

# 动态法确定体积氧传递系数的改进

庄信博 邹崇达 蔡贤恩\*

(化工与生化工程系)

**摘要** 本文采用国产溶氧电极确定空气-水系统的 $K_La$ 。根据电极特性在亚硫酸钠水溶液中进行脱氧,简化和改进了已有文献的计算式。经三种较低搅拌转速的实测和估算,得到的 $K_La$ 与文献报道的数值相近且 $\tau_B$ 基本一致。

**关键词** 体积氧传递系数,电极时间常数,动态法

## 0 前言

体积氧传递系数 $K_La$ 是发酵罐放大的重要参数之一,目前大多采用氧电极在动态下测定。由于电极测得的响应曲线估算 $K_La$ ,需考虑气体动力学及电极响应滞后的影响而变得复杂,因此提出各种估算法。主要有矩分析法<sup>[1]</sup>和传递函数法<sup>[2]</sup>。矩分析法用快速响应的电极分别实测两条响应曲线来方便地确定 $\tau_B$ 和 $K_La$ ,但需电极满足一阶或半经验二阶模型。传递函数法也需要分别实测两条响应曲线来定 $\tau_B$ 和 $K_La$ ,另需计算一阶和二阶导数,不易保证计算精度。本文采用国产溶氧电极,主要研究空气-水系统响应曲线的实测方法和建立估算 $\tau_B$ 和 $K_La$ 的计算方法。

## 1 原理

### 1.1 电极时间常数 $\tau_B$ 的确定

当 $C_L$ 产生阶跃变化时,对于可视为一阶液膜和一阶复膜串联组成的半经验二阶响应滞后的电极,可由两个一阶微分方程结合,其初始条件为 $t=0$ 时, $\bar{C}_B=\bar{C}_F=0$ 。施行拉氏变换,及反变换可得式(1)<sup>[1,3]</sup>

$$\bar{C}_B = 1 + \frac{\tau_F}{\tau_B - \tau_F} e^{-t/\tau_F} - \frac{\tau_B}{\tau_F - \tau_B} e^{-t/\tau_B}, \quad (1)$$

式中 $\bar{C}_B$ 是无因次变量,其定义式为

$$\bar{C}_B = \frac{C_B - C_{Bo}}{C_s - C_{Bo}}. \quad (2)$$

本文1990-04-29收到。

\*参加实验工作的有陈养勇同志。

为了保证电极能在较长时间内连续使用,或需耐受蒸汽灭菌,一般采用较厚复膜,因此其灵敏度往往较差(即 $\tau_E \gg \tau_F$ ),式(1)可近似表示为式(3a)或(3b)。即

$$\bar{C}_E = 1 - \frac{\tau_E}{\tau_E - \tau_F} e^{-t/\tau_E}, \quad (3a)$$

$$\ln(1 - \bar{C}_E) = -\frac{1}{\tau_E} t + \ln \frac{\tau_E}{\tau_E - \tau_F}. \quad (3b)$$

由式(3)可列出式(4a)和式(4b)

$$1 - \bar{C}_E(t) = \frac{\tau_E}{\tau_E - \tau_F} e^{-t/\tau_E}, \quad (4a)$$

$$1 - \bar{C}_E(t + \Delta t) = \frac{\tau_E}{\tau_E - \tau_F} e^{-(t + \Delta t)/\tau_E}. \quad (4b)$$

将式(4a)和(4b)两边分别相加并整理,得

$$t = \tau_E \ln \frac{\tau_E (1 + e^{-\Delta t/\tau_E})}{(\tau_E - \tau_F) \{2 - [\bar{C}_E(t + \Delta t) + \bar{C}_E(t)]\}}. \quad (5)$$

由式(3)和(5)联立确定 $\tau_E$ ,可克服响应曲线起始时间难于确定和图解法准确度较差的缺点。具体步骤:(1)由记录仪描出的响应曲线上初定起始时间和读取数 $[t, \bar{C}_E(t)]$ ,根据式(3b)在半对数坐标纸上描绘,从直线部分的斜率求出初定 $\tau_E$ 值。(2)在直线部分选取 $\bar{C}_E(t)$ 和 $\bar{C}_E(t + \Delta t)$ ,并由文献<sup>[1]</sup>中读取 $\tau_F$ ,连同初定的 $\tau_E$ 代进式(5)计算 $t$ 值。(3)由 $t$ 和 $\Delta t$ 定出与各 $\bar{C}_E$ 值对应的 $t$ 值并代进式(3)计算理论的 $\bar{C}_E$ 。如果各 $\bar{C}_{E实}$ 与 $\bar{C}_{E理}$ 的差符合规定的误差范围,则 $\tau_E$ 为所求,否则重新调整 $\tau_E$ 并重复2和3步骤直至符合为止。整个过程可方便地编成程序由计算机执行。

## 1.2 体积氧传递系数

当 $C_{O_2}$ 产生阶跃变化时,由描述电极半经验二阶响应滞后的二个一阶微分方程,以及气相和液相分别对氧作物料衡算得到的两个一阶微分方程组成方程组,结合初始条件 $t=0$ 时, $\bar{C}_O = \bar{C}_L = \bar{C}_E = \bar{C}_F = 0$ 。施行拉氏变换、联解和反变换,可得式(6)<sup>[1]</sup>

$$\begin{aligned} \bar{C}_E = 1 + a_9 e^{-\frac{a_{11}}{a_3} t} + a_{10} e^{-\frac{a_{12}}{a_3} t} + a_{15} e^{-\frac{a_{16}}{a_3} t} \sinh \frac{a_{17}}{a_3} t \\ + a_{18} e^{-\frac{a_{16}}{a_3} t} \cosh \frac{a_{17}}{a_3} t. \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)可改写成

$$\begin{aligned} \bar{C}_E = 1 + a_9 e^{-\frac{a_{11}}{a_3} t} + a_{10} e^{-\frac{a_{12}}{a_3} t} + \frac{a_{18} + a_{15}}{2} e^{-\frac{(\alpha_{17} - \alpha_{16})}{a_3} t} \\ + \frac{a_{18} - a_{15}}{2} e^{-\frac{(\alpha_{17} + \alpha_{16})}{a_3} t}, \end{aligned} \quad (7)$$

由附录中诸 $a$ 值的定义式可得

$$e^{-\alpha_{11}/\alpha_3} = e^{-1/\tau_E}, \quad e^{-\alpha_{12}/\alpha_3} = e^{-1/\tau_F},$$

$$\frac{\alpha_9}{\alpha_{10}} = \frac{-\tau_E(\alpha_{12}^2 - \alpha_5\alpha_{12} + \alpha_6)}{\tau_F(\alpha_{11}^2 - \alpha_5\alpha_{11} + \alpha_6)}, \quad \frac{\alpha_{17} + \alpha_{16}}{\alpha_{17} - \alpha_{16}} = \frac{(1 - 1/E^2)^{1/2} + 1}{(1 - 1/E^2)^{1/2} - 1},$$

$$\frac{\alpha_{18} + \alpha_{15}}{\alpha_{18} - \alpha_{15}} = \frac{a_{13}(\alpha_{17} - \alpha_{16}) + a_{14}}{a_{13}(\alpha_{17} + \alpha_{16}) - a_{14}},$$

$$a_{14} = a_5 a_{13} - a_{11}(1 + a_{10}) - a_{12}(1 + a_9) - a_{13}(a_{11} + a_{12}).$$

灵敏度较差的电极,  $\tau_E \gg \tau_F$ , 故  $e^{-\frac{a_{11}}{a_3}} \gg e^{-\frac{a_{12}}{a_3}}$  和  $|a_9| \gg |a_{10}|$ , 且  $a_{11}$  较小, 式(7)中右边第三项和  $a_{10}$  都可略去。忽略  $a_{10}$  和  $a_{11}$  可得

$$a_{14} \doteq a_5 a_{13}, \quad \frac{a_{18} + a_{15}}{a_{18} - a_{15}} = \frac{(1 - 1/E^2)^{1/2} + 1}{(1 - 1/E^2)^{1/2} - 1}.$$

在本实验范围内,  $E \geq 1.7$ , 故  $(a_{17} + a_{16})$  比  $|a_{17} - a_{16}|$  和  $(a_{18} + a_{15})$  比  $|a_{18} - a_{15}|$  都大出 9 倍以上, 式(7)中第五项也可忽略。因此计算式可简化为

$$\bar{C}_E = 1 + a_9 e^{-\frac{a_{11}}{a_3} t} + \frac{a_{18} + a_{15}}{2} e^{\frac{(a_{17} - a_{16})}{a_3} t}, \quad (8)$$

由式(8)可列出

$$1 - \bar{C}_E(t) + a_9 e^{-\frac{a_{11}}{a_3} t} = -\frac{a_{18} + a_{15}}{2} e^{\frac{(a_{17} - a_{16})}{a_3} t}, \quad (9a)$$

$$1 - \bar{C}_E(t + \Delta t) + a_9 e^{-\frac{a_{11}}{a_3} (t + \Delta t)} = -\frac{a_{18} + a_{15}}{2} e^{\frac{(a_{17} - a_{16})}{a_3} (t + \Delta t)}, \quad (9b)$$

将式(9a)和(9b)两边分别相除并整理, 得

$$t = \frac{a_3}{a_{11}} \ln \frac{a_9 (A e^{-\frac{a_{11}}{a_3} \Delta t} - 1)}{[1 - \bar{C}_E(t)] - A[1 - \bar{C}_E(t + \Delta t)]}, \quad (10a)$$

其中

$$A = e^{\frac{(a_{16} - a_{17})}{a_3} \Delta t}. \quad (10b)$$

由式(8)和(10a)以及有关 $a$ 值的定义式联立确定  $K_L a$ , 可克服响应曲线的起始时间难于确定的困难。具体步骤: (1) 假设  $K_L a$  并连同已知的  $\tau_G$ 、 $\tau_E$  和  $\tau_F$  代进  $a$  的定义式计算诸  $a$  值。

(2) 在记录仪描出的曲线上初定起始时间; 在电极满足半经验二阶响应滞后的时间范围内选取  $\bar{C}_E(t)$  和  $\bar{C}_E(t + \Delta t)$ ; 连同各  $a$  值代进式(10b)和(10a), 计算出  $t$ 。(3) 由  $t$  和  $\Delta t$  定出各  $\bar{C}_E$  值对应的  $t$  值并代进式(8)计算  $\bar{C}_E$ 。如果各  $\bar{C}_{E理}$  与  $\bar{C}_{E实}$  的差符合规定的误差范围, 则  $K_L a$  为所求, 否则调整  $K_L a$  重复上述步骤直至符合为止。整个过程可编成程序由计算机执行。

## 2 实验设备和方法

实验在装有一个圆盘六平直叶涡轮搅拌器和三块挡板的25升罐中进行,其几何形状见图

1. 罐带夹套,以保持罐内液体恒温( $20^{\circ}\text{C}$ )。气体在涡轮底部喷射入液体,持气量直接由液面升高的高度估算。溶氧电极(华东化工学院生产)安装的位置符合文献<sup>[3]</sup>的要求。响应曲线在记录仪上自动记录。气体流量由转子流量计测量,电磁调节器调节搅拌转速。

先使电极在亚硫酸钠水溶液中脱氧至溶氧记录仪读数稳定,以满足初始条件并确定 $C_{E0}$ 值。然后迅速移至被氧饱和的水中产生阶跃变化,维持搅拌转速和通气量具有与测定 $K_L a$ 的实验相同的数值,直至记录仪读数稳定。由描出的响应曲线确定 $\tau_E$ 。

在一定搅拌转速下,往罐中液体连续通入一定流量的氮气,直至记录仪读数稳定,以满足初始条件并确定 $C_{E0}$ 值。在同样搅拌转速下,将氮气切换为同一流量的压缩空气使 $C_{E0}$ 产生阶跃变化<sup>[4]</sup>,直至记录仪读数稳定以确定 $C_s$ 值。由描出的响应曲线确定 $K_L a$ 。

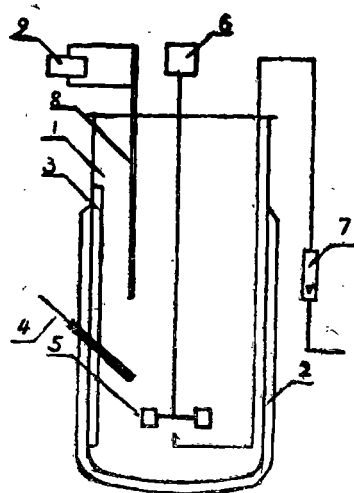


图1 动态法测定 $K_L a$ 的设备。1—罐体; 2—夹套; 3—挡板; 4—温度计; 5—搅拌器; 6—调速电机; 7—转子流量计; 8—溶氧电极; 9—记录仪; 尺寸: 罐径 $T=0.25\text{m}$ ; 涡轮直径 $=\frac{1}{3}T$ ; 挡板宽度 $=\frac{1}{10}T$ ; 液层高度 $=0.37\text{m}$

## 3 结果与讨论

### 3.1 电极时间常数

在记录仪描出的响应曲线上初定起始时间以及读取 $C_{E0}$ 、 $C_s$ 和不同时间的 $C_E$ 值,由式(2)换算成 $\bar{C}_E$ ,并根据前述计算方法确定 $\tau_E$ 。

由图2的响应曲线可以看出,所用电极测出的响应曲线有一大部分不符合半经验二阶模型,即仅开始的一部分曲线的 $\tau_E$ 为常数,其余部分都是 $\bar{C}_{E\text{理}} > \bar{C}_{E\text{实}}$ 。因此不能采用矩分析法定出 $\tau_E$ 值。

将电极视为半经验二阶响应滞后,借用文献中的 $\tau_E$ 数据,用前述的计算方法由实验曲线确定 $\tau_E$ ,这样处理既解决起始时间难于确定的困难,又比电极作为一阶响应滞后直接在半对数坐标上确定 $\tau_E$ 较为准确。

根据文献[1],电极应先在氮气流中脱氧,然后迅速移至被氧饱和的水中测定响应曲线。因在移至液相时很不稳定,故改用在亚硫酸钠水溶液中脱氧。经 $n=400$ 、 $500$ 和 $650\text{rpm}$ 三种转速下测定,其结果都是 $\tau_E=136.5$ ,由此可见:在亚硫酸钠水溶液中脱氧测定响

应曲线是切实可行的。

3. 2 体积溶氧系数

在记录仪描出的响应曲线上初定起始时间同时读取 $C_{x0}$ ,  $C_s$ 和不同时间的 $C_x$ 值, 由式(2)换算成 $\bar{C}_x$ , 并根据前述计算方法确定 $K_L\alpha$ 。

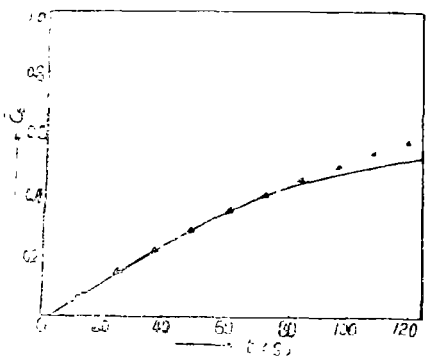


图 2 电极的阶跃响应曲线  
—表示实验曲线; ▲表示理论曲线。  
参数:  $\tau_E=136.5s$ ;  $\tau_F=2.0s$ ;  
 $n=500r/min$

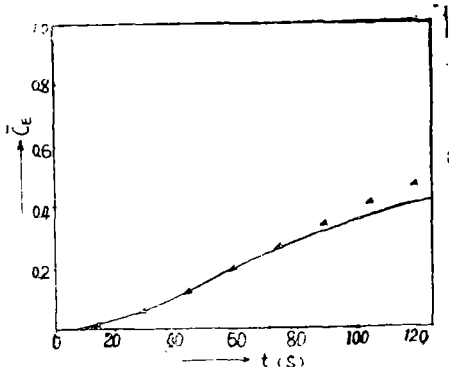


图 3 电极的动态 $K_L\alpha$ 响应曲线  
—表示实验曲线; ▲表示理论曲线。  
参数: 其中 $K_L\alpha=0.0385s^{-1}$ ;  $\tau_E=2.0s$ ;  
 $\tau_G=2.52s$ ;  $n=500r/min$ ;  
 $(RT/H)=0.03$ ;  $(V_L/V_G)=25.7$

由图 3 中的响应曲线可以看出, 理论与实验曲线也仅有较小的一部分基本一致, 其余部分都是 $\bar{C}_{E理} > \bar{C}_{E实}$ 。这是因为所用电极仅有开始的一部分符合半经验二阶响应滞后, 因此不能采用矩分析法来简便地确定 $K_L\alpha$ 。

采用前述计算方法由实验曲线确定 $K_L\alpha$ , 经三种转速实测得到表 1 的结果。根据文献[1]的报导, 当 $n=500r/min$ 时,  $K_L\alpha=0.0393s^{-1}$ , 我们的结果与它相当接近。

表 1 实验的 $K_L\alpha$ 值以及电极和液膜\*的时间常数

物系	$n$ (r/min)	$V_L/V_G$	$\tau_G(s)$	$\tau_E(s)$	$\tau_F(s)$	$K_L\alpha(s^{-1})$
水-空气	400	25.7	2.52	136.5	2.5	0.0313
水-空气	500	25.7	2.52	136.5	2.0	0.0385
水-空气	650	25.7	2.52	136.5	1.5	0.0527

\*液膜时间常数 ( $\tau_F$ ) 的数据取自文献 [1]。

4 结语

采用上述改进的计算方法估算 $K_L\alpha$ 和 $\tau_E$ , 获得了如下有意义的结果: (1) 克服所用复膜较厚的电极实测响应曲线不能满足半经验二阶模型, 难于使用原有计算方法所存在的问题; (2) 较准确地确定响应曲线的起始时间和避免图解法确定 $\tau_E$ 的误差, 从而提高计算精度且整个过程可方便地编成程序由计算机执行; (3) 经三种较低转速的实测和估算, 得到与快速响应电极测得的 $K_L\alpha$ 相近且 $\tau_E$ 基本一致。因此, 对于所用的电极, 改进的计算方法比原

有方法更合理,方便,所得结果也更趋可靠。

### 附 录

$$\begin{aligned}
 a_1 &= K_L a, & a_2 &= \frac{RT}{H} \frac{V_L}{V_G} \tau_G, & a_3 &= \tau_G, & a_4 &= \tau_E^{-1}, & a_5 &= 1 + a_1(a_2 + a_3), \\
 a_6 &= a_1 a_3, & a_7 &= \tau_F^{-1}, & a_8 &= a_1 a_3^3 a_4 a_7, & a_9 &= a_8 / [a_{11}(a_{11} - a_{12})(a_{11}^2 - a_5 a_{11} + a_8)], \\
 a_{10} &= -a_8 / [a_{12}(a_{11} - a_{12})(a_{12}^2 - a_5 a_{12} + a_8)], & a_{11} &= a_3 a_4 & a_{12} &= a_3 a_7, \\
 a_{13} &= -(1 + a_9 + a_{10}), & a_{14} &= -(a_5 + a_{11} + a_{12}) - a_9(a_5 + a_{12}) - a_{10}(a_5 + a_{11}) - a_{13}(a_{11} + a_{12}), \\
 a_{15} &= \frac{a_{14} - a_{13} E/T}{T(E^2 - 1)^{1/2} a_6}, & a_{16} &= E/T, & a_{17} &= (E^2 - 1)^{1/2} / T, & a_{18} &= a_{13} / a_6 T^2, \\
 2TE &= a_5 / a_6, & T^2 &= a_6^{-1}.
 \end{aligned}$$

### 符 号 说 明

$C$ ——氧浓度(mol/l);  $\bar{C}$ ——无因次浓度;  $H$ ——亨利常数(l·atm/mol);  
 $K_L a$ ——体积氧传递系数(s<sup>-1</sup>);  $R$ ——气体常数(l·atm/mol·K);  $t$ ——时间(s);  
 $T$ ——绝对温度(K);  $V$ ——体积(l);  $\tau$ ——时间常数(s)。 下标:  $E$ ——电极;  
 $F$ ——液膜;  $G$ ——气相;  $L$ ——液相;  $O$ ——初始;  $S$ ——饱和;  $i$ ——进口。

### 参 考 文 献

- [1] Dang, N.D.P. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 19, (1977), 853.
- [2] Koizumi, J. and Aiba, S., *Biotechnol. Bioeng.*, 26, (1984), 113.
- [3] Ruchti, G. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, 23, (1981), 277.
- [4] Robinson C. W. and Wike, C.R., *Biotechnol. Bioeng.*, 15, (1973), 755.

## Dynamic Oxygen Electrode Method for the Determination of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient

Zhuang Xinbo Zou Chongda Cai Xianen

(Department of Chemical and Biochemical Engineering)

**Abstract** The volumetric oxygen transfer coefficient  $K_L a$  in air-water system was determined with oxygen electrode of domestic made. Oxygen was removed in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  solution based on the electrode performance, and the computational method was worked out by simplifying those from the literatures. The  $K_L a$  value was obtained through the observation and estimation of three kinds of lower mixing speed. The values so obtained are close to and coincide on the whole with those from literatures.

**Key words** volumetric oxygen transfer coefficient, electrode time constant, dynamic method