opisuje równanie Arrheniusa.

Aby osiągnąć postawiony w pracy cel rozpatrzono proces prowadzony w warunkach izotermicznych oraz przy optymalnym sterowaniu temperaturą z uwzględnieniem dolnego  $T_{min}$  i górnego  $T_{max}$  ograniczenia temperaturowego.

**Rozwiązanie modelu w warunkach izotermicznych**

Analizując warunki izotermiczne problem polega na znalezieniu temperatury reakcji  $T_{isot}$ , zapewniającej osiągnięcie zadanych wartości końcowych stężenia substratu  $\bar{C}_{Sf}$  i aktywności enzymu  $\bar{C}_{Ef}$ ,

oraz czasu jej trwania  $t_{f, isot}$ .

$$T_{isot} = \left\{ \frac{R}{(E_D - E_R)} \ln \left[ \frac{k_{D0} C_{S0} (1 - \bar{C}_{Sf})}{k_{R0} C_{E0} (1 - \bar{C}_{Ef})} \right] \right\}^{-1} \quad (2)$$

$$t_{f, isot} = k_{D0}^{-1} \left[ \frac{k_{D0} C_{S0}^{1/E} (1 - \bar{C}_{Sf})^{1/E}}{k_{R0} C_{E0} (1 - \bar{C}_{Ef})} \right]^{E/(E-1)} \cdot \frac{(1 - \bar{C}_{Ef})}{\bar{C}_{Ef}} \quad (3a)$$

$$\bar{C}_{Ef} = \bar{C}_{Sf}$$

$$t_{f, isot} = k_{D0}^{-1} \left[ \frac{k_{D0} C_{S0}^{1/E} (1 - \bar{C}_{Sf})}{k_{R0} C_{E0} (1 - \bar{C}_{Ef})^{1/E}} \right]^{E/(E-1)} \cdot \frac{\ln(\bar{C}_{Sf} / \bar{C}_{Ef})}{(\bar{C}_{Sf} - \bar{C}_{Ef})} \quad (3b)$$

$$\bar{C}_{Ef} \neq \bar{C}_{Sf}$$

W równ. (2) i (3)  $E_D$  i  $E_R$  oznaczają odpowiednio energię aktywacji dezaktywacji i reakcji.

**Optymalne sterowanie temperaturą**

Analizując optymalne warunki temperaturowe problem optymalizacyjny polegał na znalezieniu profilu temperatury  $T_{opt}(t)$ , który przy danych wartościach początkowych  $\bar{C}_S(t=0) = 1$  i  $\bar{C}_E(t=0) = 1$  oraz zadanych wartościach końcowych  $\bar{C}_{Sf}$  i  $\bar{C}_{Ef}$  minimalizuje czas przebiegu procesu  $t_{f, opt}$ . W rozwiązaniu podjętego problemu optymalizacyjnego wykorzystano metodę rachunku wariacyjnego [Grubecki, 2016]. W rezultacie uzyskano równanie stacjonarnie optymalnego profilu temperatury (SOPT)

$$T_{stat}(t) = \left\{ \frac{R}{E_D} \ln \left\{ \left[ \frac{E^2 k_{D0} C_{S0} (1 - \bar{C}_{Sf}^{1/E})}{k_{R0} C_{E0} (1 - \bar{C}_{Ef}^E)} \right]^{E/(E-1)} \bar{C}_{Ef}^E \bar{C}_S \right\} \right\}^{-1} \quad (4)$$

i czasu przebiegu procesu w analizowanych warunkach temperaturowych

$$t_{f, stat} = k_{D0}^{-1} \left\{ \frac{E^{(E+1)/E} k_{D0} C_{S0}^{1/E} (1 - \bar{C}_{Sf}^{1/E})}{k_{R0} C_{E0} (1 - \bar{C}_{Ef}^E)^{1/E}} \right\}^{E/(E-1)} \quad (5)$$

gdzie  $E = E_D / E_R$ .

W praktyce przemysłowej reakcje enzymatyczne prowadzone są zazwyczaj przy uwzględnieniu ograniczeń temperaturowych. Stąd, w niniejszych rozważaniach do analizy wprowadzono dolne  $T_{min}$  i górne  $T_{max}$  ograniczenie temperaturowe. Punkty przełączenia części stacjonarnej profilu z dolnym i górnym odcinkiem izotermicznym zostały wyznaczone w sposób opisany we wcześniejszej pracy autora [Grubecki, 2016].

**Analiza wyników****Matematyczna postać ocenianego wskaźnika**

Aby sprawdzić, jak bardzo korzystny jest przebieg procesu przy optymalnym sterowaniu temperaturą  $T_{opt}(t)$  w porównaniu z procesem izotermicznym obliczono iloraz czasów trwania procesu w porównywanych warunkach. Wiadomo, że  $t_{f, isot} > t_{f, opt}$ , zatem oceniany wskaźnik  $t_{f, isot} / t_{f, opt}$  przyjmuje postać

$$\frac{t_{f, isot}}{t_{f, opt}} = \frac{t_{f, isot}}{t_{f, b1} + t_{f, stat} + t_{f, b2}} \quad (6)$$

gdzie  $t_{f, isot}, t_{f, stat}, t_{b1}, t_{b2}$  oznaczają odpowiednio czasy procesu izotermicznego, stacjonarnej części procesu optymalnego oraz części izotermicznych procesu optymalnego przebiegających wzdłuż dolnego i górnego ograniczenia temperaturowego. Czasy te wyzna-

cza się na podstawie rów. (3) i (5) stosując zasadę optymalności Bellmana [Bellman, 1957; Grubecki, 2016].

Z praktycznego punktu widzenia wskaźnik opisany zależnością (6) w prosty sposób uzasadnia (lub nie) zastosowanie optymalnego profilu temperatury w warunkach przemysłowych.

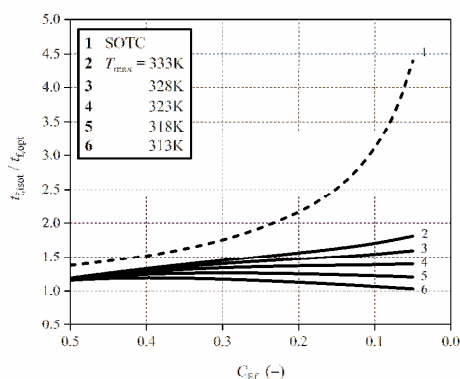
### Graficzna interpretacja

Interpretację graficzną wskaźnika (6) obliczonego dla różnych  $T_{max}$  ilustruje rys. 1. Ze spadkiem  $\bar{C}_{Ef}$  wartość ilorazu  $t_{f,isol}/t_{f,opt}$  wzrasta i jest znacznie większa w stacjonarnym procesie optymalnym ( $j = stat$ ) (Rys. 1, krzywa 1), aniżeli w procesie przebiegającym przy aktywnych ograniczeniach temperaturowych ( $j = opt$ ) (krzywe 2-6).

Tab. 1. Parametry użyte w obliczeniach

Parametr	Jednostka	Wartość
$C_{S0}$	$kmol \cdot m^{-3}$	0,005±0,015
$E_R$	$J \cdot mol^{-1}$	11590
$E_D$	$J \cdot mol^{-1}$	44822
$k_{RO}C_{E0}$	$h^{-1}$	$1,11 \cdot 10^3$
$k_{D0}$	$m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot h^{-1}$	$8,09 \cdot 10^9$

Odchylenie między wartościami  $t_{f,isol}/t_{f,stat}$  i  $t_{f,isol}/t_{f,opt}$  zależy od różnicy pomiędzy  $T_{max} - T_{min}$ . Im większa jest wspomniana różnica tym większe korzyści - w porównaniu z warunkami izotermicznymi - uzyskuje się stosując optymalne sterowanie temperaturą w praktyce przemysłowej. Nie zawsze jednak wartość ilorazu  $t_{f,isol}/t_{f,opt}$  wzrasta, gdy  $\bar{C}_{Ef}$  maleje. Można zauważyć, że dla pewnych wartości  $\bar{C}_{Ef}$  temperatura procesu izotermicznego może zmierzać do wartości  $T_{max}$  ( $T_{isot} \rightarrow T_{max}$ ). Wówczas optymalny profil temperatury składa się z części stacjonarnej ( $T_{stat}(t)$ ) oraz w przeważającej części, lub nawet w całości, z odcinka izotermicznego na poziomie  $T = T_{max}$ . W konsekwencji, ze spadkiem  $\bar{C}_{Ef}$  wartość ilorazu  $t_{f,isol}/t_{f,opt}$  zmierza do jedności (Rys. 1, krzywa 5 i 6). Zatem, w takiej sytuacji OPT jest polityką izotermiczną na poziomie  $T_{isot} = T_{max}$ .

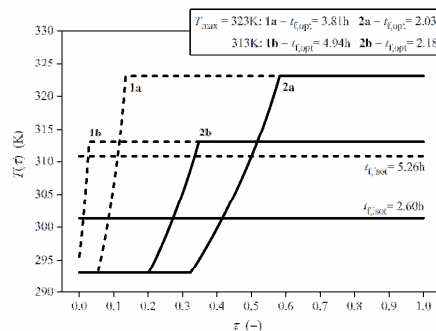


Rys. 1. Graficzna interpretacja ilorazu  $t_{f,isol}/t_{f,opt}$  jako funkcji  $T_{max}$  i  $\bar{C}_{Ef}$  dla  $C_{S0} = 0.01 \text{ kmol m}^{-3}$ ,  $T_{min} = 293K$  oraz  $\bar{C}_{Sf} = 0.05$

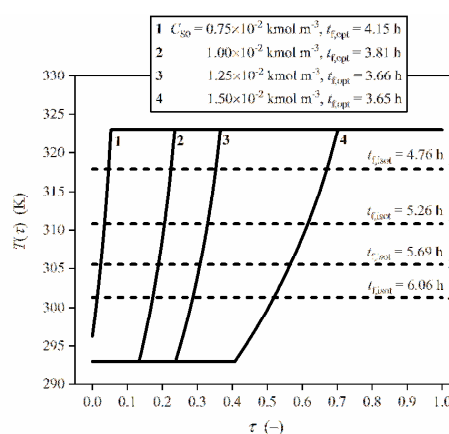
### Przykładowe przebiegi optymalnych profili temperatury

Na rys. 2 i 3 zilustrowano optymalne profile temperatury oraz warunki izotermiczne w rozważanym procesie. Dla przypadku przedstawionego na rys. 2 wartość wskaźnika  $t_{f,isol}/t_{f,stat}$  obliczonego dla procesu prowadzonego przy SOPT wynosi odpowiednio 1.519 dla  $\bar{C}_{Ef} = 0.4$  oraz 3.108 dla  $\bar{C}_{Ef} = 0.1$ . Z kolei w procesie przebiegającym przy OPT wartość ilorazu  $t_{f,isol}/t_{f,opt}$  są równe odpowiednio 1.282 i 1.380 dla  $T_{max} = 323K$  oraz 1.192 i 1.065 dla  $T_{max} = 313K$ . Dodatkowo, spadek stężenia  $H_2O_2$  powoduje skrócenie części izotermicznej profilu optymalnego przebiegającej na poziomie  $T_{min}$  oraz części stacjonarnej, co świadczy o przebiegu procesu w zakresie wyższych temperatur (Rys. 3). W konsekwencji, wartość ocenianego ilorazu  $t_{f,isol}/t_{f,opt}$  zmierza do jedności (lub ją osiąga). Oznacza to, że temperatura procesu izotermicznego  $T_{isot}$

oraz optymalna polityka temperaturowa odpowiadają maksymalnej temperaturze dopuszczalnej  $T_{max}$ .



Rys. 2. Optymalne sterowanie temperaturą z dolnym ( $T_{min} = 293K$ ) i górnym ( $T_{max} = 323K$  i  $313K$ ) ograniczeniem temperaturowym oraz warunki izotermiczne w procesie RNW przez KTU dla  $\bar{C}_{Sf} = 0.05$  oraz  $\bar{C}_{Ef} = 0.4$  (l. ciągła)  $\bar{C}_{Ef} = 0.1$  (l. przerywana)



Rys. 3. Optymalne sterowanie temperaturą z dolnym ( $T_{min} = 293K$ ) i górnym ( $T_{max} = 323K$ ) ograniczeniem temperaturowym (l. ciągła) oraz warunki izotermiczne (l. przerywana) dla różnych stężeń początkowych  $H_2O_2$  oraz  $\bar{C}_{Sf} = 0.05$  oraz  $\bar{C}_{Ef} = 0.1$

## Wnioski

Z przeprowadzonej analizy wynika, że przy ustalonych warunkach operacyjnych istnieje określona wartość  $\bar{C}_{Ef}$ , która zapewni największą redukcję czasu przebiegu procesu wynikającą z zastosowania OPT zamiast WI. W sytuacji przedstawionej na rys. 1, wspomniane wartości aktywności wynoszą 0,05 dla  $T_{max} = 333K$ , 328K i 323K, oraz 0,3 dla  $T_{max} = 318K$  i 0,4 dla  $T_{max} = 313K$ . Im większa jest różnica  $T_{max} - T_{min}$ , tym bardziej uzasadnione jest zastosowanie optymalnego sterowania temperaturą w procesie rozkładu nadtlenu wodoru.

## LITERATURA

Bellman R., (1957). *Dynamic Programming*. Princeton Uni. Press, New Jersey  
 Eberhardt A. M., Pedroni V., Volpe M., Ferreira M. L., (2004). Immobilization of catalase from *Aspergillus niger* on inorganic and biopolymeric supports for  $H_2O_2$  decomposition. *Appl. Catal. B-Environ.*, 47(3), 153-163. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.08.007  
 Fruhwirth G. O., Paar A., Gudelj M., Cavaco-Paulo A., Robra K. H., Gubitz G. M., (2002). An immobilized catalase peroxidase from the alkalothermophilic *Bacillus SF* for the treatment of textile-bleaching effluents. *Microb. Appl. Biotechnol.*, 60(0), 313-319. DOI: 10.1007/s00253-002-1127-0  
 Grubecki I., (2010). Optimal temperature control in a batch bioreactor with parallel deactivation of enzyme. *J Process Control*, 20(5), 573-584. DOI: 10.1016/j.jprocont.2010.02.009  
 Grubecki I., (2016). How to run biotransformations - At the optimal temperature control or isothermally? Mathematical assessment. *J. Proc. Control*, 44(0), 79-91. DOI: 10.1016/j.jprocont.2016.05.005  
 Horst F., Rueda E. H., Ferreira M. L., (2006). Activity of magnetite-immobilized catalase in hydrogen peroxide decomposition. *Enzyme Microb. Technol.*, 38(7), 1005-1012. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2005.08.035