

# 固定化细胞三相环流反应器处理 含酚废水的宏观动力学

元英进 张 瑛 胡宗定

(天津大学化工系, 天津)

用国产卡拉胶固定化热带假丝酵母菌, 在喷射环流反应器 (JLR) 中处理含酚废水, 较活性污泥曝气池容积负荷提高3.5倍以上。

动力学研究表明, 苯酚降解规律受喷射环流反应器操作条件的影响; 苯酚比降解速度对苯酚是零级, 对氧是一级。

根据质量守恒原理, 考虑液-固传质, 失活壳和内扩散的影响, 推导出氧消耗的宏观动力学模型。基于本文实验数据, 对模型参数进行估计, 将模型值与实验值进行比较, 结果表明, 所得宏观动力学模型是令人满意的。

**关键词** 喷射环流反应器; 宏观动力学; 固定化细胞; 苯酚降解。

固定化技术是60年代兴起而至今方兴未艾的一种新兴生物技术。固定化技术有广阔的应用领域, 已有个别产品实现了工业化。固定化技术很有应用前途的领域之一是废水的生化处理, 国内外已开展了有关研究工作, 研究结果表明<sup>[1]</sup>, 将固定化细胞用于全混式曝气池处理含酚废水, 其容积负荷比活性污泥曝气池高2倍多。

喷射环流反应器<sup>[2]</sup>具有良好的传递及混合特性, 已被应用在石油化工和生物化工领域。本文是在冷模环流反应器研究的基础上, 研究固定化细胞喷射环流反应器处理含酚废水的宏观动力学。

## 实验物料及装置

采用热带假丝酵母菌 314 为菌种, 卡拉胶为载体, 用包埋法进行细胞的固定化。所得粒子为球形, 直径 3.56mm, 密度 1.0375g/cm<sup>3</sup>。

图 1 为实验流程图, 实验装置以流化床为主体, 内径 95mm, 导流筒内径 70mm,

装入粒子的固含率为 10.1%, 实验温度控制在 30 ± 0.5°C, 采用闭路循环操作方式进行实验。

## 苯酚降解结果和处理负荷

### (一) 气提式环流反应器 (ALR) 苯酚降解结果

实验结果表明, 在所有气速下, 苯酚浓度随降解时间都遵从直线下降的规律, 在本实验范围内, 随气速增加, 苯酚降解速度增加。这一结果与 Klein, J. 等<sup>[3]</sup>的一致。

### (二) 喷射环流反应器 (JLR) 苯酚降解结果

图 2 是气速对苯酚降解曲线的影响, 由图可见, 苯酚浓度随时间都遵从直线下降的规律, 随气速增加, 降解速度增加, 与 ALR 结果一致。

本文于 1988 年 9 月 14 日收到。

中国自然科学基金会资助的课题。

中科院海洋研究所供卡拉胶, 特此致谢。

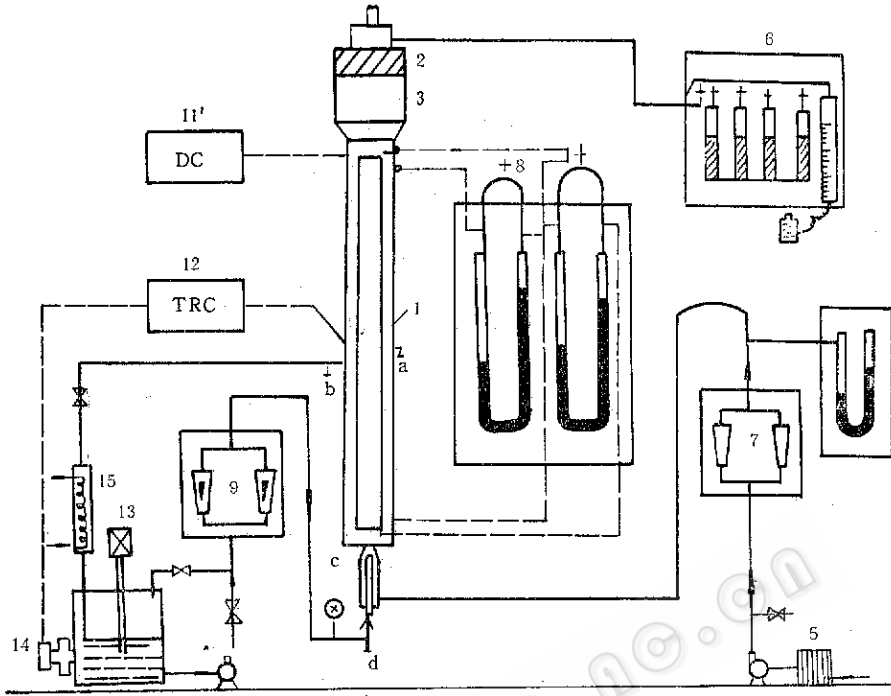


图 1 实验流程图

Fig.1 Experimental flow sheet

1. 反应器 Reactor 2. 接种口 Inoculation port 3. 分离器 Separator 4. 空气压缩机 Air compressor 5. 空气过滤器 Air filter 6. 奥氏分析仪 Orsat apparatus 7. 气体流量计 Gas flow meter 8. 压差计 Presser drop meter 9. 液体流量计 Liquid flow meter 10. 液泵 Liquid pump 11. 溶氧仪 Dissolved oxygen meter 12. 温度控制仪 Temperature control apparatus 13. 微电机 Micromotor 14. 加热器 Heater 15. 冷却器 Cooler a.b.c.d. 取样口 Sample port

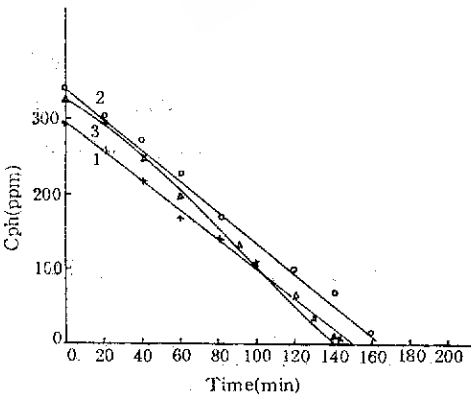


图 2 不同气速下苯酚随时间关系

Fig. 2 Correlation of time on phenol concentration at different gas rates

	$Re_l$	$U_g$ (cm/s)
1.	$1.77 \times 10^4$	3.81
2.	$1.77 \times 10^4$	5.76
3.	$1.77 \times 10^4$	9.80

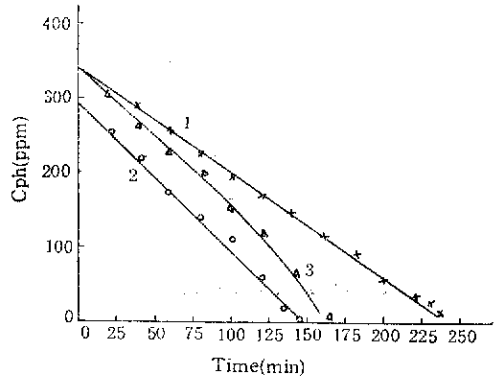


图 3 不同雷诺数下苯酚与时间关系

Fig. 3 Correlation of time on phenol at different Reynolds numbers

	$U_g$ (cm/s)	$Re_l$
1.	3.81	$8.83 \times 10^3$
2.	3.81	$1.77 \times 10^4$
3.	3.81	$3.53 \times 10^4$

图 3 是液相喷射雷诺数对苯酚降解的影响。由图可见, 液相喷射雷诺数增加, 苯酚降解速度增加。当液相喷射雷诺数大到一定程度, 苯酚浓度随时间出现变速降解的情况。这是粒内细胞出现增殖所致。

表 1 不同条件下的容积负荷

Table 1 Volume loading (phenol degradation, g/h·L at different conditions)

$U_g$ (cm/s)	$Re_l$			
	0	$8.83 \times 10^3$	$1.77 \times 10^4$	$3.53 \times 10^4$
1.90	0.108	—	—	—
3.81	0.142	0.209	0.292	0.310
5.76	0.171	—	0.308	—
9.80	0.175	0.312	0.347	0.356

表 1 说明, 随气速增加, 容积负荷增加; 液相喷射雷诺数增加, 容积负荷增加。且 JLR 最大容积负荷是 ALR 最大容积负荷的 2.12 倍, 实验结果表明, 最大容积负荷是传统活性污泥曝气池的 4.65 倍。

## 宏观动力学

### (一) 物理模型及假设

根据多相反应特征, 固定化细胞反应物系的宏观动力学可包括如下步骤: (1) 底物由液相主体扩散到固定化细胞粒子表面; (2) 液-固间分配系数假定为 1; (3) 底物由固定化细胞粒子表面扩散到活性界面; (4) 继续扩散到活细胞上; (5) 进行生化反应。

物理模型示意及液相溶氧浓度分布见图 4。

为推导数学模型引入下列假定条件<sup>[4,5]</sup>: (1) 载体对底物无作用; (2) 细胞在固定化细胞起作用的区域均匀分布; 固定化细胞在粒内活性均一; (3) 固定化细胞粒子是球形的; (4) 反应的限制性因素为氧, 其他营养物质均过量, 反应速度由氧浓度来表示。

### (二) 数学模型推导

### (三) 处理负荷

这里引用废水净化工艺中常用的容积负荷来表征反应器的处理能力。容积负荷指单位时间(h)单位反应器体积所降解苯酚的克数。结果如表 1 所示。

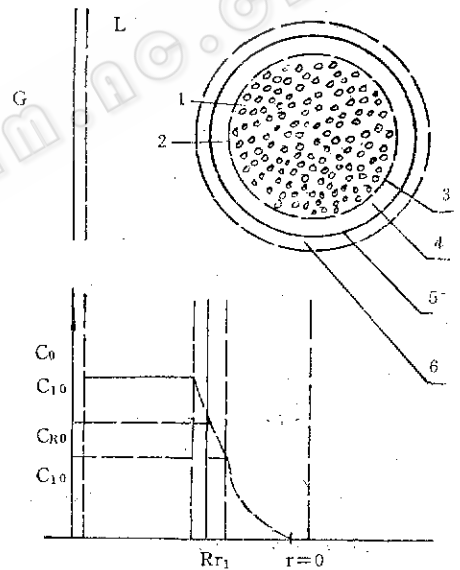


图 4 物理模型示意图及浓度分布

Fig. 4 Physical model scheme and Concentration distribution

G: 气相 Gas phase L: 液相 Liquid phase  
1. 苯酚 Phenol 2. 氧 Oxygen 3. 活细胞, 生化反应部位 Active cell, sites of bioreaction  
4. 失活壳 Deactive shell 5. 液-固界面 Liquid-solid interface 6. 液膜 Liquid film

1. 本征动力学: 通过分析实验数据发现, 苯酚的比消耗速度与苯酚的浓度无关; 而与氧的浓度成正比, 所以氧的比消耗速度为:

$$r_0 = \nu \cdot k \cdot C_0 \quad (1)$$

其中  $\nu$  是氧与苯酚生化反应的摩尔比。

2. 考虑内扩散的影响: 氧在固定化细胞粒子内的扩散方程为:

$$D_{eff} \left[ \frac{d^2 C_0}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_0}{dr} \right] = R_0 \quad (2)$$

边界条件为:

$$r=0, \quad dC_0/dr=0 \quad (3)$$

$$r=r_i, \quad C_0=C_{i_0} \quad (4)$$

其中  $R_0 = r_0 \cdot X = k_x \cdot C_0$

解此方程可得单位液相体积的氧消耗速度方程为<sup>[6]</sup>:

$$\nu_F = k_x \cdot \frac{3}{\phi} \cdot \left( \frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \cdot C_{i_0} \cdot$$

$$\left( \frac{V_C}{V_F} \right) \cdot \left( \frac{r_i}{R} \right)^3 \quad (5)$$

$$k_x = \nu \cdot k \cdot X \quad (6)$$

$$\phi = r_i \cdot \sqrt{k_x / D_{eff}} \quad (7)$$

3. 考虑液-固界面与失活壳的传质影响

液-固传质速度<sup>[6]</sup>:

$$\nu_F = k_s \cdot (C_{i_0} - C_{R_0}) \cdot S_C / V_F \quad (8)$$

失活壳中传质速度<sup>[6]</sup>:

$$\nu_F = 3 \cdot D_{eff} \cdot (V_C / V_F) \cdot r_i \cdot (C_{R_0} - C_{i_0}) / R^2 (R - r_i) \quad (9)$$

结合 (8)、(9) 有:

$$\nu_F = \beta \cdot (C_{i_0} - C_{R_0}) \cdot 3(V_C / V_F) / R \quad (10)$$

$$\beta = \frac{1}{1/k_s + R(R - r_i) / D_{eff} \cdot r_i} \quad (11)$$

上述传质速度应等于传入活化区的传质速度<sup>[6]</sup>:

$$\nu_c = \frac{1}{V_C} \cdot \left( - \frac{dN}{dt} \right) = D_{eff} \cdot (dC_0 /$$

$$dr)_{r_i} \cdot (3/R) \cdot (r_i/R)^2 \quad (12)$$

∴

$$C_{i_0} = \frac{C_{i_0}}{1 + D_{eff} \cdot \phi / \beta R^2 \cdot r_i \cdot (1 / \tanh \phi - 1 / \phi)} \quad (13)$$

将 (13) 代入 (5) 得:

$$\nu_F = k_x \cdot \frac{3}{\phi} \cdot \left( \frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right)$$

$$\frac{C_{i_0}}{1 + D_{eff} \cdot \phi / \beta R^2 \cdot r_i \cdot (1 / \tanh \phi - 1 / \phi)} \cdot \left( \frac{V_C}{V_F} \right) \cdot \left( \frac{r_i}{R} \right)^3 \quad (14)$$

其中  $r_i$  是活化区半径,  $k_x$  是反应速度常数,  $k_s$  是液-固传质系数。

有效扩散系数由下式估计<sup>[7]</sup>:

$$D_{eff} = D_0 \cdot \exp[-4\gamma_{p,eff}] \quad (15)$$

$\gamma_{p,eff}$  是载体占固定化细胞粒子的有效体积分数, 本研究中  $\gamma_{p,eff} = 0.0375$ 。

### (三) 参数估计及模拟

1. ALR 中参数估计及模拟: 对液相说, 苯酚降解是间歇过程:

$$R_{ph} = \frac{1}{V_F} \cdot \left( - \frac{dN_{ph}}{dt} \right) = - \frac{dC_{ph}}{dt} \quad (16)$$

降解 1 摩尔苯酚需 3 摩尔氧:

$$3R_{ph} = \nu_F \quad (17)$$

令:

$$Q = [3R_{ph} - k_x \cdot \frac{3}{\phi} \cdot \frac{C_{i_0}}{1 + D_{eff} \cdot r_i \phi / \beta R^2} \cdot \left( \frac{V_C}{V_F} \right) \cdot \left( \frac{r_i}{R} \right)^3]^2 \quad (18)$$

以  $Q$  为目标函数, 用单纯形加速法进行优化计算, 得参数值如下表。

结果表明,  $r_i = R$ , 最终活化结果是满意的。

$k_x$ (1/s)	$k_s$ (m/s)	$r_i$ (m)
7.04	$1.217 \times 10^{-4}$	$1.78 \times 10^{-3}$

且  $\phi = r_i \cdot \sqrt{k_x / D_{eff}} = 94.9 \rightarrow \infty$ , 说明 (18) 式是合理的。

将模型值 ( $v_F$ ) 与实验值 ( $3R_{ph}$ ) 进行比较<sup>[6]</sup>, 平均相对误差和最大相对误差分别为 6.76%、12.9%。

2. JLR 中参数估计与模拟: 对反应器 and 贮槽液相苯酚恒算得:

$$R_{ph} = -dC_{i_{n,ph}}/dt \quad (19)$$

(1) 恒速降解时, 由于固定化细胞活性稳定, 所以这里延用 ALR 中估计出的  $k_x$  和  $r_i$  的参数值, 又由于液相喷射作用, 这里假设液-固传质阻力为零进行模拟, 有:

$$v_F = k_x \cdot (3/\phi) \cdot C_{i_0} \cdot (V_C/V_F) \quad (20)$$

模型值与实验值的平均相对误差和最大相对误差分别为 9.87%、19.6%。

(2) 变速降解时, 在实验过程中, 苯酚出现变速降解, 是由于氧扩散到有增殖余地的固定化细胞粒子内层, 导致这个区域的细胞增殖所致。所以,  $k_x$  此时是一个变量<sup>[6]</sup>:

令:

$$k_x = k \cdot X; \quad X = \frac{1}{A + e^{-t}} \quad (21)$$

将上式代入 (20), 根据 (17) 有:

$$\frac{dC_{i_{n,ph}}}{dt} = -B \cdot C_{i_0} \cdot \sqrt{\frac{k}{A + e^{-t}}}$$

$$B = \frac{\sqrt{D_{eff}}}{r_i} \cdot \left( \frac{V_C}{V_F} \right) \quad (22)$$

所以,

$$C_{i_{n,ph}} = -B \cdot C_{i_0} \cdot \sqrt{\frac{k}{A}}$$

$$[2 \ln(\sqrt{A + e^{-t}} + \sqrt{A}) + t] + c \quad (23)$$

上式中引入了新的参数  $A$ 、 $k$ 、 $c$ , 将  $U_g = 3.81 \text{ cm/s}$ ,  $R_{e,l} = 3.53 \times 10^4$  条件下的数据代入, 可估计参数  $A$ 、 $k$ 、 $c$  为:

$$A = 7.01; \quad k = 360; \quad c = 8.16。$$

模型值与实验值的平均相对误差和最大相对误差分别为 3.06%、5.60%。

## 符 号 表

- $C_{o^*}$ 、 $C_{i_0}$ 、 $C_{R_0}$ 、 $C_{i_0}$ 、 $C_{o^*}$  分别为气相、活化区界面、粒子表面、液相主体和饱和溶氧浓度 (mol/L)
- $C_{ph}$ 、 $C_{i_{n,ph}}$  反应器中及进口处苯酚浓度 (mol/L)
- $D_{eff}$  氧的有效扩散系数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
- $K$  最大比消耗速度 ( $\text{mol/s} \cdot \text{kg}(\text{wet})\text{cells}$ )
- $k$  比反应速度常数 ( $1/\text{kg}(\text{wet})\text{cells}$ )
- $k_x$  反应速度常数 (1/s)
- $k_s$  液-固传质系数 (m/s)
- $R$  粒子半径 (m)
- $R_o$ 、 $R_{ph}$  氧和苯酚的消耗速度 ( $\text{mol/L} \cdot \text{s}$ )
- $r_i$  活化区半径 (m)
- $r_o$ 、 $r_{ph}$  氧和苯酚的比消耗速度 ( $\text{mol/kg}(\text{wet})\text{cells}$ )
- $S_c$  固定化粒子的表面积 ( $\text{m}^2$ )
- $U_g$  气速 (m/s)
- $V_C$ 、 $V_F$  粒子及液相体积 ( $\text{m}^3$ )
- $X$  细胞浓度 ( $\text{kg}(\text{wet})\text{cells/L}$ )

## 参 考 文 献

- [1] 罗人明等: 固定化细胞处理含酚废水的研究, 1982年鉴定会材料。
- [2] Blenk, H.: *Adv. Biochem. Eng.*, 13:121, 1972.
- [3] Klein, J. et al.: *ACS Symp. Series*, 106:101, 1979.
- [4] 千畑一郎: 固定化酶, 河北人民出版社, 1979.
- [5] Klein, J. et al.: *Appl. Biochem. Biotechnol.* 6:91, 1981.
- [6] 元英进: 硕士研究生毕业论文, 天津大学, 1987.

# MACROKINETIC OF TREATING WASTE WATER CONTAINING PHENOL USING IMMOBILIZED CELLS IN JET LOOP THREE-PHASE FLUIDIZED BED

Yuan Yingjin Zhang Ying Hu Zhongding  
(Dept. of Chem. Eng., Tianjin University, Tianjin)

A jet loop three-phase fluidized bed reactor was used to treat waste water containing phenol using immobilized cells, its volumetric loading was 3.5 times more than that of so-called activated sludge process.

According to mass conservation law, considering the effect of 1-s mass transfer and deactive shell and intraparticle diffusion, the macrokinetic model is derived. Based on the experimental data the model parameters are estimated, the results of comparison of calculated values with experimental data show that the macrokinetic model is satisfactory.

## Key words

Jet loop reactor; macrokinetic; immobilized cells; phenol degradation