

固定化包埋细胞颗粒填充床光生物制氢反应器内的多相传输模型*

刘大猛 廖强** 朱恂 王永忠 田鑫

重庆大学工程热物理研究所, 重庆 400030

摘要 包埋细胞颗粒填充床光生物制氢反应器内是带有气液两相流动、底物及产物扩散、颗粒内生生化反应的复杂生化反应体系。文中建立了包埋细胞颗粒填充床内含生化反应的多元多相流动及传输特性的多相混合模型, 并发展了包埋细胞颗粒光生物制氢反应器底物降解和光合产氢的理论计算方法。模型的理论预测值与填充床反应器底物降解和光合产氢特性实验结果基本符合。

关键词 固定化细胞 包埋细胞颗粒填充床 生物制氢 两相流动 传输特性 多相混合模型

随着现代工业的迅速发展, 人类对能源需求日益增加, 作为主要能源的矿物质燃料储量日益减少。光生物制氢技术利用太阳光能降解有机废水生产氢气, 是具有广阔应用前景的集太阳能利用、废水处理、生物质能和氢能利用于一体的绿色能源技术^[1]。将固定化细胞技术与生物制氢结合起来可以大大提高反应器内的生物量, 使单位反应器产氢率和运行稳定性提高, 有着广阔的应用前景^[2,3]。固定化包埋细胞颗粒填充床是由具有多孔结构的固定化光合细菌包埋颗粒构成的光生物制氢反应器, 固定化包埋细胞颗粒光生物制氢反应器内为含有生化反应的多元多组分的多孔介质系统, 研究底物和产物在反应器内的传输和流动特性对于光生物制氢以及反应器的研究具有重要意义。目前关于固定化包埋细胞颗粒填充床反应器的研究工作主要是针对微生物降解有机废水^[4-6], 多数是只考虑外扩散限制性因素以及操作条件对传质过程的影响, 没有考虑固定化材料多孔介质内部的复杂生化反应、内扩散等因素以及复杂的两相流体流动对反应器质量传输特性的影响。在微生物法产氢方面的细胞固定化技术研究也局限于固定化材料、底物类型以及操作条件

等对底物降解效率、产氢率的实验研究方面^[2,7-8], 对于固定化细胞生物制氢的理论研究也主要针对于微生物对底物降解和产氢生化反应动力学^[9-12]等方面, 而对于填充床光生物制氢反应器内的传输特性方面的研究则未见报道。在此背景下, 本文将多孔介质传输理论应用于固定化包埋细胞颗粒光生物制氢反应器内底物降解特性和产氢特性分析中, 建立了描述含有生化反应的包埋细胞颗粒填充床内的多元多相流动与传输模型, 并得到了与实验一致的预测结果。

1 数学模型

1.1 固定化包埋细胞颗粒反应器内两相流动和多组分控制方程

图1为固定化包埋细胞颗粒光生物制氢反应器的示意图。为了简化, 模型作了以下假设: (1) 反应器内固体颗粒尺寸和分布均匀, 且各向同性; (2) 反应器主体溶液中不存在微生物, 即生化反应只在颗粒内发生; (3) 气液两相为等温层流流动, 且均满足Darcy定律; (4) 葡萄糖按完全降解计算, 最终产物为 H_2 和 CO_2 , 其摩尔比为2:1; (5) 气液

2009-05-06 收稿, 2009-07-28 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 90510020, 50825602)和重庆自然科学基金(CSTC, 2009BA6022)资助项目

** 通信作者, E-mail: lqzx@cqu.edu.cn

两相的密度保持不变, 气相密度按标准状况下计算; (6) 各变量只沿着反应器高度方向变化, 为一维稳态流动与传输问题; (7) 反应器光分布均匀; (8) 将葡萄糖组分在包埋颗粒内的降解和氢气在包埋颗粒内的生成作为该组分在表征体元中的源项来处理.

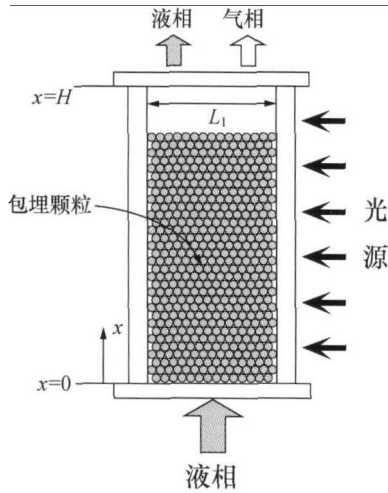


图1 固定化包埋细胞颗粒光生物制氢反应器示意图

根据多相混合模型理论^[13]可得到反应器内多相混合物和液相稳态质量守恒方程分别为

$$\nabla \cdot (\rho_l \mathbf{u}_l) = \dot{m}_l \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\rho_g \mathbf{u}_g) = \dot{m}_g \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = \dot{m}_g + \dot{m}_l \quad (3)$$

式中下角标 g 和 l 分别代表气相和液相.

多相混合物和液相动量守恒方程 (Darcy 定律) 分别为

$$\rho_l \mathbf{u}_l = -\frac{K k_{rl}}{\nu_l} (\nabla p_l - \rho_l \mathbf{g}) \quad (4)$$

$$\rho \mathbf{u} = -\frac{K}{\nu} (\nabla p - \gamma_r \rho \mathbf{g}) \quad (5)$$

(1)~(5) 式中多相混合物变量和物性定义为

$$\rho = \rho_l s_l + \rho_g (1 - s_l) \quad (6)$$

$$\nu = (k_{rl}/\nu_l + k_{rg}/\nu_g)^{-1}, \lambda_l = k_{rl}/\nu_l, \lambda_g = 1 - \lambda_l \quad (7)$$

$$\nabla p = \lambda_l \nabla p_l + \lambda_g \nabla p_g \quad (8)$$

$$\gamma_r = (\rho_l \lambda_l + \rho_g \lambda_g) / [\rho_l s_l + \rho_g (1 - s_l)] \quad (9)$$

1.2 反应器渗透率和毛细压力与液相饱和度的关系

填充床反应器的绝对渗透率 K 由 Kozeny-Carman 经验公式^[14]给出

$$K = \frac{\epsilon^3 d_p^2}{180(1 - \epsilon)^3} \quad (10)$$

液相和气相的相对渗透率分别由下列的经验关联式给出^[14]

$$k_{rl} = s_l^3, k_{rg} = (1 - s_l)^3 \quad (11)$$

毛细压力被假设为饱和度的函数, 通用的经验模型^[14]为

$$p_c = p_g - p_l = \sigma(\epsilon/K)^{1/2} J(s_l) \quad (12)$$

式中, $J(s_l)$ 表示毛细压力函数, 对于填充床, 由下式表示^[14]

$$J(s_l) = 1.417(1 - s_l) - 2.12(1 - s_l)^2 + 1.263(1 - s_l)^3 \quad (13)$$

1.3 组分守恒

本文中, 由于考虑气液相不相溶, 根据多相混合模型理论^[13], 混合相葡萄糖浓度可定义为

$$C_s = C_{sl} s_l \quad (14)$$

填充床反应器内葡萄糖组分质量守恒方程为

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{u}_l C_s}{s_l} \right) = \nabla \cdot (\epsilon D_{sl} \nabla C_s) - \varphi_s \quad (15)$$

式中, C_s 和 C_{sl} 分别表示混合相葡萄糖浓度以及液相葡萄糖浓度, D_{sl} 表示葡萄糖在液相溶液中的有效扩散系数, φ_s 表示葡萄糖组分质量守恒方程源项, $\mathbf{u}_l$ 表示液相速度.

1.4 组分方程及质量守恒方程中源项的确定

图2为固定化包埋细胞颗粒内物质传递示意图,

为了简化, 颗粒内微生物生化反应及质量传输作了如下假设: (1) 传质机理仅为扩散效应; (2) 扩散效应应用 Fick 定律描述, 有效扩散系数不随颗粒半径变化而变化; (3) 微生物均匀地分布于颗粒内部, 其活性分布均匀; (4) 颗粒外表面不存在外扩散阻力; (5) 底物及产物浓度仅沿 r 方向变化; (6) 细胞颗粒处于稳态, 催化活性无变化; (7) 微生物生长采用修正的 Monod 方程, 产生的 H_2 和 CO_2 对底物消耗和细菌生长无抑制作用; (8) 颗粒内扩散—反应同时发生.

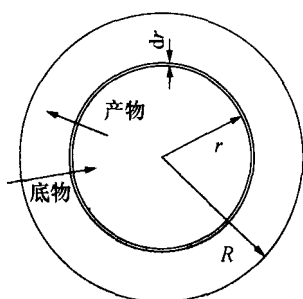


图2 包埋细胞颗粒内物质传递示意图

微生物对底物的消耗速率采用包括维持代谢的基质消耗动力学模型^[15], 颗粒内底物传输方程为

$$D_{se} \frac{d^2 C_{se}}{dr^2} + \frac{2D_{se}}{r} \frac{dC_{se}}{dr} = \frac{1}{Y_{x/s}^*} \frac{\mu_{max} C_{se} C_X}{k_s + C_{se}} + mC_X \quad (16)$$

式中, C_{se} 和 D_{se} 分别表示包埋颗粒内葡萄糖浓度以及葡萄糖在颗粒内的有效扩散系数.

边界条件

$$r = 0, \frac{dC_{se}}{dr} \Big|_{r=0} = 0 \quad (17)$$

$$r = R, C_{se} \Big|_{r=R} = C_{sl} \quad (18)$$

产氢速率采用相关模型 II 的动力学模型^[15], 颗粒内产物传输方程为

$$D_{He} \frac{d^2 C_{He}}{dr^2} + \frac{2D_{He}}{r} \frac{dC_{He}}{dr} = \alpha^* \frac{1}{Y_{x/s}^*} \frac{\mu_{max} C_{se} C_X}{k_s + C_{se}} + \beta C_X \quad (19)$$

边界条件

$$r = 0, \frac{dC_{He}}{dr} \Big|_{r=0} = 0 \quad (20)$$

式中, C_{He} 和 D_{He} 分别表示包埋颗粒内氢气浓度以及氢气在颗粒内的有效扩散系数.

模型最大比生长速率为

$$\mu_{max} = 0.25986 \exp[-0.4 \sqrt{(I_0/(I_0)_{opt} - 1)^2}] \quad (21)$$

模型采用维持系数和 α^* 值关联式为

$$m = 0.562137 \exp[-0.78 \sqrt{(I_0/(I_0)_{opt} - 1)^2}] \quad (22)$$

$$\alpha^* = 0.0192 \exp[-9.5(I_0/(I_0)_{opt} - 1)^2] \quad (23)$$

底物降解源项为

$$\varphi_s = aD_{se} \frac{dC_{se}}{dr} \Big|_{r=R} \quad (24)$$

氢气和二氧化碳产生源项为

$$\varphi_{H_2} = aD_{He} \frac{dC_{He}}{dr} \Big|_{r=R}, \varphi_{CO_2} = 11aD_{He} \frac{dC_{He}}{dr} \Big|_{r=R} \quad (25)$$

式中, R 为包埋颗粒半径.

1.5 边界条件

在 $x=0$ 处

$$(\rho_l u_l)_{in} = \text{常数}, (\rho_g u_g)_{in} = 0 \quad (26)$$

$$(\rho u)_{in} = (\rho_l u_l)_{in} + (\rho_g u_g)_{in} = \text{常数} \quad (27)$$

$$s_{l,in} = 1 \quad (28)$$

$$C_{s,in} = \text{常数} \quad (29)$$

在 $x=H$ 处

$$\frac{dC_s}{dx} \Big|_{x=H} = 0 \quad (30)$$

2 数值求解方法

本文求解方法为: 首先假设葡萄糖浓度分布和液相饱和度分布, 结合连续性方程、动量方程以及

毛细压力迭代求解出液相饱和度分布, 然后再对葡萄糖质量组分方程迭代求解, 得到葡萄糖浓度分布, 最后得到反应器底物降解效率和产氢速率。

2.1 液相饱和度的求解

由于多相混合模型是由分相模型推导而得, 故在求解饱和度时, 可将混合模型和分相模型相结合, 迭代求解。由于气液相不相溶, 即有

$$m_l = -\varphi_s, m_g = \varphi_{H_2} + \varphi_{CO_2} \quad (31)$$

利用已假设葡萄糖浓度分布, 结合连续性方程(1)–(3)、动量方程(4)–(5)、毛细压力(12)–(13)和边界条件(26)–(28)以及各组成关系式迭代求解出液相饱和度分布。

2.2 葡萄糖质量组分守恒方程的求解

从(24)式可以看出, 组分方程源项 φ_s 与混合相葡萄糖浓度 C_s 呈非线性关系, 需对源项进行局部线性化处理^[16], 将其表示成浓度的线性关系。于是在控制容积 P 内, φ_s 可以表示成如下形式

$$\varphi_s = S_c + S_p(C_s)_p \quad (32)$$

$$S_c = \left(\alpha D_{se} \frac{dC_{se}}{dr} \Big|_{r=R} \right)^* - \left[\frac{d}{dC_s} \left(\alpha D_{se} \frac{dC_{se}}{dr} \Big|_{r=R} \right) \right]^* C_s^* \quad (33)$$

$$S_p = \left[\frac{d}{dC_s} \left(\alpha D_{se} \frac{dC_{se}}{dr} \Big|_{r=R} \right) \right]^* \quad (34)$$

式中, 上角标*表示迭代的上一层次之值。

控制方程(15)及其相应边界条件(29), (30)采用控制容积积分法进行离散^[16], 整个计算区域均分为 N 等分, 共有 $N+1$ 个节点数。

由(29)式可知, 进口处边界条件为第一类边界条件, 即给定了进口值。对于出口边界条件(30)式, 则采用二阶导数的差分表达式^[16]。

$$\left(\frac{dC_s}{dx} \right)_{N+1} = \frac{[-3(C_s)_{N+1} + 4(C_s)_N - (C_s)_{N-1}]}{2\Delta x} \quad (35)$$

这样, 控制方程(15)离散化为非线性方程组, 采用TDMA^[16]法迭代求解, 进而得到反应器混合相葡萄糖浓度分布。

2.3 填充床反应器底物降解效率

待反应器液相饱和度分布 $s_l(i)$ 和混合相葡萄糖浓度分布 $C_s(i)$ 求解出之后, 结合(14)式, 可求解得到反应器液相葡萄糖浓度分布 $C_{sl}(i)$, 因此可计算出填充床反应器稳定运行下底物降解效率, 计算式为

$$\eta = \frac{(C_{sl, in} - C_{sl, out})}{C_{sl, in}} \times 100\% \quad (36)$$

式中, $C_{sl, in}$ 为给定的反应器进口液相葡萄糖浓度, $C_{sl, out}$ 为计算得到的液相葡萄糖浓度分布所对应反应器出口值。

2.4 填充床反应器产氢速率

待模型迭代求解完成之后, 可得到反应器气相速度分布 $u_g(i)$, 即可计算出反应器的产氢速率, 计算式为:

$$r_H = \frac{u_{g, out} \times C_{H_2} \times A}{2V} \quad (37)$$

式中, C_{H_2} 为气相氢气浓度, $u_{g, out}$ 为计算得到的气相速度分布所对应的反应器出口值, A 为反应器横截面积(0.004 m^2), V 为反应器容积(0.0008 m^3)。

3 计算结果与分析

以前期开展的固定化光合细菌包埋颗粒填充床反应器底物降解和光合产氢的实验研究工作为计算对象, 计算得到了不同入射光照强度下底物降解效率 η (液相中葡萄糖的降解量与进口葡萄糖浓度之比)以及产氢速率 r_H (反应器单位时间、单位体积的产氢量)。反应器高度为 0.2 m , 反应器横截面尺寸为 $0.1 \text{ m} \times 0.04 \text{ m}$, 液相运动黏度 ν_l 为 $0.801 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 气相运动黏度 ν_g 为 $9.89 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 底物葡萄糖在液相中的扩散系数 D_{sl} ^[17] 为 $1.68 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 表面张力 σ ^[18] 为 $0.0728 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 液相由于底物葡萄糖含量(小于 $10.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)较小, 其密度 ρ_l 采用水的密度($1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), 气相密度 ρ_g (含氢气和二氧化碳)按标准状况下计算为 $0.7143 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 气相氢气浓度 C_{H_2} 为 $0.05952 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。模型计算中实验所测参数见表1所示。

表1 模型预测所用参数(实验值)

参数	数值
初始包埋细胞密度, $C_X/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.76
包埋颗粒直径, d_p/m	0.004
颗粒内葡萄糖有效扩散系数, $D_{se}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	2.86×10^{-6}
颗粒内氢气有效扩散系数, $D_{He}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	2.286×10^{-6}
最佳入射光照强度, $(I_0)_{opt}/\text{lx}$	6000
饱和常数, $k_s/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	5.204
细胞得率, $Y_{x/s}$	0.61
填充床比表面积, a/m^{-1}	930
产氢动力学常数, β/h^{-1}	0.0015
填充床孔隙率, ϵ	0.38

模型计算中 N 分别取 300, 600 两种网格数进行计算. 结果表明, 两种网格数下计算结果相对误差小于 0.1%, 即当计算区域划分为 300 网格时, 计算结果已足够准确. 图 3 及图 4 为采用 300 网格数, 溶液进口底物浓度 $C_{s, in}$ 为 $10.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、底物溶液进口流量 q_l 为 $70 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 、波长 590 nm 工况下填充床内底物降解效率和产氢速率随入射光照强度变化的模型预测与实验结果的比较. 从图 3 可看出, 随着光照强度的增加, 底物降解效率先增大后减小. 模型计算值与实验值的偏差较大, 相对误差为 48.6%, 甚至图 4 中模型值与实验值最大相对误差达到 60%. 在实验中, 细胞密度 $0.76 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 为特性试验开始时所测颗粒内细胞密度, 由于填充床包埋颗粒内微生物在实验过程中利用光能, 吸收营养液进行代谢、生长繁殖, 其颗粒内细胞密度迅速增大, 至实验达到稳态连续产氢时细胞密度会发生很大变化. 由于颗粒内细胞密度增大后, 较实验开始时底物降解效率以及产氢速率均增大. Banerjee 等^[19]对固定化包埋细胞颗粒反应器降解苯酚质量传输进行了理论和实验研究, 提出了包埋颗粒内微生物生长计算方法, 采用该模型预测的底物降解效率和实验值基本符合. 因此, 本文采用该方法计算得到细胞密度增长系数为 1.97, 由于模型模拟对象为反应器稳定运行连续产氢工况, 此时颗粒内细胞密度处于稳定状态, 其值为采用修正系数后所得, 即为初始细胞密度 $\times$ 细胞密度增长系数, 采用此稳定状态下的细胞密度值重新求解模型, 即对模型进行了修正. 修正后的模型计算结果(modified model prediction)示于图 3 和图 4. 从图 3 可看出,

修正后的模型预测值与实验值的最大相对误差降低为 11.9%. 图 4 中, 随着光照强度的增加, 产氢速率也为先增大后降低的趋势, 修正后的模型预测值与实验值的最大相对误差变为 30.1%. 有文献表明, 当初始包埋细胞密度不同时, 微生物生长速度及最后稳定时细胞密度不同. 并且当细胞固定化方式(如包埋法和吸附法)和填充床运行工况不同时, 对微生物生长也有较大影响, 即颗粒内细胞密度的影响因素较为复杂. 但是, 相比较占主要影响因素的是初始包埋细胞密度和细胞固定化方式的不同. 即对于此处引用的细胞密度增长系数仅仅适用于本反应器结构形式以及其初始包埋细胞密度.

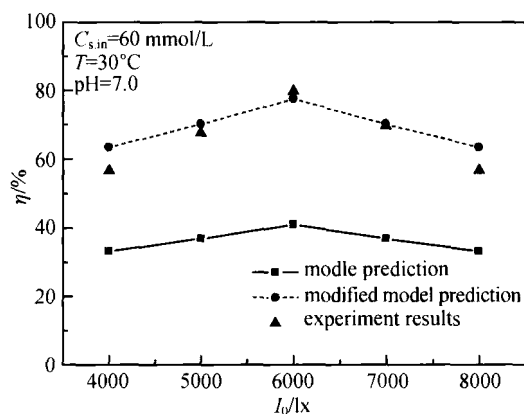


图3 入射光照强度对填充床底物降解效率的影响

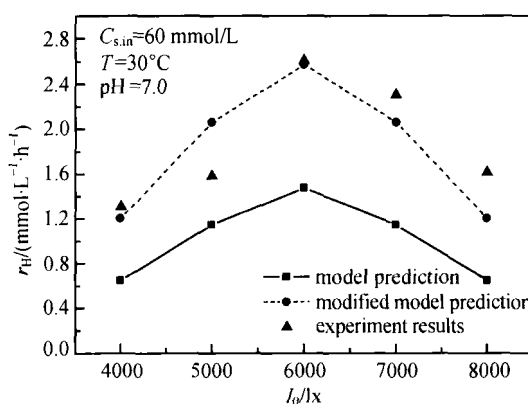


图4 入射光照强度对填充床产氢速率的影响

4 结论

本文针对固定化包埋细胞颗粒光生物制氢反应器底物降解效率和产氢速率计算问题, 建立了含有

生化反应的固定化包埋细胞颗粒填充床内多元多相流动和传输问题的多相混合模型,给出了混合相的连续性方程、动量方程以及底物的质量组分守恒方程,以及求解方法。由于包埋细胞颗粒内微生物在实验过程中会迅速生长、繁殖,其生物量会迅速增大,模型采用细胞密度增长系数对底物降解效率和产氢速率进行了修正,引用的细胞密度增长系数仅仅适用于本反应器结构形式以及其初始包埋细胞密度。修正后的模型理论预测值与填充床底物降解和产氢率的实验结果基本吻合。计算结果表明:随着光照强度的增加,底物降解效率和产氢速率均为先增大后减小。

附录

符号说明

- C ——组分浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 C_X ——颗粒内细胞干密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 D ——有效扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$
 d_p ——包埋颗粒直径, m
 I_0 ——入射光照强度, lx
 $(I_0)_{\text{opt}}$ ——最佳入射光照强度, lx
 K ——多孔介质渗透率, m^2
 k_s ——饱和常数, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 k_{rl} ——液相相对渗透率
 k_{rg} ——气相相对渗透率
 H ——填充床反应器高度, m
 L_1 ——填充床反应器宽度, m
 m ——维持系数, h^{-1}
 m_l ——液相单位时间单位体积内的消耗量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 m_g ——气相单位时间单位体积内的生成量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 P ——流体压力, Pa
 ρ ——密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 R ——包埋颗粒半径, m
 r_H ——填充床产氢速率, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
 s_l ——液相饱和度
 u ——流体表观速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 u_{max} ——最大比生长速率, h^{-1}
 $Y_{x/s}$ ——细胞得率
 α ——填充床比表面积, m^{-1}
 α^* ——产氢动力学常数
 β ——产氢动力学常数, h^{-1}
 γ_p ——密度修正因子
 ϵ ——填充床反应器孔隙率

η ——底物降解效率, %

λ ——迁移率

ν ——运动黏度, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

σ ——表面张力, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

φ ——源项, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

下角标

g ——气相

l ——液相

s ——底物葡萄糖

H ——产物氢气

in ——进口

out ——出口

参考文献

- 1 Harun Koku, İnci Eroğlu, Ufuk Gündüz, et al. Aspects of the metabolism of hydrogen production by *Rhodobacter sphaeroides*. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27: 1315--1329
- 2 Patel S, Madamwar D. Continuous hydrogen evolution by an immobilized combined system of *phormidium valderianum*, *halobacterium halobium* and *Escherichia coli* in a packed bed reactor. International Association for Hydrogen Energy, 1995, 20: 631--634
- 3 Yokoi H, Tokushige T, Hirose J, et al. Hydrogen production by immobilized cells of *Enterobacter aerogenes* strain HO39. J Ferment Bioeng, 1997, 83: 481--484
- 4 Tepe O, Dursun AY. Combined effects of external mass transfer and biodegradation rates on removal phenol by immobilized *Ralstonia eutropha* in a packed bed reactor. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151: 9--16
- 5 Banerjee I, Modak JM, Bandopadhyay K, et al. Mathematical model for evaluation of mass transfer limitation in phenol biodegradation by immobilized *pseudomonas putida*. Journal of Biotechnology, 2001, 87: 211--223
- 6 Dursun AY, Tepe O. Internal mass transfer effect on biodegradation of phenol by *ca*-alginate immobilized *Ralstonia eutropha*. Journal of Hazardous Materials, 2005, B126: 105--111
- 7 Bagai R, Madamwar D. Long-term photo-evolution of hydrogen in a packed bed reactor containing a combination of *phormidium valderianum* *halobacterium halobium*, and *Escherichia coli* immobilized in polyvinyl alcohol. International journal of Hydrogen Energy, 1999, 24: 311--317
- 8 Mohan SV, Bhaskar YV, Sarma PN. Biohydrogen production from chemical wastewater treatment in biofilm configured reactor operated in periodic discontinuous batch mode by selectively enriched anaerobic mixed consortia. Water Research, 2007, 41: 2652--2664

- 9 Debabrata D, Badri PK, Kumar N, et al. Simulation and modeling of continuous H_2 production process by *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08 using different bioreactor configuration. *Enzyme and Microbial Technology*, 2002, 31: 867—875
- 10 Gadhamshetty V, Sukumaran A, Nirmalakhandan N, et al. Photofermentation of malate for biohydrogen production—A modeling approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33: 2138—2146
- 11 Koku H, Eroğlu İ, Gündüz U, et al. Kinetic of biological hydrogen production by the photosynthetic bacterium *Rhodobacter sphaeroides* O. U. 001. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28: 381—388
- 12 Obeid J, Magnin JP, Flaus JM, et al. Modelling of hydrogen production in batch cultures of the photosynthetic bacterium *Rhodobacter capsulatus*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 180—185
- 13 Wang CY, Cheng P. A multiphase mixture model for multi-phase, multi-component transport in capillary porous media—1. Model development. *Int J Heat Mass Transfer*, 1996, 39(17): 3607—3678
- 14 Kaviany M. *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. New York: Springer-Verlag, 1995, 9—34, 477—490
- 15 戚以政, 汪叔雄. 生化反应动力学与反应器. 北京: 化学工业出版社, 2005, 87—96
- 16 陶文铨. 数值传热学. 西安: 西安交通大学出版社, 2001, 78—85, 32—42
- 17 赵长伟, 马沛生, 朱春英, 等. 葡萄糖水溶液扩散系数的测定与关联. *化工学报*, 2005, 56(1): 1—5
- 18 张兆奎, 缪连元, 张立. 大学物理实验. 上海: 华东理工大学出版社, 1990, 311
- 19 Banerjee I, Modak JM, Bandopadhyay K, et al. Mathematical model for evaluation of mass transfer limitations in phenol biodegradation by immobilized *Pseudomonas putida*. *Journal of Biotechnology*, 2001, 87: 221—223