

络合吸收结合生物还原法烟气脱氮 研究进展

孙墨杰¹, 王宁¹, 李战², 于大禹^{1*}

(1. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 吉林 132012;
2. 华电能源工程有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要:络合吸收结合生物还原法烟气脱氮是基于络合吸收法和直接生物法脱氮基础上, 将两者相结合而发展起来的一项新型烟气处理技术, 在反硝化脱除 NO_x 方面具有良好的效果。概述了该法脱氮的原理、工艺流程和研究进展及作用过程中的主要影响因素, 并对其发展前景进行了展望。

关键词:络合吸收; 生物还原; 烟气; 脱氮

中图分类号: X171

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0039-04

Progress of flue gas denitration by metal chelate absorption combined with microbial reduction technology

SUN Mo-jie¹, WANG Ning¹, LI Zhan², YU Da-yu^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China;

2. Huadian Energy Company Limited, Harbin 150000, China)

Abstract: Based on metal chelate absorption and directly microbial reduction method, metal chelate absorption combined with microbial reduction, as a new flue gas treatment technology, exhibits good denitrification effect. The mechanism, technical flow progress and the main influence factors in the process are reviewed. The prospects in the future are proposed as well.

Key words: metal chelate absorption; microbial reduction; flue gas; denitration

氮氧化物(NO_x)是一种严重危害人体健康和破坏生态平衡的大气污染物。经济的快速发展, 能源消耗急剧上升导致 NO_x 排放量日益增多, 找到一种有效控制 NO_x 的方法已刻不容缓。为此, 国内外学者进行了大量关于烟气脱氮技术的研究工作。选择性催化还原法(SCR)、生物法、吸收法等治理方法都不同程度存在着成本高、效率低、再生难及二次污染的问题^[1]。近年来, 络合吸收结合生物还原脱氮技术以高效、经济、环保的优势发展起来, 成为各国学者研究的新方向。本文中概述了该法脱氮的原理、工艺流程和研究进展及主要影响因素, 并对其发展前景进行了展望。

1 络合吸收结合生物还原法烟气脱氮原理和工艺流程

络合吸收结合生物还原烟气脱氮是指在适宜的条件下, 采用某种金属络合剂(主要是亚铁螯合剂)吸收 NO_x 中大部分(约为 95%)难溶于水的 NO , 加快 NO 气液传质速率, 进而利于反硝化菌将其转化

为无害的 N_2 , 同时使络合吸收后的产物及被氧化失效的络合剂得以再生。烟气中少量的 NO_2 则以 NO_3^- 或 NO_2^- 的形式作为生物所需的液态氮源被脱除^[2]。

根据反应原理不同, 络合吸收结合生物还原工艺流程主要分为化学吸收部分和生物还原部分, 前者以亚铁螯合剂[用 $\text{Fe}(\text{II})\text{L}$ 表示]吸收 NO 为主, 后者主要是生物法转化 NO 和再生络合剂。工业上

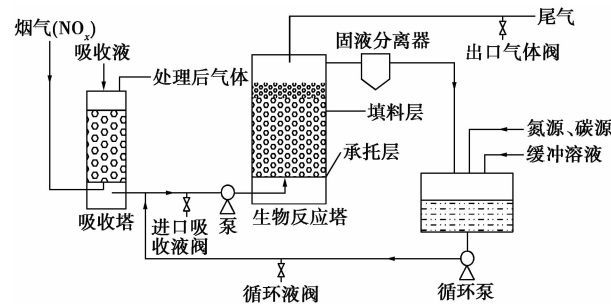


图1 络合吸收结合生物还原法烟气脱氮
工艺流程简图

收稿日期: 2013-12-09

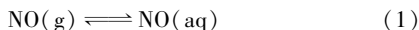
基金项目: 科技部创新基金项目(11C26212200617); 吉林省科技发展计划项目(201105062, 20090409, 20090145)

作者简介: 孙墨杰(1967-), 男, 博士, 教授, 主要从事火电厂烟气脱氮、脱硝技术方面的研究; 于大禹(1978-), 男, 博士, 副教授, 通讯联系人, 0432-65562109, yudy@mail.nedu.edu.cn。

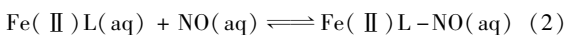
常用的生物法净化 NO_x 的反应器有生物过滤器、生物洗涤器、生物滴滤塔,图 1 是以生物滴滤器为例,络合吸收结合生物还原的工艺流程。

含 NO_x 的烟气由吸收塔的底部进入,与络合剂 $\text{Fe}(\text{II})\text{L}$ 形成气液逆流接触,被 $\text{Fe}(\text{II})\text{L}$ 充分吸收后流入生物反应塔,在塔内经填料表面的生物膜吸附、扩散、降解后排出,生物生长所需的营养液由蠕动泵流入生物反应塔,溢流经固液分离器分离回到循环液贮槽,构成体系的循环。反应在气、液、固三相中进行,需外加碳源(如 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)作为电子供体,以下方程式表示其主要转化过程。

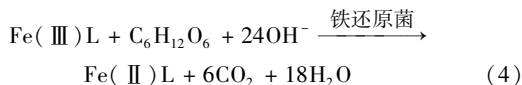
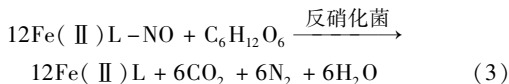
(1) 气相 NO_x 传递到液相:



(2) 液相络合吸收 NO :



(3) 固相生物膜转化 NO 同时再生 $\text{Fe}(\text{II})$:



2 络合吸收结合生物还原法烟气脱氮研究进展

有关络合吸收结合生物还原烟气脱氮,各国学者主要是围绕 $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$ 协同反硝化菌展开的,从络合吸收液中还原菌种的分离鉴定,到反应途径和机理的探究,气、液、固三相传质-反应动力学模型的建立及工艺参数对系统运行时的影响等各个方面都进行了不断探索,取得了一定进展。

20 世纪 90 年代末,国外的 Buisman 等^[3] 首先提出络合吸收结合生物转化处理 NO_x 的方法,并设计了相应的生物过滤净化装置。而后学者发现,传统的生物过滤器、生物滴滤塔均存在生物量、营养物质分布不均和填料易堵塞等问题,经过改进,自制一种新型生物转鼓过滤器(rotating drum biofilter, RDB)替代原有反应器,有效克服了上述缺陷^[4]。Van der mass 将此方法命名为 BioDeNox,对 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$ 和 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})-\text{NO}^{2-}$ 生物还原方面深入研究^[5-6]证实, NO 在 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 溶液中的还原是生物催化过程, N_2O 为其生物反硝化过程的中间产物,亚硫酸盐和硫化物的存在会导致 N_2O 积累而抑制 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})-\text{NO}^{2-}$ 还原为 N_2 ; $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 可以作为电子供体直接与 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})-\text{NO}^{2-}$ 发生

反应而将 NO 还原为 N_2 ; $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$ 的还原需通过一种电子媒介,不是直接的酶促反应。国内浙江大学等^[7-10] 科研小组通过大量实验也得到类似结论,并且探讨了 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})-\text{NO}^{2-}$ 还原菌 *Pseudomonas* sp DN-2 和 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$ 还原菌 *Escherichia coli* FR-2 共存于同一体系中各物质间的相互作用。由于上述相关研究中大多采用游离菌种,这样便存在着如下问题:①体系中优势菌种密度小,易滋生杂菌(如硫酸盐还原菌),使得系统在高负荷运行时 NO 脱除效率低;②吸收液中有的物质间存在很强的抑制作用,如在碳源为限制性营养物时, DN-2 可利用 $\text{Fe}(\text{II})\text{L}$ 作为电子供体,还原 $\text{Fe}(\text{II})\text{L}-\text{NO}$ 的同时又将 $\text{Fe}(\text{II})\text{L}$ 氧化为 $\text{Fe}(\text{III})\text{L}$ 。随着固定化微生物技术用于 BioDeNox 过程中^[11],特别是固定化微生物两级还原与络合吸收相结合大大提升了优势菌种的稳定性,且其还原性能、耐高温性和耐酸性也都优于游离微生物。

3 络合吸收结合生物还原法烟气脱氮的影响因素

络合吸收结合生物还原脱氮过程中的物质种类繁多,影响因素复杂,在诸多因素中,本文中主要针对 pH、温度和模拟烟气组分产生的影响进行阐述。

3.1 pH

循环液的 pH 是影响反应塔内微生物正常生理活动的重要因子。pH 对微生物的活性、表面电荷及对营养液的吸收、代谢过程中酶的活性与表达都会产生影响^[12],进而影响到反硝化菌的还原作用。一般来说,反硝化的最适 pH 在中性和微碱之间^[13],且当 pH 在此范围内,反硝化产物以 N_2 为主,少量 N_2O ^[14]。

pH 对亚铁络合剂吸收 NO 能力的影响主要是通过改变溶液中亚铁离子与配体的络合形式来完成的。pH < 4 时,溶液中的 EDTA 与 FeSO_4 形成的配合物大部分以对 NO 无吸收能力的 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HEDTA})^{2-}$ 的形式存在,在 pH > 4.6 以后才主要以对 NO 具有良好络合吸收能力的 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 形式存在^[15]。当 pH 达到 6.5 ~ 8.5 时,随着 pH 的增大, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 等亚铁络合剂对 NO 的吸收量也不断增大^[16]。 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 吸收 NO 是一个快速反应过程, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})-\text{NO}^{2-}$ 的再生速率会影响到整个体系中 NO 的去除率。当 pH 为 7.5 或略高于该值时, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 再生效果最佳^[17]。综合以上 pH 的影响,为了达到更好脱氮效果,络合吸收结合生物还

原系统的 pH 应维持在 7 左右。

体系中的 pH 对络合剂的吸收与生物再生产生影响,同时微生物的还原作用也会造成系统中的 pH 发生改变^[18]。由此可见,实际应用中有必要设置 pH 在线调控装置,以随时调节反应所需的 pH。

3.2 温度

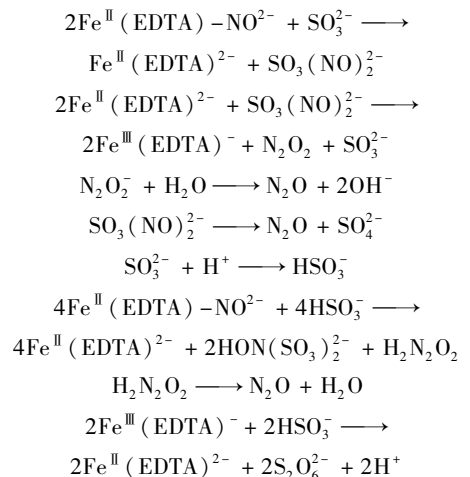
微生物细胞的组成物质如蛋白质、核酸等对温度很敏感,因此在适宜的温度范围内,升高温度,其代谢和生长速率均能有所加快,还能促进 NO 向液相和生物膜的传质,但如果骤然大幅度升温并超过限度,会使细胞遭受不可逆的破坏而死亡。美国爱德荷国家工程实验室的研究人员^[19]在堆肥填料塔中用绿脓假单胞菌反硝化去除 NO,在温度为 30 ~ 45℃ 时获得最大去除率。温度对亚铁络合剂的吸收和再生的影响比较复杂,亚铁络合剂吸收 NO 的反应为放热反应,升高温度不利于 NO 的络合;另一方面,升高温度有利于亚铁络合剂的再生,但也会加速亚铁的氧化。Francesca 等^[20]从热力学上研究了 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 对 NO 的吸收过程,证实了吸收过程若在低温下进行不仅吸收 NO 的速率快,而且还能抑制吸收液中溶解氧含量的升高,从而防止 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 被氧化为无法络合 NO 的 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})^{-}$ 。实际工程中,电厂烟气出口温度高达上百度,且波动大,采取何种降温措施以达到络合吸收-生物还原体系所需的适宜温度将是该法投入实际应用中所面临的难题。石灰石/石灰-石膏法脱硫塔出口烟温一般在 50 ~ 55℃,目前在湿法脱硫后增设脱硝系统不仅能满足上述温度的需求又可同步脱硫脱硝^[21],是该法付诸实践的可行性路径。

3.3 模拟烟气组分

模拟烟气通常由 O_2 、NO、 CO_2 、 SO_2 组分构成,组分及含量不同,对脱氮过程的影响有所不同,尤其是 O_2 产生的影响最为明显。近年来,络合吸收结合生物还原脱氮的研究大多局限在 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 与厌氧类反硝化菌协同脱氮的研究上。生物法再生 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})^{-}$ 也是采用从各种厌氧环境中分离筛选的异化 Fe(III) 还原微生物,如 *Enterobacter*, *Citrobacter* and *Streptomyces* 等嗜热铁还原菌^[22]。然而,电厂烟气中通常含有体积分数 3% ~ 8% 的氧气,氧气体积分数的增加使得液体中溶解氧升高, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 络合剂的氧化速率变快,另外过高的氧气使厌氧菌中酶的活性受到抑制,反硝化作用减弱。对比表明^[8],当进气中没有 O_2 存在时,实验在

进行 10 h 后,几乎 100% 的 Fe(III) 被还原为 Fe(II);而 O_2 体积分数为 5% 时,经 10 h 运行,最终只有 3 mmol/L 左右的 Fe(III) 被还原。概括地说,氧气的存在一方面会加速脱氮体系中 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 络合剂的氧化,降低有效吸收液浓度,影响后续生物脱氮的进行;另一方面会阻碍厌氧类微生物还原能力的正常发挥,最终导致 NO_x 净化效果不理想。因此,降低氧气的不利影响将会大大提高络合吸收结合生物还原脱氮的效率。虽然目前已有大量好氧反硝化菌脱氮的探讨,但将此类好氧菌与络合剂结合处理烟气中 NO_x 却鲜见报道。因此,拓宽菌种、络合剂选择的范围,借助好氧反硝化菌能够在有氧条件下发挥反硝化作用的优势,寻找一种抗氧化能力强的络合剂,使两者能够协同脱氮是今后该研究领域的一个发展方向。

模拟烟气中存在的 CO_2 不仅不会影响到 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 浓度的最终平衡,反而可以缓冲吸收液的 pH,使其维持在 6.5 ~ 7.0,有助于烟气脱硝系统的连续运行^[23],这也为络合吸收结合生物还原同时脱氮除碳提供了可能。烟气中含有的 SO_2 在湿法处理过程中会形成 SO_4^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,当其浓度在 3 ~ 15 mmol/L 时对生物细胞生长和 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})^{-}$ 都没有影响,但是形成的 SO_3^{2-} 产生的直接和间接的毒性会抑制 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})^{-}$ 还原速率和细胞生长^[9];但有报道却称 SO_3^{2-} 可还原失效的络合吸收剂,加入 1 mmol/L 的 SO_3^{2-} 可使溶液对 NO 的吸收容量增加 50%^[24]。另外 SO_2 会与吸收的 NO 反应生成 N_2O 和其他一些 N-S 化合物,这些副产物在水中的溶解度较高,难以从溶液中分离^[25]。机理^[15]如下:



除上述因素外,碳源的种类、生物含量、 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ 浓度等,以及液体流量和气体流速等工艺参数也会对此法脱氮产生一定影响^[26]。由于

该法的许多研究仍在探索阶段,结合硫酸盐还原菌(SRB)、脱氮硫杆菌(TD)、异养反硝化菌的混菌填料挂膜后可同步脱硫脱氮^[27],深入研究不同菌种参与下吸收过程与生物作用的机理,建立完善的络合吸收结合生物法净化 NO_x 的动力学模型,对于实现更完善的同时脱硫脱氮体系将有显著意义。

4 结语

络合吸收结合生物还原烟气脱氮尚处于实验室研究阶段,就已有的实验成果和发展空间来看,开发高效、适应能力强的多功能基因工程菌,或者理想络合剂可推进其进一步发展。协调好反应过程中各种物质、各种因素间的相互作用,优化实验条件和建立全面的动力学模型,降低不利因素的影响,是改善脱氮效率的关键。脱氮产物方面应加以循环利用,如将含氮产物以经济快捷的方法转化为微生物所需的氮源或工业肥料,既能构建体系氮循环又可节能减排。

参考文献

- [1] 汪琦,方云进. 烟气脱硝技术研究进展和应用展望[J]. 化学世界,2012,53(8):501-507.
- [2] Pandey R A, Chandrashekar B. Physico-chemical and biochemical approaches for treatment of gaseous emissions containing NO_x[J]. Environmental Science and Technology,2014,44(1):34-96.
- [3] Buisman C J N, Dijkman H, Verbraak L, et al. Process for purifying flue gas containing nitrogen oxides: US, 5891408 A [P]. 1999-04-06.
- [4] 刘会敏,陈浚,陈建孟. Fe(II)EDTA 协同生物转鼓过滤器去除 NO 的实验研究[J]. 环境工程学报,2011,5(3):614-618.
- [5] Van der mass P, Hannsen L, Weelink S, et al. Denitrification in aqueous Fe(II)EDTA solutions[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnolog,2004,79(8):835-841.
- [6] Van der mass P, Peng S, Klapwijk B, et al. Enzymatic versus nonenzymatic conversions during the reduction of EDTA-chelated Fe(III) in BioDeNO_x reactors[J]. Environ Sci Technol,2005,39(8):2616-2623.
- [7] Li Ning, Li Yanmei, Dong Xiyang, et al. Reduction of Fe(II)EDTA-NO using paracoccus denitrificans and changes of Fe(II)EDTA in the system[J]. Society of Chemical Industry,2013,88(2):311-316.
- [8] Zhang S H, Cai L L, Mi X H, et al. NO_x removal from simulated flue gas by chemical absorption-biological reduction integrated approach in a biofilter[J]. Environmental Science and Technology,2008,42(10):3814-3820.
- [9] Dong Xiyang, Zhang Yu, Li Ning, et al. Reduction of Fe(III)EDTA in a NO_x scrubber liquor by a denitrifying bacterium and the effects of inorganic sulfur compounds on this process[J]. Bioresource Technology,2012,120:127-132.
- [10] 李伟,张士汉. 生物还原耦合化学吸收处理模拟烟气中 NO_x 的机理及工艺研究[D]. 杭州:浙江大学,2010.
- [11] 荆国华,孙亮,周作明. Fe²⁺(EDTA)-NO 还原菌的固定化条件优化和还原性能测定[J]. 化工进展,2009,2(9):51-57.
- [12] Okuno K, Hirai M, Sugiyama M. Microbial removal of nitrogen monoxide (NO) under aerobic conditions[J]. Biotechnology Letters,2000,22(1):77-79.
- [13] Xu Ya-tong. Effect of pH and temperature on denitrification[J]. China Environmental Science,1994,14(4):308-313.
- [14] Moloslav Simek, Linda Jisova, Hopkins D W. What is the so-called optimum pH for denitrification in soil[J]. Soil Biology and Biochemistry,2002,4(3):1227-1234.
- [15] Termoto M, Hiramine S I, Shimada Y, et al. Absorption of dilute monoxide in aqueous solutions of Fe(II)-EDTA and mixed solutions of Fe(II)-EDTA and Na₂SO₃[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,1978,11(6):450-457.
- [16] Littlejohn D, Chang S G. Kinetic study of ferrous nitrosyl complexes[J]. Journal of Physical Chemistry,1982,86(4):537-540.
- [17] 荆国华,李伟,施耀,等. Fe(II)EDTA 络合吸收 NO 体系中吸收液的生物再生[J]. 高校化学工程学报,2004,18(3):351-356.
- [18] Van der mass P, Van der Sandt T, Klapwijk B, et al. Biological reduction of nitric oxide in aqueous Fe(II)EDTA solutions[J]. Biotechnology Progress,2003,19(4):1323-1328.
- [19] Martinez L M, Dobao M, Castillo F. Characterization of the assimilatory and dissimilatory nitrate-reducing systems in rhodospirillum rubrum: a comparative study[J]. FEMS Microbiol Lett,1991,8(3):329-334.
- [20] Francesca G, Michel S A, Jos G M W, et al. Experimental and modeling studies on the absorption of NO in aqueous ferrous EDTA solutions[J]. Ind Eng Chem Res,2005,44(12):4234-4242.
- [21] 王慧,李先国,韩欣欣,等. 金属络合剂在烟气同时脱硫脱硝中的应用[J]. 化工环保,2007,27(5):421-424.
- [22] Chandrashekar B, Padmaraj Pai, Amruta Morone, et al. Reduction of NO_x in Fe-EDTA and Fe-NTA solutions by an enriched bacterial population[J]. Bioresource Technology,2013,130:644-651.
- [23] 姜锦林,李资庭,李伟,等. 烟气组分对化学吸收-生物还原法处理 NO_x 的影响[J]. 浙江大学学报:工学版,2008,42(12):2222-2227.
- [24] 荆国华,黎理,唐双益. Fe(II)EDTA 溶液吸收 NO 的工艺参数影响[J]. 华侨大学学报,2007,28(2):166-169.
- [25] Xu X H, Chang S G. Removing nitric oxide from flue gas using iron(II) Citrate chelete absorption with microbial regeneration[J]. Chemosphere,2007,67(8):1676-1682.
- [26] Dong Xiyang, Zhang Yu, Zhou Jiti, et al. Fe(II)EDTA-NO reduction coupled with Fe(II)EDTA oxidation by a nitrate- and Fe(III)-reducing bacterium[J]. Bioresource Technology,2013,138:339-344.
- [27] 徐姣,张卫江,田桂林. 生物法同步脱除 SO₂ 和 NO 的实验研究[J]. 化学工程,2010,38(3):61-63. ■