

悬浮填料生物塔净化低浓度氮氧化物废气研究

魏在山 李 婕

(中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275)

摘 要 采用多孔球型悬浮填料挂膜的生物塔净化低浓度氮氧化物废气的研究表明,氮氧化物的净化效率可达60%,适宜的入口 NO_x 浓度为 130 mg/m^3 , O_2 体积含量为18%,空床停留时间为29 s,循环液流量为 116.8 L/h ,循环液pH为7.49~8.05,压降为244.9 Pa,温度为22~28℃。 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度相近的现象说明反硝化细菌存在,并发挥着反硝化作用,将部分 NO_3^- 转化为 NO_2^- 。

关键词 硝化反应 生物塔 烟气脱硝

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)12-0105-05

Removal of nitrogen oxides in biofilter packed with a porous suspending packing material

Wei Zaishan Li Jie

(School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract The research uses biological trickling filter as the central setting, which is filled with plastic suspending sphere padding whose diameters are 2.5 centimeters. The activated sludge found in the final settling tanks of a municipal sewage treatment plant is used to hang the microorganism membrane on the padding. When the membrane is mature, the rate of purification is stable, then the experiment of NO_x removal can be set up. The research pays special attention to the effects of various factors to NO_x removal, such as the concentration of input NO_x , the volume fraction of O_2 , retention time, circulated flow, pH, drop in pressure and temperature, aiming at determining the appropriate condition for NO_x removal. The experimental results suggest that 60% removal rate can be obtained, and the appropriate input concentration of NO_x is about 130 mg/m^3 , the volume fraction of O_2 is about 18%, the proper retention time is 29 s, the circulated flow is 116.8 L/h , the pH should be 7.49~8.05, the best drop in pressure is 244.9 Pa and the temperature is 22~28℃.

Key words nitrification; biological trickling filter; removal of nitrogen oxides

氮氧化物(NO_x)是大气的主要污染物之一,主要来自化石燃料和硝酸、电镀、锅炉等工业废气及汽车尾气,它能引起人体中毒、植物损害、酸雨酸雾等,并与碳氢化合物形成光化学烟雾,造成臭氧层的破坏。我国每年 NO_x 排放量约为770万t,给国家和人民造成巨大经济损失,每年因 SO_2 和 NO_x 形成酸雨造成的损失达1100亿元。世界各国都十分重视研究 NO_x 的治理方法,越来越多的研究人员致力于开发高效率低成本的工艺和技术,国内对于氮氧化物的排放控制将日趋严格, NO_x 的治理研究已成为国际环保领域的研究热点之一^[1,2]。

微生物烟气脱硝法具有设备简单、投资及运行费用低、操作维护简单且无二次污染等优点而日益

受到人们的关注,具有广泛的发展前景。目前,国内外有关生物法处理 NO_x 的报道主要均针对 NO_x 中不易溶于水的NO。K. H. Lee等^[3]用微生物悬浮生长系统净化废气中的NO,爱达荷国家工程实验室(Idaho National Engineering Laboratory)的研究人员^[4]开发了用脱氮菌还原烟道气中的 NO_x 的工艺;国外许多研究者^[5~11]进行了生物净化 NO_x 的实验研究。国内的蒋文举等^[12]、樊凌雯等^[13]也进行过生物法废气脱硝研究。但是目前国内外微生物脱硝

基金项目:中山大学青年教师启动基金项目(1131003)

收稿日期:2007-06-14; 修订日期:2007-10-08

作者简介:魏在山(1968~),男,博士,副教授,硕士导师,研究方向为污染物控制技术。E-mail:wzs89@126.com

技术尚处于初始研究阶段,其主要原因为烟气中 NO_x 的主要形式为 NO , NO 基本不溶于水,无法有效进入液相介质中被微生物转化,且微生物对 NO 的吸附能力差,导致 NO_x 的实际净化效率低。因此开展强化传质、提高生化反应速率和运行关键参数的研究具有十分重要的意义。本研究以氮氧化物为研究对象,采用多孔球型悬浮填料挂膜的自制生物填料塔进行净化氮氧化物废气研究,主要考察了悬浮填料生物法净化氮氧化物废气的运行效果以及影响生物塔工艺运行的参数。

1 试验材料与方法

试验装置如图1所示。生物塔用内径为 90 mm 的有机玻璃管制成,总高度为 1 200 mm。其中装有多孔球型悬浮填料,分为 3 层装填,每层高度约 150 mm,中间间隔 160 mm。多孔球型悬浮填料的理化性质: $\Phi 25$ mm,比表面积 $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$,孔隙率 $\geq 95\%$,材料比重 0.92,它是由聚乙烯材料制造而成,分内外双层球体外部为中空鱼网状球体,内部为转型球体。 NO_x 气体采用动态法配制,化学法产生的 NO_x 气体进入主气道, NO_x 和空气经气体混合瓶后,混合均匀的氮氧化物气体由塔底进入生物滤塔,在上升的过程中与湿润的生物膜接触而被净化,净化后的气体从塔顶排出。实验采用逆流操作,循环液体从塔顶向下喷淋到填料上,在填料层中自上向下流动,最后由塔底排出并进入生物滤塔底部,再由循环水泵打回到塔顶。在实验过程中,用烟气分析仪分析测定生物滤塔的气体进出口 NO_x 浓度。

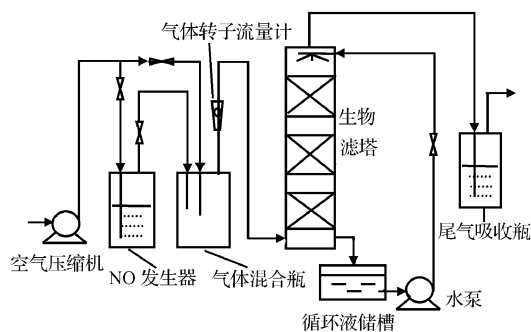


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental equipment

2 试验结果与分析

2.1 挂膜期间性能考察

挂膜期间 NO_x 的净化效率随时间的变化情况如图2所示。利用某污水处理厂二沉池活性污泥,

直接在悬浮填料塔上进行动态培养和挂膜,循环液中定期滴加 NaHCO_3 与 NH_4HCO_3 缓冲溶液,使 pH 值维持在 6~9 之间,入口 NO_x 浓度保持在 $8 \sim 200 \text{ mg}/\text{m}^3$,经过近 20 d 的动态培养与挂膜,发现塑料悬浮填料逐渐被褐色污泥均匀覆盖,循环液澄清, NO_x 的净化效率由最初的 23.5% 提高到 59.2%,并维持在 55% 左右。

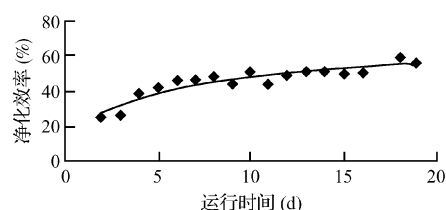


图2 挂膜期间性能考察

Fig.2 Purification efficiency of NO_x during set-up of biofilm

2.2 入口 NO_x 浓度对净化效率的影响

在温度为 22°C , 气体流量为 $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$, 循环液 pH 值为 6.63, 压降为 225.3 Pa 条件下,生物塔的脱硝效率与入口 NO_x 浓度的关系如图3所示。由图3可知, NO_x 入口浓度在 $42 \sim 170 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,生物填料塔的净化效率为 14.3%~52.3%。当 NO_x 入口浓度小于 $130 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,净化效率随着 NO_x 入口浓度的增大逐渐增高,并且在 NO_x 入口浓度为 $130 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,达到最大净化率 52.3%,当入口浓度继续增加,净化效率则呈现下降趋势。当气体入口浓度较小时,净化效率随着入口 NO_x 浓度的增加而基本呈线性增加,微生物摄入的 NO 与进气浓度呈正比,去除过程属于传质控制,硝化反应符合一级动力学,与戴维斯加州大学的研究结果一致^[9]。入口 NO_x 浓度的增加使得污染物由气相向生物膜反应区传质的势差增加,传质速率增大,由于此时微生物的 NO_x 降解能力超过 NO_x 的传质速率,所以生物塔的净化效率随着入口浓度的增加而提高,但是当 NO_x 浓度超过 $130 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, NO_x 的质量流速率增大,需降解污染物的绝对量增加,超过了微生物系统的降解能力,所以净化效率将不再提高。

2.3 O_2 含量对净化效率的影响

在温度为 24°C , 循环液 pH 值为 5.92, 压降为 244.9 Pa, 气体流量为 $0.45 \text{ m}^3/\text{h}$, O_2 体积百分含量在 16%~24% 时,入口气体 O_2 含量对净化效率的影响如图4所示。由图4可知,当 O_2 体积百分含量

为 16% 时,净化效率仅为 10%,随着 O_2 体积百分含量的增加,净化效率逐渐上升,当 O_2 体积百分含量维持在 18% ~ 21% 时,净化效率变化较小。因为参与硝化过程的微生物属硝化杆菌亚群具有强烈的好氧性,当供氧不充足时,硝化细菌不能很好地发挥吸附及降解污染物的作用,因而系统的净化效率比较低,有资料表明在污水处理的硝化过程中,当溶解氧 DO 小于 0.5 mg/L 时,硝化作用将停止^[9]。在本研究中,当室温为 24 ℃,循环液 pH 值为 8.05,入口气体流量为 0.4 m³/h 时,经检测发现入口气体 O_2 百分含量为 18%,出口气体 O_2 百分含量为 15%,此时循环液的 DO 为 1.46 mg/L(水处理中溶解氧的浓度一般控制在 1.2 ~ 2.0 mg/L),可以满足微生物的生长及代谢过程对于氧气的需求,因而处理率较 O_2 体积百分含量不足时有显著提高。

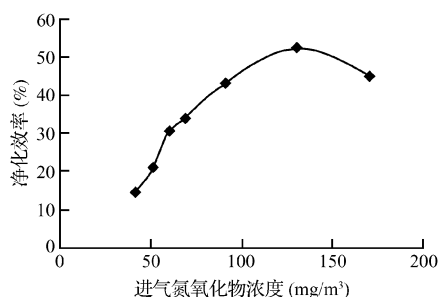


图 3 氮氧化物浓度对净化效率的影响

Fig. 3 Effect of concentration of NO_x in inlet on purification efficiency

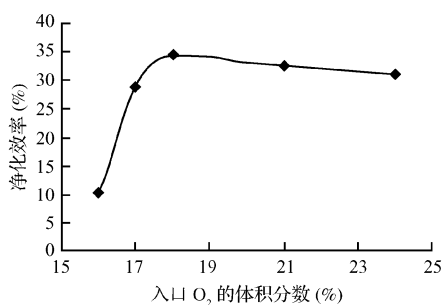
图 4 O_2 含量对净化效率的影响

Fig. 4 Effect of concentration of O_2 in inlet on purification efficiency

2.4 空床停留时间对净化效率的影响

当温度为 23 ℃,循环液 pH 值为 5.92,压降为 225.3 Pa 时,空床停留时间对净化效率的影响如图 5 所示。由图 5 可知,当空床停留时间为 22 s,净化

效率仅为 26.1%,此后净化效率随着停留时间的增加而升高,在停留时间为 29 s 时,净化率达到最大值 60%,当停留时间大于 29 s 时,净化效率又下降。当空床停留时间较小时,虽然此时气流能以较大的流速在反应器的填料间复杂的空隙中流动,增大气体的混合强度,而废气中的 NO_2 和 NO 没有足够的时间被生物膜充分吸附降解或被液膜吸收,因此净化效率不高,随着停留时间的延长,气态污染物可以充分与生物膜接触,有效利用生物膜对污染物进行吸附和降解,因而净化效率随停留时间的增大而增大。但是,当停留时间延长至 33 s 和 43 s 时,净化效率分别下降到 52.5% 和 40.0%,因为停留时间越长则气体流量越小,气流混合强度也越小,不利于在填料间空隙中形成湍流,不利于气相污染物与生物膜的接触和传质过程的发生,导致 NO_x 净化率的降低。

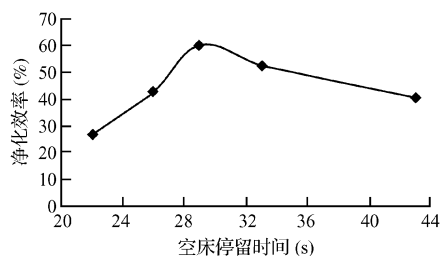


图 5 空床停留时间对净化效率的影响

Fig. 5 Effect of residence time on purification efficiency

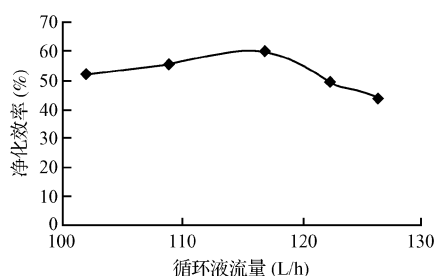


图 6 循环液流量对净化效率的影响

Fig. 6 Effect of sprinkling operation on purification efficiency

2.5 循环液流量对净化效率的影响

在温度为 17 ~ 19 ℃,气体流量为 0.4 ~ 0.43 m³/h, pH 为 6.41 ~ 6.62,压降为 235.1 ~ 244.9 Pa 时,生物滤塔的脱硝效率与循环液流量的关系如图 6 所示。由图 6 可知,当循环液流量处于 101.8 ~

116.8 L/h 的范围内, NO_x 的净化率随循环液流量的增加而增高,但是当流量超过 116.8 L/h 时,净化效率呈下降趋势。究其原因,当循环液流量较小时,增加循环液的流量可以更好的浸润生物膜,以便 NO_2 与水迅速反应,提高生物膜对 NO_x 的吸附效率,有利于充分利用生物膜对污染物进行降解,使得 NO_x 的净化效率升高。但是当循环液流量超过 116.8 L/h 后,液膜面积及厚度的增加增大了液膜的传质阻力,阻碍了生物膜对 NO_x 的吸附和净化。此外,流速增加加大了水流对于生物膜的剪切力,甚至有可能会冲刷和破坏生物膜,发生生物膜脱落现象。由于喷淋液的主要作用是湿润填料表面的生物膜,并提供微生物生长繁殖所需的无机营养和部分有机营养,所以在实际运行中,喷淋液流量也不能过小,流量太小,生物膜处于干燥状态,微生物活性低,净化效率也较差,而应保证喷淋液分布均匀,以使生物膜均匀分布,提高净化效率。

2.6 循环液 pH 值对净化率的影响

在温度为 18 ~ 24 °C, 压降为 215.5 ~ 254.7 Pa, 气体流量为 0.4 ~ 0.43 m³/h, 循环液流量为 116.8 ~ 126.34 L/h 时,生物滤塔的脱硝效率与循环液 pH 值的关系如图 7 所示。由图 7 可知,当循环液 pH 值维持在 6.23 ~ 8.05 时系统的净化效率稳定在 50% 左右,当 pH 值低于 6.23 或高于 8.05 时,净化效率都呈下降趋势。此结果与其他文献中所提及的废水的硝化作用最佳 pH 值为中性和微碱性^[14] (pH = 7.5 ~ 8.0) 基本吻合。当循环液 pH 值过高或过低时,显著改变了微生物表面电荷的性质和底物分子的带电状态,影响了微生物与底物的结合,也影响了微生物酶的催化功能,使微生物的代谢功能发生障碍,导致废气的净化效率下降。

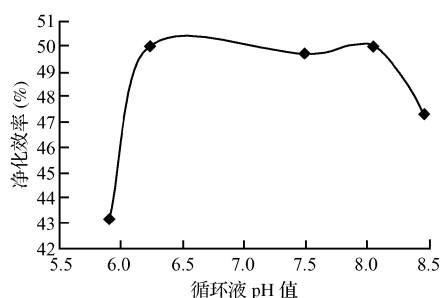


图 7 循环液 pH 值对净化率的影响

Fig. 7 Effect of pH on purification efficiency

3 生物填料塔净化 NO_x 废气的原理分析

氮氧化物 (NO_x) 废气 NO 的含量一般约为 90%。分别采用麝香草酚法和 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定了循环液中硝酸根离子 (NO_3^-) 和亚硝酸根离子 (NO_2^-) 的浓度,结果显示该生物填料塔反应的主要产物为 NO_2^- 和 NO_3^- , 浓度分别为 0.411 g/L 和 0.534 g/L。此外在研究过程中发现循环液 pH 降低,以及在循环液中添加 NH_4HCO_3 后,循环液浊度下降,生物挂膜情况显著改善,均证明该生物膜填料塔去除 NO_x 以硝化反应为主,优势菌种为硝化和亚硝化细菌。若系统中仅发生硝化反应,由于硝化反应的最终产物为 NO_3^- ,则循环液中 NO_3^- 的浓度应该远远大于 NO_2^- 的浓度,但实际上 NO_3^- 的浓度为 0.534 g/L, NO_2^- 的浓度为 0.411 g/L,两者较为接近。出现此现象的合理解释有 2 个:一是某些因素,如循环液的 NH_4^+ 和 HNO_2 浓度,溶解氧、温度、pH 值等抑制了硝化细菌的作用,使硝化反应第二阶段即氧化亚硝酸细菌将 NO_2^- 转化为 NO_3^- 的反应受到限制,导致 NO_2^- 积累。研究者对比了各项运行参数与氧化亚硝酸细菌最适宜的生长条件^[15],如表 1 所示,各项运行参数均可满足氧化亚硝酸细菌的正常生长,所以氧化亚硝酸细菌的作用不会受到抑制。则 NO_2^- 的浓度接近 NO_3^- 浓度的现象只能

表 1 氧化亚硝酸细菌最适宜生长条件

Table 1 The optimum growth condition of nitrite oxidizing bacteria

项 目	文献值	实际运行参数
循环液 pH	7.50 ~ 8.00	7.49 ~ 8.05
循环液 NO_2^- 浓度 (g/L)	0.1 ~ 0.5	25 ~ 30
温度 (°C)	0.41	22 ~ 28

解释为系统中还存在反硝化细菌,其反硝化作用导致部分 NO_3^- 转变为 NO_2^- , 导致 NO_2^- 浓度的增高。虽然传统理论认为细菌的反硝化过程是一个严格的厌氧过程,在有 O_2 存在的情况下,反硝化菌优先使用 O_2 呼吸,阻止了硝酸盐或亚硝酸盐作为最终电子受体,但是最近的研究表明,细菌反硝化酶系和有氧呼吸系统同时存在,氧不是抑制反硝化酶活性和反硝化酶生成的直接因素^[16],因此本悬浮填料生物塔中可能同时存在硝化与反硝化作用,但是硝化作用为去除 NO_x 的主要反应,因为反硝化速率虽然在一定范围内不受溶解氧的影响,但是只有当溶解氧降

低到某个值时下才能显著提高。

4 结 论

(1) 采用污水处理厂二沉池活性污泥中的硝化和亚硝化细菌挂膜的悬浮填料生物塔,通过微生物的硝化和反硝化反应净化氮氧化物废气, NO_x 的净化效率可以达 60%。

(2) 入口 NO_x 气体的浓度和空床停留时间对净化效率有比较显著的影响。适宜的 NO_x 入口浓度为 130 mg/m^3 , 空床停留时间为 29 s。在工业应用中需要结合实际排放标准来确定适宜停留时间。

(3) 入口气体中 O_2 的体积百分含量、温度、循环液 pH 值主要通过改变微生物的生长和代谢环境来影响微生物去除 NO_x 的能力,进而影响生物塔的净化效率。研究表明,适宜的 O_2 的体积百分含量为 18%, 温度为 $22 \sim 28^\circ\text{C}$, 循环液 pH 值为 $7.49 \sim 8.05$ 。

(4) 填料塔中的优势菌种为硝化细菌, NO_x 的去除主要通过硝化细菌的硝化作用实现。 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度相近的现象说明反硝化细菌存在,并发挥着反硝化作用,将部分 NO_3^- 转化为 NO_2^- 。

参 考 文 献

- [1] 王德荣,林彦奇. 电厂燃煤锅炉同时脱硫脱氮技术与分析. 环境保护科学, **2002**, 28(6): 6 ~ 8
- [2] 张华,赵由才. 生物法处理氮氧化物废气的原理与技术研究进展. 山东建筑工程学院学报, **2005**, 20(3): 69 ~ 74
- [3] Lee K. H., Sublette K. L. Removal of nitrogen oxides in biofilter. Appl. Biochem. Biotechnol., **1990**, 24/25: 441 ~ 445
- [4] Samdam G. Microbes nosh on NO_x in flue gas. Chemical Engineering, **1993**, 100(10): 25 ~ 26
- [5] Barnes J. M., Apel W. A., Barrett K. B. Removal of nitrogen oxides from gas streams using biofiltration. J. Hazard. Mater., **1995**, 41(3): 315 ~ 326
- [6] Chres A. Du Plessis, Kerry A. Kinney, Edward D. Schroeder. Denitrification and nitric oxide reduction in anaerobic toluene treating biofilter. Biotechnology & Bioengineering, **1998**, 58: 408 ~ 415
- [7] Chagnot E., Taha S., Martin G., Vicard J. Treatment of nitrogen oxide sonaper collating biofilter after preconcentration on activated carbon. Proc. Biochem., **1998**, 36(6): 617 ~ 624
- [8] Nascimento D., Schroeder E. D., Chang D. P. Y. Biooxidation of nitric oxide in a nitrifying haero biofilter. Presented at the Air & Waste Management Association 93rd Annual Meeting & Exhibition, Salt Lake City, Utah, June 18 ~ 22, **2000**
- [9] Davidova Y. B., Schroeder E. D., Chang D. P. Y. Biofiltration of nitric oxide. In Proceedings of the 90th Annual Meeting and Exhibition of A&WMA, Toronto, Ontario, Canada, June 8 ~ 13, **1997**
- [10] Ming Shean Chou, Jean Hong Lin. Biotrickling filtration of nitric oxide. Journal of the Air & Waste Management Association, **2000**, 50: 502 ~ 508
- [11] Woertz J. Kinney, McIntosh K. N. Removal of nitric oxide in a fungal vapor phase bioreactor. Air & Waste Management Association, Presentation at the 92nd Annual Meeting & Exhibition, St. Louis, Missouri, June 20 ~ 24, **1998**
- [12] 蒋文举,毕列锋,李旭东. 生物法废气脱硝研究. 环境科学, **1999**, 20(3): 34 ~ 37
- [13] 樊凌雯,冯安吉. 应用生物技术净化硝酸尾气小试. 应用与环境生物学报, **1999**, 5(增刊): 61 ~ 63
- [14] 周群英,高廷耀. 环境工程微生物学. 北京:高等教育出版社, **2002**. 122 ~ 123
- [15] Chen F., Xia Q., Ju L. K. Aerobic denitrification of *Pseudomonas aeruginosa* monitored by online NAN(P)H fluorescence. Applied & Environmental Microbiology, **2003**, 69(11): 6715 ~ 6722
- [16] Okuno K., Hirai M., Sugiyama M., et al. Microbial removal of nitrogen monoxide (NO) under aerobic conditions. Biotechnology Letters, **2000**, 22: 77 ~ 79