

光生物反应器脱除空气中 CO₂ 的模型研究

Model Study on CO₂ Removal by Photobioreactor

程桂林¹ 程丽华¹ 周成旭² 张 林¹ 陈欢林^{1*}

CHENG Gui-Lin¹, CHENG Li-Hua¹, ZHOU Cheng-Xu², ZHANG Lin¹ and CHEN Huan-Lin^{1*}

¹ 浙江大学化学工程与生物工程学系 杭州 310027

² 宁波大学海洋生物重点实验室 宁波 315211

¹ Department of Chemical and Biochemical Engineering, Hangzhou 310027, China

² Marine Biotechnology Key Lab of Ningbo University, Ningbo 315211, China

摘 要 微藻光生物反应器具有脱除空气中 CO₂ 能力。从光生物反应器构型、进气流速、混合传质、及微藻光合/呼吸速率等方面,探讨气升式光生物反应器脱除空气中 CO₂ 效果,提出了时间离散化和集中参数法两种分析方法。运用集中参数法建立了气升式柱型光生物反应器脱除 CO₂ 的数学模型,模拟了藻液中溶氧浓度(DO)、pH 随时间的变化情况,及进气 CO₂ 浓度影响,预测并验证了光照条件下出气 CO₂、O₂ 浓度的变化趋势。模拟结果和实验数据基本吻合,所提出的模型对光生物反应器的优化设计、微藻的高密度培养,及 CO₂ 去除能力预测具有参考意义。

关键词 CO₂ 去除,光生物反应器,溶氧(DO)

中图分类号 R392.11 文献标识码 A 文章编号 1000-3061(2006)05-0821-08

Abstract The key point of study on CO₂ removal by microalgae cultured in a photobioreactor is to improve CO₂ removal capability. In this paper, a model of air-lift photobioreactor was developed by combination of conditions including the velocity of flow, the degree of mixing, the gas-liquid mass transfer and the rate of photosynthesis, and two corresponding simplified methods, such as time discretization and lumped parameters were put forward. Using a method of lumped parameters, the model for simulation of time course of DO, pH in the column air-lift photobioreactor and prediction of CO₂, O₂ concentrations in the outlet gas under different CO₂ concentration in the aeration gas was thoroughly discussed. Experimental data were also used to verify the model which could potentially be applied to rational design of the photobioreactor, high-density culture of microalgae and efficient removal of CO₂.

Key words CO₂ removal, photobioreactor, dissolved oxygen(DO)

微藻光生物反应器(PBR)由于具有光合速率高、环境适应性强及易于与其它工程技术集成等优点,能有效固定 CO₂ 并产生 O₂,与人体呼吸系统形成良性循环,在密闭空气中 CO₂ 脱除方面具有潜在

应用价值^[1]。

微藻光生物反应器脱除 CO₂ 研究主要集中于 PBR 构型、进气 CO₂ 浓度、溶氧(DO)抑制和气液传质效果四个方面。Weiland^[2]指出导流管与反应器

Received: April 26, 2006; Accepted: May 31, 2006.

This work was supported by the grants from the National Natural Sciences Foundation of China(No.20576114) and Key Knowledge Innovation Project of MOE(No.705028).

* Corresponding author: Tel: 86-571-87953802; Fax: 86-571-87952121; E-mail: chenhl@che.zju.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(No.20576114),教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(No.705028)

直径的比率为 0.8 ~ 0.9 时氧气传质系数与混合效果最好,直径比 0.6 时可达到较高液体循环速率; Weissman 等^[3]认为管式 PBR 长径比高达 2000 ~ 10 000,有利于高效利用碳源,且溶液 pH 小于 8.5 时(即液相中 CO₂ 浓度大于 65 μmol/L)才能保证海藻类植物较优的产量,但溶氧累积严重。相关研究报道^[4,5], DO 超过空气中 O₂ 在水中饱和浓度(0.2247 mol O₂/m³, 20℃)将会抑制微藻的光合作用,且强光照条件下较高 DO 将导致严重的光氧化,特别是封闭式 PBR 中 DO 过高更易抑制微藻的光合作用。对于气液传质效果,一些研究人员^[6-9]提出了 CO₂ 传质系数的各种经验公式及其适用性,还有些研究者^[10,11]对微藻的光合/呼吸速率进行了研究,推导了 O₂ 与 CO₂ 的产生和消耗速率方程。

结合上述影响 CO₂ 脱除效果各个因素, Rubio 等^[4]针对管型 PBR 预测了 CO₂ 和 DO 浓度分布,采用间歇注射纯 CO₂ 补充微藻生长所需碳源,且忽略溶氧累积效应。

本研究提出了比较全面的气升式 PBR 模型,给出了模型的两种简化形式及其适用范围。着重模拟了气升式柱型 PBR 藻液中 pH、DO 随时间变化情况,及进气 CO₂ 浓度影响,预测并验证了光照条件下出气 CO₂、O₂ 浓度的变化趋势。

1 实验装置与材料

1.1 实验装置

实验中采用了 10L 气升式柱型光生物反应器,装置流程如图 1 所示,其内外径及高度如表 1 所示。

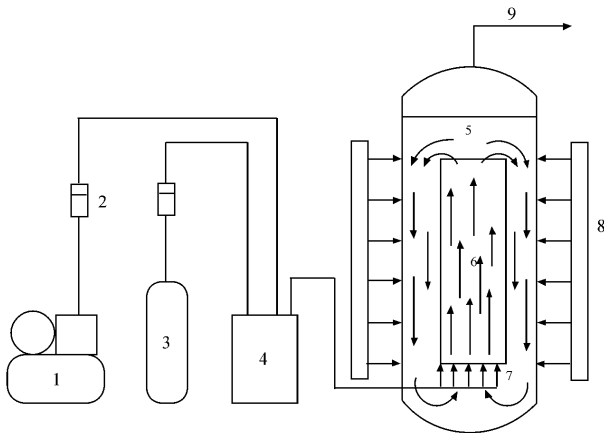


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of experimental setup

1: air compressor; 2: gas flow meter; 3: CO₂ gas tank; 4: gas mixer; 5: body of photobioreactor; 6: draft tube; 7: gas distributor; 8: light source; 9: gas exhausting port.

蒸汽灭菌的反应器主筒外围均匀分布着 12 支冷白荧光灯管,光强范围为 1500 ~ 15 000lx,根据微藻不同密度和生长阶段由串接的调压变压器调节光强。反应器底端有温度、pH 和 DO 三支电极,每次重新接种前都要进行校正,对微藻培养过程中的参数进行在线监测,光暗比为 12:12。

微藻培养过程中通入过滤的灭菌空气,或者是按一定比例配制的空气和纯 CO₂ 的混合气。反应器进出口 CO₂ 和 O₂ 含量由气相色谱(Agilent 1790, 上海)测定。

表 1 光生物反应器参数

Table 1 Photobioreactor's parameters

Photobioreactor	Inside diameter/cm	Outside diameter/cm	Height/cm
Draft tube	6.7	7.1	70.0
External tube	10.7	11.1	110.0

1.2 实验藻种和培养基

1.2.1 实验藻种:小球藻(*Chlorella vulgaris*)由宁波大学海洋生物工程重点实验室提供。

1.2.2 培养基(母液):实验海水取自宁波象山港,使用前应先过滤、煮沸消毒,海水的盐度为 28.55‰、密度为 1.018g/mL。海水经黑暗沉淀,三层纱布过滤于 5 L 三角烧瓶中,煮沸后冷却即可用于配制培养基。

培养基成分如下:KNO₃ 100mg/L, KH₂PO₄ 10mg/L, Na₂EDTA 10mg/L, FeSO₄·7H₂O 2.5mg/L, MnSO₄ 0.25mg/L, V_{B1} 0.006mg/L, V_{B12} 0.00005mg/L。试剂均为国产分析纯商品。

2 数学模型的建立

2.1 气液传质总方程

假设液相连续流动,并忽略气液间的相互作用;进气时通过气体分布器,假定气泡在液相中分布均匀,且轴向对称;实验在空调房进行,且可用冷却水循环控制温度,则假定温度、蒸汽压恒定。

假设液相连续流动,则质量守恒关系为:

积累 + (流出 - 流进) - 扩散 - 反应 - 气液传质 = 0。因此,液相中 DO 和无机碳总浓度(C_T)的质量守恒方程可以表示为:

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} + \frac{U_L}{1 - \epsilon} \frac{\partial [O_2]}{\partial x} - D_{O_2} \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - R_{O_2} - \frac{K_1 a_{1O_2} ([O_2]^* - [O_2])}{1 - \epsilon} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial [C_T]}{\partial t} + \frac{U_L}{1 - \epsilon} \frac{\partial [C_T]}{\partial x} - D_{CO_2} \frac{\partial^2 [C_T]}{\partial x^2}$$

$$-R_{CO_2} - \frac{K_1 a_{1CO_2} ([CO_2]^* - [CO_2])}{1 - \epsilon} = 0 \quad (2)$$

其中 $[O_2]^*$ 、 $[CO_2]^*$ 可通过亨利定律计算, O_2 和 CO_2 的亨利常数^[4]分别为 $1.07 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$, $38.36 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ 。方程式 (1) 和 (2) 中, 左边第一项代表组分随时间的积累, 第二项代表进出流体组分质量的变化, 第三项代表组分扩散, 第四项代表组分的产生或消耗, 第五项代表组分在气液两相之间的传质。

气相中各组分浓度的变化是由于组分在气液相之间的传质所致, 其质量守恒方程为:

$$\frac{\partial^2 n_{O_2}}{\partial t \partial x} = -K_1 a_{1O_2} ([O_2]^* - [O_2])S \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 n_{CO_2}}{\partial t \partial x} = -K_1 a_{1CO_2} ([CO_2]^* - [CO_2])S \quad (4)$$

由于光生物反应器的边界条件较难确定, 联立方程 (1)~(4) 的偏微分方程组很难求出对应解, 因此采用时间离散化与集中参数法进行分析和简化。

2.1.1 时间离散化分析: 假设时间离散成很短的时间间隔 Δt , 在此间隔内, 组分浓度不随时间变化 (即

$\frac{\partial}{\partial t} = 0$) 则方程 (1)~(4) 简化为

$$Q_L d[O_2] = K_1 a_{1O_2} ([O_2]^* - [O_2])S dx + R_{O_2} (1 - \epsilon)S dx + D_{O_2} \frac{d[O_2]}{dx} S \quad (5)$$

$$Q_L d[C_T] = K_1 a_{1CO_2} ([CO_2]^* - [CO_2])S dx + R_{CO_2} (1 - \epsilon)S dx + D_{CO_2} \frac{d[C_T]}{dx} S \quad (6)$$

$$dF_{O_2} = -K_1 a_{1O_2} ([O_2]^* - [O_2])S dx \quad (7)$$

$$dF_{CO_2} = -K_1 a_{1CO_2} ([CO_2]^* - [CO_2])S dx \quad (8)$$

时间离散化较适合管式光生物反应器, 联立方程 (5)~(8) 可求出气液相组分浓度沿管长的分布情况。Rubio 等^[4]忽略液相各组分的扩散效应, 对管式光生物反应器的浓度分布进行了研究。

2.1.2 集中参数法分析: 假设反应器中气液相充分混合, 浓度分布均匀, 不随位置变化 (即 $\frac{\partial}{\partial t} = 0$) 则方程 (1)~(4) 简化为:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{K_1 a_{1O_2} ([O_2]^* - [O_2])}{1 - \epsilon} + R_{O_2} \quad (9)$$

$$\frac{d[C_T]}{dt} = \frac{K_1 a_{1CO_2} ([CO_2]^* - [CO_2])}{1 - \epsilon} + R_{CO_2} \quad (10)$$

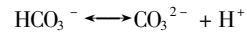
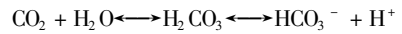
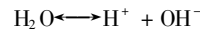
$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = -K_1 a_{1O_2} ([O_2]^* - [O_2])V \quad (11)$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = -K_1 a_{1CO_2} ([CO_2]^* - [CO_2])V \quad (12)$$

集中参数法较适合较小尺寸反应器, 如气升式柱型光生物反应器, 联立方程 (9)~(12) 可求出气液相组分浓度随时间的变化。

2.1.3 $[C_T]$ 、 $[CO_2]$ 与 pH 三者关系分析: 方程 (2) 中需要知道 $[C_T]$ 与 $[CO_2]$ 的关系, 而两者与溶液中的 $[H^+]$ ($\text{pH} = -\lg [H^+]$) 密切相关, 因此需要考察三者之间的关系。

如果忽略其它营养盐及代谢产物对 pH 的影响, 微藻培养中 pH 变化主要由于 CO_2 消耗或产生引起。溶解的 CO_2 与碳酸根、碳酸氢根达到平衡, 相关的平衡方程及平衡常数如下^[12]



$$K_w = [OH^-] \cdot [H^+] = 10^{-14}$$

$$K_1 = [HCO_3^-] \cdot [H^+] / [CO_2] = 10^{-6.381}$$

$$K_2 = [CO_3^{2-}] \cdot [H^+] / [HCO_3^-] = 10^{-10.377}$$

无机碳的总浓度 $[C_T] = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

可以推导出,

$$d[C_T] = \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right) d[CO_2] - [CO_2] \left(\frac{K_1}{[H^+]^2} + \frac{2K_1 K_2}{[H^+]^3} \right) d[H^+] \quad (13)$$

$$d[H^+] = \frac{\frac{K_1}{[H^+]} + 2 \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}}{1 + \frac{K_w}{[H^+]^2} + \frac{K_1 [CO_2]}{[H^+]} + 4 \frac{2K_1 K_2 [CO_2]}{[H^+]^2}} \times d[CO_2] \quad (14)$$

知道 $[C_T]$ 、 $[CO_2]$ 与 $[H^+]$ 三者中任一浓度分布或浓度变化, 通过方程 (13) 和 (14) 可求出其它两者的浓度分布或浓度变化。

2.2 参数计算

2.2.1 藻液流动速率: 光生物反应器中液体的循环速率控制体系的扰动和剪切效应, 影响气液混合效果及传质能力。方程 (1) 和 (2) 中需要知道表观液速 U_L , 不过气体通入使液体膨胀, 促进液体循环流动, U_L 很难测定, 一般通过某些经验公式预测。Chisti 等^[7]总结了气升式反应器中液体循环速率 (1、2 分别指代导流筒和外筒)

$$U_{L1} = \left[\frac{2gh_b(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{K_B \left(\frac{S_1}{S_2} \right)^2 \frac{1}{(1 - \epsilon_2)^2}} \right]^{0.5} \quad (15)$$

其中

$$K_B = 11.402 \left(\frac{S_2}{S_b} \right)^{0.789} \quad (16)$$

2.2.2 气含率:气液传质总方程(1)(2)及液速方程(15)都与气含率有关,需要预测值。Hills^[11]给出了气含率的关联式

$$\epsilon_1 = \frac{U_{G1}}{0.24 + 1.35(U_{G1} + U_{L1})^{0.93}} \quad (17)$$

$$\epsilon_2 = 0.89\epsilon_1 \quad (18)$$

式中,

U_{G1} —导流筒内的表观气速 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

联立方程(15)(17)和(18),迭代可求出表观液速 U_L 与气含率 ϵ 的值。

2.2.3 传质系数:传质系数是该模型中的一个重要参数,方程(1)~(4)均与此有关。通常传质系数可表示为流体力学参数的函数,而气含率是影响反应器中质量传递的主要变量,Chisti等^[8]预测传质系数为气含率的函数

$$K_1 a_{11} = a' \epsilon_1^{b'} \quad (19)$$

$$K_1 a_{12} = a'' \epsilon_2^{b''} \quad (20)$$

式中,参数 a' 、 b' 与 a'' 、 b'' 可分别通过导流筒与外筒测得传质系数和气含率的实验数据拟合得到。

Rubio等^[4]研究表明 CO_2 的传质系数约为 O_2 传质系数的 0.93 倍,即

$$K_1 a_{1\text{CO}_2} = 0.93 K_1 a_{1\text{O}_2} \quad (21)$$

2.2.4 反应速率:方程(1)和(2)需要知道 O_2 和 CO_2 的产生/消耗速率,有关报导^[9]指出微藻产生/消耗 O_2 、 CO_2 速率可用 1,5-二磷酸核酮糖(RuBP)羧化酶/加氧酶的产物竞争性抑制动力学方程表示,Woodrow等^[13]也对此进行了研究,并给出了相应动力学常数范围。

(1)光合速率:光照条件下,微藻主要进行光合作用,消耗 CO_2 产生 O_2 ,主要是 RuBP 羧化酶起作用,其反应速率方程式为^[9,13]

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{max}}[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + K_m(1 + [\text{O}_2]/K_0^i)} \quad (22)$$

式中, K_m —相对于 CO_2 的米氏常数, $9\mu\text{mol/L}$; K_0^i —羧化酶与抑制剂 O_2 的反应平衡常数, $535\mu\text{mol/L}$; V_{max} —最大羧化速率, $3.6\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{chlorophyll})^{-1}$; V_{CO_2} — CO_2 消耗速率, $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{chlorophyll})^{-1}$ 。

V_{CO_2} 可通过单位换算转化为 R_{CO_2} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), O_2 产生速率与 CO_2 消耗速率近似为 1:1。

(2)呼吸速率:关掉光源,微藻主要进行呼吸作用,消耗 O_2 产生 CO_2 ,主要是 RuBP 加氧酶起作用,其反应速率方程类似于方程(22)。呼吸作用酶促反应动力学常数较难测定,Woodrow等^[13]提出了 RuBP

氧化速率与羧化速率的关系式

$$V_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{\tau} \cdot \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]} \quad (23)$$

式中, τ —相关动力学常数的比值, $88\text{M} \cdot \text{M}^{-1}$; V_{O_2} —氧化速率, $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{chlorophyll})^{-1}$ 。

V_{O_2} 可通过单位换算转化为 R_{O_2} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), CO_2 产生速率与 O_2 消耗速率近似为 1:1。

3 模型计算与结果讨论

3.1 模型计算

本实验采用气升式柱型 PBR 的高为 110cm,远小于管式 PBR 管长 100m,因此本模型采用集中参数法考察了 CO_2 脱除效果。

实验装置主体由导流筒和外筒组成,需要考虑两筒内气液组成的相互影响,因此该气升式柱型 PBR 可以视作由两个单筒反应器串联而成。方程(9)~(12)可修正为以下几个方程:

$$\begin{aligned} \text{液相: } \frac{dC_{A1}}{dt} = & \frac{K_1 a_{11}(C_{A1}^* - C_{A1})}{1 - \epsilon_1} \\ & - \frac{C_{A1} U_{L1}}{(1 - \epsilon_1)h_1} + \frac{C_{A2} U_{L2}}{(1 - \epsilon_2)h_2} + R_{A1} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{A2}}{dt} = & \frac{K_1 a_{12}(C_{A2}^* - C_{A2})}{1 - \epsilon_2} + \frac{C_{A1} U_{L1}}{(1 - \epsilon_1)h_1} \\ & - \frac{C_{A2} U_{L2}}{(1 - \epsilon_2)h_2} + R_{A2} \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \text{气相: } \frac{dn_{A1}}{dt} = & -K_1 a_{11}(C_{A1}^* - C_{A1})V_1 - \frac{n_{A1}}{\epsilon_1 V_1} Q_{G1} \\ & + \frac{n_{A2}}{\epsilon_2 V_2} Q_{G2} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{A2}}{dt} = & -K_1 a_{12}(C_{A2}^* - C_{A2})V_2 + \frac{n_{A1}}{\epsilon_1 V_1} Q_{G1} \\ & - \frac{n_{A2}}{\epsilon_2 V_2} Q_{G2} \end{aligned} \quad (27)$$

式中, C_A —液相中某组分的浓度(液相中,A指氧气或总碳); n_A —气相中某组分的物质的量(气相中,A指氧气或二氧化碳)。

联立方程(24)~(27),采用四阶 Runge-Kutta 法求其数值解,可得气液相浓度随时间的变化趋势。计算流程图如图 2 所示。

3.2 结果与讨论

3.2.1 进气组成为空气:该模型首先模拟了气升式柱型 PBR 中进气组成为空气时,一个周期内 pH 和 DO 随时间的变化(图 3),其中离散点为实验数据,光滑曲线为模拟结果。然后预测并验证了光照条件下出口气相 CO_2 和 O_2 浓度的变化趋势(图 4)。图中可以看出,进气组成为空气时,恒定温度(如室

温) 恒定光照强度条件下, PBR 中 pH 和 DO 随时间呈周期性振荡变化(见图 3), 随着光照进行, 出口气相 CO₂ 浓度逐渐减小, 从最初的 0.05% 左右下降到

色谱的检测极限 0.015%, 而出口气相 O₂ 浓度逐渐增加(见图 4)。

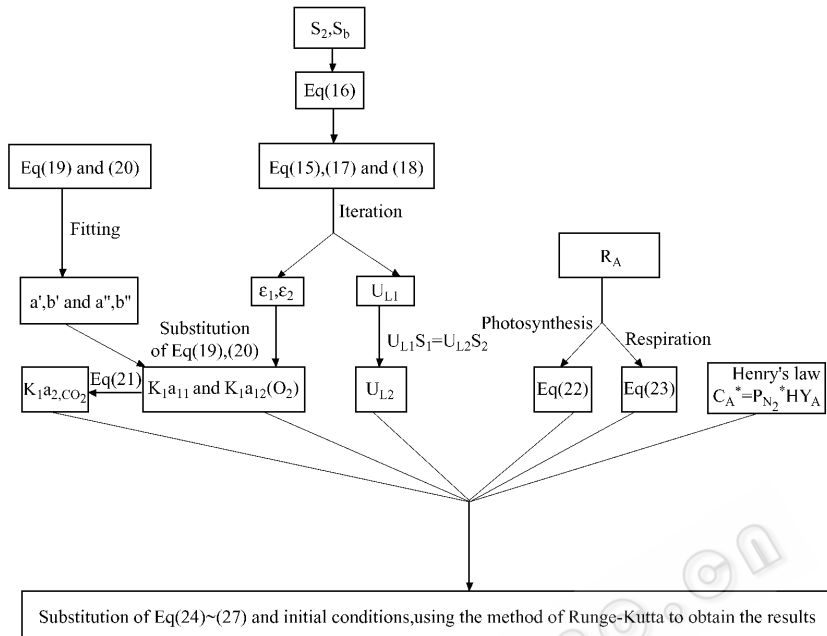


图 2 模拟的计算流程图

Fig.2 Computational flowchart used for the simulation

$P_{N_2}^*$: Nitrogen equilibrium pressure in the gas phase, atm

Y_A : component A to nitrogen molar ratio in the gas phase; H : Henry's constant, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$.

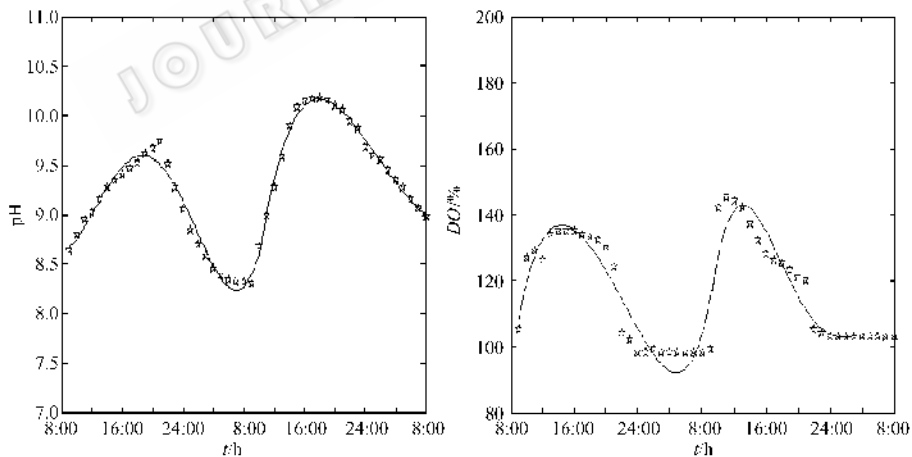


图 3 光生物反应器中 pH(左) DO(右) 随时间的变化

Fig.3 Time course of pH (left) and DO (right) in the photobioreactor

Inlet CO₂ concentration = 0.05%, Cell number = 10⁷ cells/mL, Liquid volume = 9L, Light intensity = 10000lx, Gas flux = 3L/min, light :dark = 12:12.

图 3 中 pH 和 DO 周期性振荡现象主要是由于光暗条件的交错变化(光暗比为 12:12)及进气中碳源浓度不足所致。进气组成为空气时,空气中仅有 0.05% 左右 CO₂ 量不能满足微藻生长。不仅反应器出气 CO₂ 浓度下降到色谱的检测极限 0.015%(见

图 4), 而且图 3 中 pH 的第二个峰值已经接近 10.3。通常认为, pH 介于 6.3 ~ 10.3 之间, 藻液中无机碳主要以碳酸氢根离子形式存在, pH 超过 10.3, 主要以碳酸根离子形式存在, 而碳酸根一般是不可以直接穿透叶绿体膜参与光合作用的, 因此需要进一步

补充空气中 CO_2 的含量以满足微藻生长所需的碳源。通过光生物反应器培养微藻去除密闭空气中微

量 CO_2 也正是利用微藻这一性质强化了微藻利用 CO_2 产生 O_2 的能力。

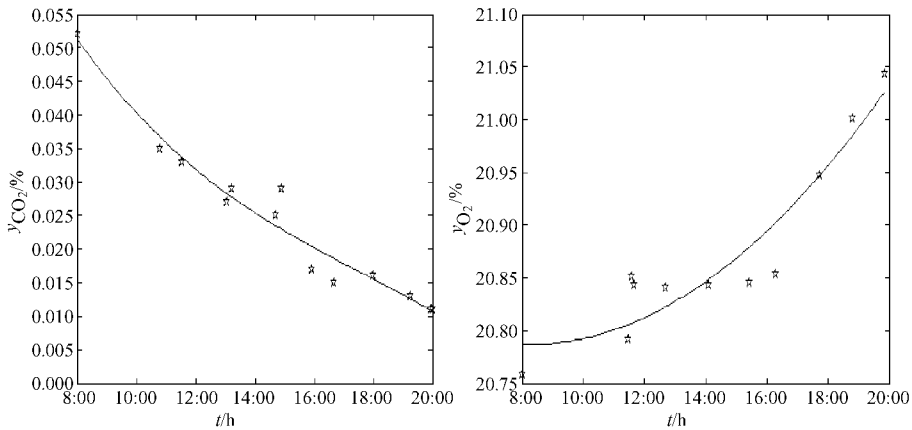


图4 出口气相 CO_2 (左) O_2 (右)浓度随光照时间的变化

Fig.4 Irradiation time course of CO_2 (left) and O_2 (right) concentrations in the outlet gas
Inlet CO_2 concentration = 0.05% , Cell number = 10^7 cells/mL , Liquid volume = 9L , Light intensity = 10 000lx , Gas flux = 3L/min.

模型中 pH 理论计算值与实验值吻合良好,而 DO 曲线出现的偏差可能是由反应速率方程(22)中酶促动力学常数 K_m 、 K_0^i 和 V_{\max} 引用所致。Woodrow 等^[13]在确定这些动力学常数时针对的是 C_3 植物体系,用于微藻体系中可能会产生一定偏差。

3.2.2 进气组成为 0.23% CO_2 :该模型进一步模拟了气升式柱型 PBR 中进气组成为 0.23% CO_2 ,对应条件下 pH 和 DO 随时间的变化(图 5),预测并验证了出口气相 CO_2 和 O_2 浓度的变化趋势(图 6)。

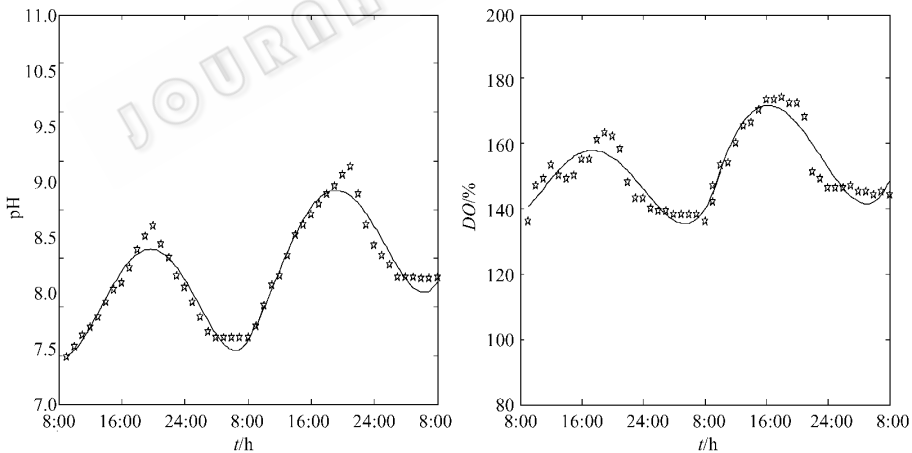


图5 光生物反应器中 pH(左) DO (右)随时间的变化

Fig.5 Time course of pH(left) and DO (right) in the photobioreactor
Inlet CO_2 concentration = 0.23% , Cell number = 10^7 cells/mL , Liquid volume = 9L , Light intensity = 10 000lx , Gas flux = 3L/min , light :dark = 12:12.

进气 CO_2 浓度提高到 0.23%时, pH 和 DO 仍随时间呈周期性振荡变化(见图 5),符合光暗条件交替变化时,微藻光合作用与呼吸作用交替进行的规律。反应器出气 CO_2 浓度下降到 0.025%左右达到平衡, O_2 浓度逐渐增加(见图 6),不过增加幅度与图 4 相比有所下降。

图 5 所示, pH 值介于 7.5~9.3 之间,与图 3 相比, pH 显然低于临界值 10.3,藻液中无机碳主要以碳酸氢根离子形式存在,小球藻可充分利用碳源进行光合作用。图 5 中 DO 曲线起伏幅度变小,但是与空气进气相比, DO 的绝对值提高了 20%~40%,这主要是由于当碳源满足微藻生长需求时,光照条

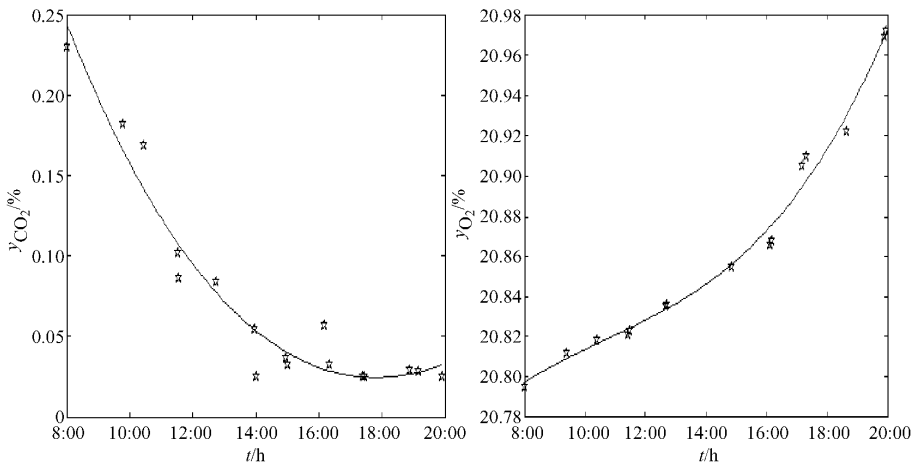
图 6 出口气相 CO₂(左)、O₂(右)浓度随光照时间的变化

Fig. 6 Irradiation time course of CO₂(left) and O₂(right) concentrations in the outlet gas

Inlet CO₂ concentration = 0.23% , Cell number = 10⁷ cells/mL , Liquid volume = 9L , Light intensity = 10 000lx , Gas flux = 3L/min.

件下产生的氧气量大于黑暗条件下消耗的氧气量,而且该柱型光生物反应器高度只有 110cm,出气管细长狭小,仅靠气升式推动藻液循环,气液传质效果不好,黑暗条件下溶氧不能及时解吸出来,导致 DO 一部分累积,反过来进一步抑制微藻生长及光合作用,结果微藻虽然充分利用了碳源,但反应器出气 O₂ 含量并没有提高,反而有所降低(比较图 4 和 6)。因此该模型模拟预测结果也验证了实验中所采用光生物反应器的气液混合传质效果需要进一步改善。

4 结论

微藻光生物反应器在去除密闭空气中的微量 CO₂ 方面具有重要的潜在应用价值。该模型不仅可以用于微藻光生物反应器培养去除密闭空气中微量 CO₂ 的模拟和预测,而且对光生物反应器的优化设计和微藻的高密度培养具有重要指导意义。

(1) 微藻光合作用消耗 CO₂ 产生 O₂ 的能力不仅与微藻属性、反应器结构,反应器中气液传质效果有关,还受到进气中 CO₂ 含量的影响。

(2) 当进气组成为空气、0.23% CO₂,光暗比为 12:12 时,光生物反应器中藻液的 pH、DO 均随时间呈周期性振荡变化。

(3) 在一定的进气流量下,压缩空气中 0.04% 左右的 CO₂ 不能满足微藻生长所需碳源。当进气中 CO₂ 含量为 0.23% 时,藻液 pH 在临界值 10.3 以下,通常碳源能被微藻充分利用。

有关微藻培养光生物反应器中的气液传质效果

需要进一步改善,特别是采用中空纤维膜接触器作为光生物反应器的碳源供应装置相关研究正在进行中。

符号说明

- [CO₂] 液相中溶解的二氧化碳浓度 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- [CO₂]^{*} 与气相平衡的液相中 CO₂ 的平衡浓度 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- [C_T] 液相中溶解的总无机碳浓度 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- [C₊] 液相中的质子浓度 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- [O₂] 液相中溶解的氧气浓度 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- [O₂]^{*} 与气相平衡的液相中 O₂ 的平衡浓度 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- [OH⁻] 液相中氢氧根离子的浓度 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- D_{CO_2} 液相中二氧化碳的扩散系数 $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- D_{O_2} 液相中氧气的扩散系数 $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- F_{CO_2} 气相中二氧化碳的摩尔流率 $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
- F_{O_2} 气相中氧气的摩尔流率 $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
- g 重力加速度 9.8ms^{-2}
- h 反应器中气-液分散高度 μm
- h_D 气液分散高度 μm
- K_1 碳酸氢盐缓冲液的一级平衡常数 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- K_2 碳酸氢盐缓冲液的二级平衡常数 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
- $K_1 a_{1\text{CO}_2}$ 液相中二氧化碳的传质系数 s^{-1}
- $K_1 a_{1\text{O}_2}$ 液相中氧气的传质系数 s^{-1}
- K_B 反应器底部的摩擦损失系数
- K_w 水解常数
- n_{CO_2} 气相中二氧化碳的物质的量 μmol
- 气相中氧气的物质的量 μmol

Q_G	气相体积流量 $\mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_L	液相体积流量 $\mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R_{CO_2}	二氧化碳的产生速率 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
R_{O_2}	氧气的产生速率 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
S	反应器的横截面积 μm^2
U_G	表观气速 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
U_L	表观液速 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V	反应器中气液分散体积 μm^3
y_{CO_2}	气相中二氧化碳的摩尔分率
y_{O_2}	气相中氧气的摩尔分率
Y_{CO_2}	气相中二氧化碳与氮气的摩尔比率
Y_{O_2}	气相中氧气与氮气的摩尔比率
ϵ	气含率

REFERENCES (参考文献)

- [1] Cheng LH(程丽华), Zhang L(张林), Chen HL(陈欢林) *et al.*. Advances on CO₂ fixation by microalgae. *Chinese Journal of Biotechnology*(生物工程学报) 2005, **21**(2):177-181
- [2] Weiland P. Influence of draft tube diameter on operation behavior of airlift loop reactors. *German Chemical Engineering*, 1984, **7**:374-385
- [3] Weissman JR, Goebel RP, Benemann JR. Photobioreactor Design: mixing, carbon utilization, and oxygen accumulation. *Biotechnology and Bioengineering*, 1988, **31**:336-344
- [4] Rubio FC, Fernandez FGA, Perez JAS *et al.* Prediction of

dissolved oxygen and carbon dioxide concentration profiles in tubular photobioreactors for microalgal culture. *Biotechnology and Bioengineering*, 1999, **62**(1):71-86

- [5] Aiba S. Growth kinetics of photosynthetic microorganisms. *Advanced Biochemical Engineering*, 1982, **23**:85-156
- [6] Grima EM, Perez JAS, Camacho FG *et al.* Gas-liquid transfer of atmospheric CO₂ in microalgal cultures. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1993, **56**:329-337
- [7] Chisti MY, Halard B, Moo-Young M. Liquid circulation in airlift reactors. *Chemical Engineering Science*, 1988, **43**(3):451-457
- [8] Chisti MY, Moo-Young M. Airlift bioreactors: characteristics, applications and design considerations. *Chemical Engineering Communications*, 1987, **60**:195-242
- [9] Palsson BO. DOE #: DE-FG22-93PC93212, 1995
- [10] Nag-Jong K, Gyun LC. A theoretical consideration on oxygen production rate in microalgal cultures. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2001, **6**:352-358
- [11] Hills JH. The operation of a bubble column at high throughputs I. Gas holdup measurements. *Journal of Chemical Engineering*, 1976, **12**:89-99
- [12] Livansky K. Losses of CO₂ in outdoor mass algal cultures: determination of the mass transfer coefficient K_L by means of measured pH course in NaHCO₃ solution. *Algological Studies*, 1990, **58**:87-97
- [13] Woodrow IE, Berry JA. Enzymatic regulation of photosynthetic CO₂ fixation in C₃ plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1988, **39**:533-594