

微生物法脱除锅炉废气中氮氧化物的研究

张卫江, 吴彬, 徐姣*
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:在有氧条件下,研究了生物滤池(bio-filter, BF)、生物滴滤塔(bio-trickling filter, BTF)等不同设备中好氧反硝化菌对NO_x气体的脱除效果以及不同操作条件下的运行情况,并对NO_x的脱除机理进行了探索。实验表明:滴滤塔中NO_x的脱除效果略微优于滤池中的脱除效果。实验后期,设计了1个新型滤池与滴滤塔结合的设备,在O₂体积分数为11%,NO_x进气质量浓度为2 500 mg/m³,EBRT为45 s时,NO_x的脱除率达到92.5%。

关键词:生物滤池;生物滴滤塔;好氧反硝化菌;新型装置

中图分类号:O613.61

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0081-03

Removal of nitrogen oxides in exhaust boiler gas by microbiological method

ZHANG Wei-jiang, WU Bin, XU Jiao*

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The removal efficiency of NO_x by aerobic denitrification bacteria in bio-filter and bio-trickling filter is described. The removal mechanism of NO_x is explored. The result shows that the BTF is more proper than the BF. The new device, the combination of the BF and BTF, is used to determine the removal efficiency of NO_x when oxygen content, inlet NO_x concentration and EBRT are 11%, 2500 mg/m³ and 45 seconds, respectively. The removal efficiency of NO_x is up to 92.5%.

Key words: biofilter; bio-trickling filter; aerobic denitrification; new device

锅炉尾气中的氮氧化物NO_x(约95%的NO)是大气污染的主要污染源之一,含有氮氧化物废气的排放会导致酸雨、臭氧层破坏等问题;其转化产物硝酸盐更是参与形成另一种大气污染物PM2.5的二次粒子^[1],给人类生活以及生态环境带来严重的破坏。随着全球性大气污染的问题日益显著,工业工程中产生的NO_x已成为重点控制的污染物。同时我国也加大了氮氧化物排放的控制力度(参见GB 13223—2011^[2])。除国家标准之外,个别省级政府及直辖市如北京、上海等地根据当地实际情况,还颁布了相对更为严格的地方性排放标准。如北京要求无论是已有火电厂,还是新、扩、改建火电厂必须同步建设烟气脱硝装置。因此在全面推行低NO_x燃烧技术的基础上,必须加大烟气脱硝的力度。但是目前火电厂使用的脱硝技术需要昂贵的催化剂且催化剂不易回收、设备价格高等问题,导致火电厂烟气脱硝技术很难得到更好地实施。所以寻找一种经济、环保的烟气脱硝技术迫在眉睫。

微生物法作为一种环保、成本低、效率高的方法成为了研究热点。火电厂作为最大的NO_x污染源,对环境污染特别是近年来雾霾天气负有较大的责任。锅炉尾气中大都含有一定量的氧气,故实验研

究了有氧条件下,好氧反硝化菌在不同反应器中对氮氧化物的脱除,以期能为锅炉尾气中氮氧化物的脱除提供依据。

1 材料与方法

1.1 培养基

反硝化培养基:Na₂HPO₄·7H₂O 7.9 g/L, KH₂PO₄ 1.5 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.1 g/L, NH₄Cl 0.3 g/L, 琥珀酸钠 4.7 g/L, KNO₃ 0.5 g/L, 微量元素 2 mL。

微量元素溶液成分: EDTA二钠盐 50.0 g, ZnSO₄·7H₂O 22.0 g, CaCl₂ 5.54 g, MnCl₂·4H₂O 5.06 g, FeSO₄·7H₂O 4.99 g, (NH₄)₆Mo₇O₂·4H₂O 1.10 g, CuSO₄·5H₂O 1.57 g, CoCl₂·6H₂O 1.61 g。

1.2 实验方法

实验滴滤塔以塑料阶梯环为填料。塑料阶梯环具有质量轻,所占体积小,孔隙率大,不易堵塞等优点,能够为微生物的形成以及微生物反应的高效进行提供良好的载体^[3]。

滤池-滴滤塔实验装置如图1所示(塔全是滤池即为滤池实验装置,塔全是滴滤塔即为滴滤塔实验装置)。实验所用塔内径为80 mm,滴滤塔与滤池高度相同均为0.6 m,滴滤塔内有效填料高度为

收稿日期:2014-09-10

作者简介:张卫江(1951-),男,硕士,教授,研究方向为传质与分离过程包括分批精馏过程、同分异构体分离过程及环境工程中氮氧化物尾气处理、锅炉脱硫除尘、污水处理,13802030266@126.com。

500 mm; 滤池内放入填料便于微生物的附着。

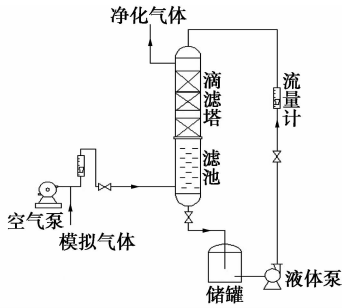


图 1 生物滤池-滴滤塔装置系统示意图

采用 KNO_2 溶液与硫酸酸化的 KI 溶液反应生成 NO , 在此过程中, 由于体系中含有一定量的氧气, 产生的 NO 会部分与 O_2 反应生成 NO_2 , 形成 NO 与 NO_2 的混合气体。采用逆流操作, 模拟气体从塔底进入系统, 与填料上或营养液中微生物接触, 并在有氧条件下经过硝化或反硝化作用得到进一步转化, 从而使气体得到净化。

滴滤塔装置中, 用泵将营养液输送至顶部并由塔顶向下喷淋到填料上, 以提供微生物生存所必须营养物质, 最后经塔底回流至储罐内。

1.3 检测方法

NO_x 气体、 O_2 采用英国 KANE940 烟气分析仪进行分析; pH 采用 pH 计进行测定; 硝态氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) 采用酚二磺酸紫外分光光度法测定; 亚硝态氮采用 N -(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定。

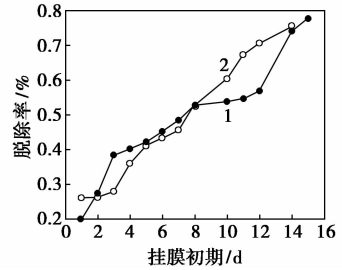
2 结果与讨论

2.1 不同装置中好氧-反硝化菌脱氮效率的比较

在废气的生物处理中, 微生物的存在形式分为悬浮生长系统和附着生长系统 2 种^[4]: ①附着生长系统: 含 NO_x 废气在增湿后进入生物滤床, 通过滤层后, 污染物从气相转移到生物膜表面并被微生物净化, 装置形式有生物过滤器和生物-滴滤塔; ②悬浮生长系统: 微生物及其营养物质存于液相中, 气体中的污染物通过与悬浮液接触后转移到液相, 而被微生物净化, 装置形式有喷淋塔、鼓风机等生物洗涤器。因此, 考察了好氧-反硝化菌在生物滴滤塔与生物滤池等不同装置内的脱氮效果。

将配好的营养液加入储罐内, 同时加入约 10% 的活性污泥, 曝气、挂膜。为更快地培养出所需微生物, 每 2 d 更换 1 次营养液, 到第 15 d 塑料阶梯环上出现肉眼可见的浅黄色微生物膜。在微生物挂膜期间, 氮氧化物 NO_x 进气质量浓度为 $100 \sim 3\,000 \text{ mg/m}^3$, 气

体流量为 $50 \sim 200 \text{ L/h}$, 循环液喷淋流量在 $5 \sim 30 \text{ L/h}$, 循环液 pH 稳定在 $7.0 \sim 9.0$ 。在此期间, 分别测定了滤池及滴滤塔好氧-反硝化对 NO_x 的净化效果, 结果如图 2 所示。



1—生物滴滤塔; 2—生物滤池

图 2 挂膜期间不同装置下好氧-反硝化菌的脱氮率

由图 2 可知, 在生物滤池和生物滴滤塔中, 好氧反硝化菌脱氮效果差别不大。生物滤池中微生物的条件易于控制, 对 NO_2 脱除效果很好, 但是当混合气中 NO 占有较大比例时, 脱除效果则不是很好; 生物滴滤塔中 NO_x 是穿过液膜直接与微生物接触, 能够更好地将其脱除。结合 2 种装置的优点, 笔者设计了 1 套生物滤池-滴滤塔好氧-反硝化脱除 NO_x 的装置, 很好地规避了各自的缺点, 达到较好的脱除效果。

2.2 生物滤池-滴滤塔 NO_x 的脱除

在同样的操作条件下, 按图 1 进行氧-反硝化脱除 NO_x 实验。生物挂膜后期对 NO_x 的脱除情况如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在生物挂膜后期, NO_x 脱除率稳定在 90% 以上, 说明挂膜已经完成。

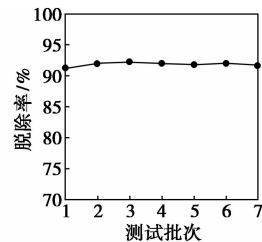


图 3 生物滤池-滴滤塔挂膜后期 NO_x 脱除率

装置中好氧-反硝化菌的反硝化性能如图 4 所示。由图 4 可以看出, 好氧-反硝化菌具有快速的反硝化能力, 特别是挂膜初期, 硝态氮质量浓度从初始的 150 mg/L , 在 12 h 之内降到 75 mg/L 左右, 并在 3 d 之内降到 0.012 mg/L , 之后便检测不到硝态氮的积累; 亚硝态氮开始几个小时内有少量积累, 但之后整个过程中没有检测到亚硝态氮的存在。此外, 在整个反硝化过程中, 没有调控 pH, pH 从最初的 7.13 增加到 7.89。

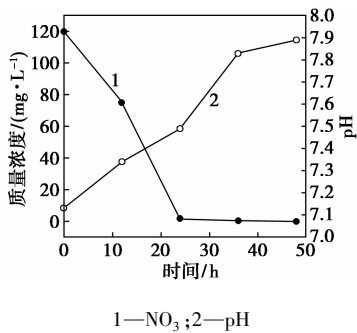


图4 生物滤池-滴滤塔 N 去除变化过程

2.3 NO_x 脱除机理

传统的生物脱氮理论中,微生物的反硝化是一个严格厌氧的过程^[5-7]。氧气存在时,兼性厌氧的反硝化细菌优先通过溶氧呼吸,阻止了硝态氮或亚硝态氮作为最终电子受体。然而近二三十年来,发现在有氧条件下也存在反硝化作用,突破了传统理论。

Robertson 和 Kunene 最早提出好氧-反硝化理论,他们在实验室里观察到在有氧条件下发生了反硝化现象^[8]。20 世纪 80 年代,Robertson 等报道了好氧反硝化细菌和好氧-反硝化酶系的存在,证实了泛硫球菌(现更名为脱氮副球菌^[9]) 在生长过程中,O₂ 和 NO₃⁻ 共同存在时,其生长速率比两者单独存在时都高。这与 Robertson 等^[10] 的理论相似: 在好氧反硝化中协同呼吸是一个很重要的机理,协同呼吸意味着 O₂ 和硝态氮能够同时作为最终电子受体。同时,大量实验表明,大部分好氧反硝化菌同时也是硝化菌^[11],形成特有的同步硝化反硝化体系。同步硝化反硝化相对于传统的生物脱氮工艺具有明显的优势。首先,能够在 1 个实验装置内实现硝化反硝化,能够有效降低操作难度及运行成本。其次,脱除率能够得到较为有效地提高:硝化过程中产生的硝态氮及亚硝态氮可以直接作为反硝化的底物,用来和氧气协同呼吸,促进反应速率。最后,反硝化过程产碱,硝化过程产酸,在两者作用之下,pH 稳定在 7.0~8.0,变化幅度不大,降低了添加酸碱来调节营养液的费用^[12]。

生物滤池-滴滤塔挂膜完成之后,在 O₂ 体积分数

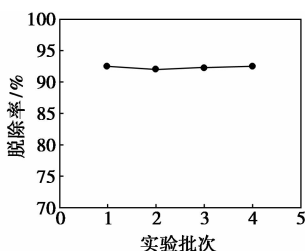


图5 生物滤池-滴滤塔 NO_x 脱除率

为 11%、NO_x 进气质量浓度为 2 500 mg/m³,EBRT 为 45 s 条件下,测定新型装置对 NO_x 的脱除效果,结果如图 5 所示。NO_x 的脱除率达到 92.5% 以上。

3 结论

(1) 在生物滤池和生物滴滤塔中,好氧-反硝化对 NO_x 的脱除效果差别不大。

(2) 在生物滤池-滴滤塔装置中,形成了硝化-反硝化体系,能够有效地加快反应速率,提高脱除效果;且硝化-反硝化互补,使得体系 pH 较为稳定,降低了后期成本。

(3) 在 O₂ 体积分数为 11%,NO_x 进气质量浓度为 2 500 mg/m³,EBRT 为 45 s 条件下,新型装置对 NO_x 的脱除率达到 92.5% 以上。

(4) 培养更优化的反硝化菌种,进一步完善好氧反硝化的机理将是未来研究的重点^[13]。

参考文献

- [1] Chaloulakou A, Mavroidis I, Gavriil I. Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels and expected health implications[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42 (3): 454-465;
- [2] GB 13223—2011. 火电厂大气污染物排放标准[S]. 北京, 中国环境科学出版社, 2011.
- [3] 徐皎. 生物法脱除工业废气中 SO₂ 和 NO 的研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [4] 杨飏. 氮氧化物减排技术与烟气脱硝工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 45-46.
- [5] Ferguson S J. Denitrification and its control[J]. Antonie Van Leeuw Enhoek, 1994, (66): 89-110.
- [6] Frette L, Westermann P. Aerobic denitrifiers isolated from an alternating active sludge system[J]. FEMS Microbiology Ecology, 1997, (24): 363-370.
- [7] 李平, 张山, 刘德立. 微生物好氧脱氮的过程研究[J]. 微生物学杂志, 2005, (25): 60-64.
- [8] Robertson L A, Kuenen J G. Aerobic denitrification: A controversy revived[J]. Arch Microbiol, 1984, 139(5): 351-354.
- [9] Lukow T, Diekmann H. Aerobic denitrification by a newly isolated heterotrophic bacterium strain TLI [J]. Biotechnology Letters, 1997, 11(19): 1157-1159.
- [10] Robertson L A, Ed W J Van Niel, Rob A M Torremans. Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of thiosphaera pantotropa[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1988, 54(11): 2812-2818.
- [11] Robertson L A, Dalsgaard T, Revsbech N P, et al. Confirmation of aerobic denitrification in batch cultures using gas chromatography and 15N mass spectrometry[J]. FEMS Microbiol Ecol, 1995, 18 (2): 113-120.
- [12] 梁书诚. 好氧反硝化菌脱氮特性研究进展[J]. 应用生态学报, 2010, 21(6): 1581-1588.
- [13] 孙墨杰, 姜家旭, 于大禹. 基于反硝化菌的烟气脱硝技术研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(6): 1179-1183. ■