

生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝中试动力学模拟*

徐海涛 周长城 宋 静 赵英杰 金保昇[#]

(东南大学能源与环境学院,能源热转换及其过程测控教育部重点实验室,江苏 南京 210096)

摘要 动力学模型可计算并预测各种操作参数条件下生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝工艺的运行效果。在实验室研究中建立了生物滴滤塔对 SO_2 及 NO_x 的降解去除动力学方程,并应用于中试试验研究。结果表明,在实验室研究中,生物滴滤塔对 SO_2 降解去除的动力学方程为 $c_{g,\text{out}} + 32.052 \ln c_{g,\text{out}} = c_{g,\text{in}} + 32.052 \ln c_{g,\text{in}} - 90.1587(c_{g,\text{in}}, c_{g,\text{out}}$ 分别为进入生物滴滤塔底部、生物滴滤塔排出尾气中的气态 SO_2 或 NO_x 质量浓度, g/m^3 ,下同),对 NO_x 降解去除的动力学方程为 $c_{g,\text{out}} + 8.2237 \ln c_{g,\text{out}} = c_{g,\text{in}} + 8.2237 \ln c_{g,\text{in}} - 8.2841$ 。中试试验研究中经过修正,生物滴滤塔对 SO_2 降解去除的动力学方程为 $c_{g,\text{out}} + 3105.6855 \ln c_{g,\text{out}} = c_{g,\text{in}} + 3105.6855 \ln c_{g,\text{in}} - 11126.8373$,对 NO_x 降解去除的动力学方程为 $c_{g,\text{out}} - 916.6752 \ln c_{g,\text{out}} = c_{g,\text{in}} - 916.6752 \ln c_{g,\text{in}} - 244.2262$ 。

关键词 生物滴滤塔 脱硫脱硝 中试 动力学模拟

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2017.06.019

Dynamic simulation on biological filter tower for flue gas desulfurization and denitrification in pilot scale XU Haitao, ZHOU Changcheng, SONG Jing, ZHAO Yingjie, JIN Baosheng. (Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing Jiangsu 210096)

Abstract: Dynamic model could be used to calculate and predict the operation effect of biological filter tower for flue gas desulfurization and denitrification under various operating parameters. The dynamic equations were established for SO_2 and NO_x removal in laboratory scale. Then the equations were revised in pilot scale. Results showed that the equation for SO_2 removal in laboratory scale was $c_{g,\text{out}} + 32.052 \ln c_{g,\text{out}} = c_{g,\text{in}} + 32.052 \ln c_{g,\text{in}} - 90.1587$ ($c_{g,\text{in}}$ and $c_{g,\text{out}}$ were gaseous SO_2 or NO_x mass concentration in inlet and outlet, g/m^3 , same as follows) and the one for NO_x removal was $c_{g,\text{out}} + 8.2237 \ln c_{g,\text{out}} = c_{g,\text{in}} + 8.2237 \ln c_{g,\text{in}} - 8.2841$. The equation for SO_2 removal in pilot scale was $c_{g,\text{out}} + 3105.6855 \ln c_{g,\text{out}} = c_{g,\text{in}} + 3105.6855 \ln c_{g,\text{in}} - 11126.8373$ and the one for NO_x removal was $c_{g,\text{out}} - 916.6752 \ln c_{g,\text{out}} = c_{g,\text{in}} - 916.6752 \ln c_{g,\text{in}} - 244.2262$ after revised.

Keywords: biological filter tower; desulfurization and denitrification; pilot scale; dynamic simulation

SO_2 、 NO_x 是煤炭燃烧产生的烟气中的主要污染物,是世界各国大气污染防治的重点^[1]。现有成熟的烟气治理技术均存在运行成本高、易造成二次污染等问题^[2],生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝工艺具有设备简单、能耗低、二次污染少、效率高等优势,在烟气污染物治理领域应用前景广阔^[3]。动力学模型可计算并预测各种操作参数条件下生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝工艺的运行效果,为工艺设计及过程优化提供数据^[4],但由于从实验室研究到工业应用过程中烟气成分、温度、系统稳定性等均存在较大差异,故在实验室研究基础上建立的动力学模型对工业应用中实际运行效果的指导性存在一定的偏

差^[5]。本研究以生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝工艺为研究对象,以“吸附—生物膜”理论的相关模型^[6-80,77]为基础,首先在实验室研究中对生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝工艺进行动力学模拟,并在中试过程中对动力学模型进行修正,以期生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝工艺进行实际工程应用提供理论指导。

1 试验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂:亚硫酸钠(Na_2SO_3)、浓硫酸(H_2SO_4)、亚硝酸钠(NaNO_2)、四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化钾(KCl)、七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、磷酸氢二

第一作者:徐海涛,男,1977年生,博士,教授级高级工程师,主要从事大气污染控制研究工作。[#]通讯作者。

*国家自然科学基金资助项目(No.51306034);国家重点基础研究发展计划项目(No.2013CB228505);江苏省重点研发计划项目(No. BE2015677)。

钾($\text{K}_2\text{HPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸锌(ZnSO_4)、七水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸锰(MnSO_4)、三水乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、十八水硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯。

仪器:手持式烟气分析仪(KM940)、pH计(PHS-25)、分析天平(FA2004)。

1.2 试验方法

1.2.1 实验室研究

生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝实验室装置工艺流程如图1所示。采用有机玻璃制成生物滴滤塔(直径90 mm,高1 500 mm),内部填有两段500 mm的直径为1.5 cm左右的类球形陶粒(堆积密度 0.2 g/cm^3 ,内部孔隙率0.53,比表面积 $170\sim 200\text{ m}^2/\text{m}^3$)。 SO_2 由0.1 mol/L的 Na_2SO_3 与0.1 mol/L的 H_2SO_4 在常温下反应生成; NO_x (NO的体积分数在90%以上)由0.2 mol/L的 NaNO_2 与0.1 mol/L的 H_2SO_4 在常温下反应生成。 SO_2 和 NO_x 组成的模拟烟气经气泵由生物滴滤塔底部进入,微生物营养液从塔顶喷入生物滴滤塔,在填料表面形成生物膜,模拟烟气在微生物作用下被降解。试验在温度为 $12\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ 、进气流量为 $0.2\text{ m}^3/\text{h}$ 、循环液喷淋量为 8 L/h 的条件下进行, SO_2 、 NO_x 质量浓度控制在实际燃煤电厂的常规排放范围内,分别为 $800\sim 5\,000$ 、 $300\sim 1\,200\text{ mg/m}^3$ 。首先,进行连续25 d的动态驯化培养和挂膜,挂膜结束后进行动力学模型研究。研究过

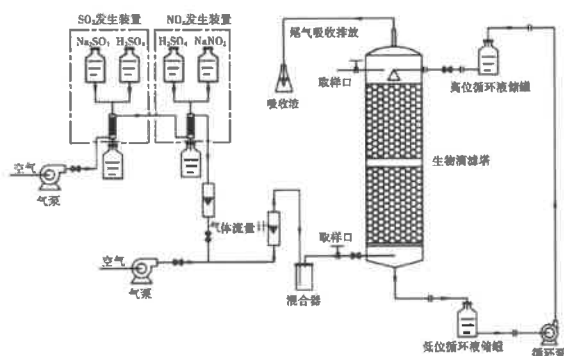


图1 生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝实验室装置工艺流程

Fig.1 Laboratorial process of flu gas desulfurization and denitrification

程中定时在气体进口和出口处取样,用手持式烟气分析仪测定 SO_2 和 NO_x 浓度。

1.2.2 中试试验研究

中试试验在宜兴某热电厂开展,工艺流程如图2所示。热电厂引出的原烟气经增压风机增压后进入除尘降温塔进行降温并脱除粉尘,而后进入生物滴滤塔,净化后的净烟气通过烟囱排出。原烟气成分如表1所示。中试试验的主要运行参数:湿态烟气流量为 $1\,000\text{ m}^3/\text{h}$,设计烟温为 $126\text{ }^\circ\text{C}$,粉尘质量浓度为 200 mg/Nm^3 。

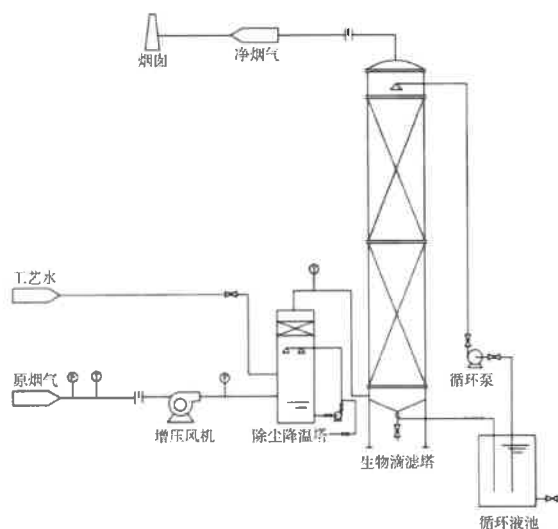


图2 生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝中试装置工艺流程

Fig.2 Pilot process of flu gas simultaneous desulfurization and denitrification

2 分析与讨论

2.1 实验室研究结果

2.1.1 模型的建立

设进入生物滴滤塔底部的气态 SO_2 或 NO_x 质量浓度为 $c_{\text{g},\text{in}}\text{ g/m}^3$;生物滴滤塔排出的尾气中气态 SO_2 或 NO_x 质量浓度为 $c_{\text{g},\text{out}}\text{ g/m}^3$;Q为气体流量, m^3/h ;L为液体流量, m^3/h ;h为生物滴滤塔填料的有效高度,m;A为生物滴滤塔横截面积, m^2 。以“吸附—生物膜”理论为基础^{[6]80-81,[8-9]},结合Langmuir吸附方程和亨利定律得到生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝实验室研究中 SO_2 或 NO_x 的反应动力

表1 中试试验原烟气成分
Table 1 Composition of flue gas in pilot scale experiment

项目	SO_2 /($\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$)	NO_x /($\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$)	$\text{H}_2\text{O}^{1)}$ /%	$\text{CO}_2^{1)}$ /%	$\text{O}_2^{1)}$ /%	$\text{N}_2^{1)}$ /%	HCl /($\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$)	HF /($\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$)
数值	2 000	400	6.94	13.35	6.24	80.21	≤ 27	≤ 53

注:1)为体积分数。

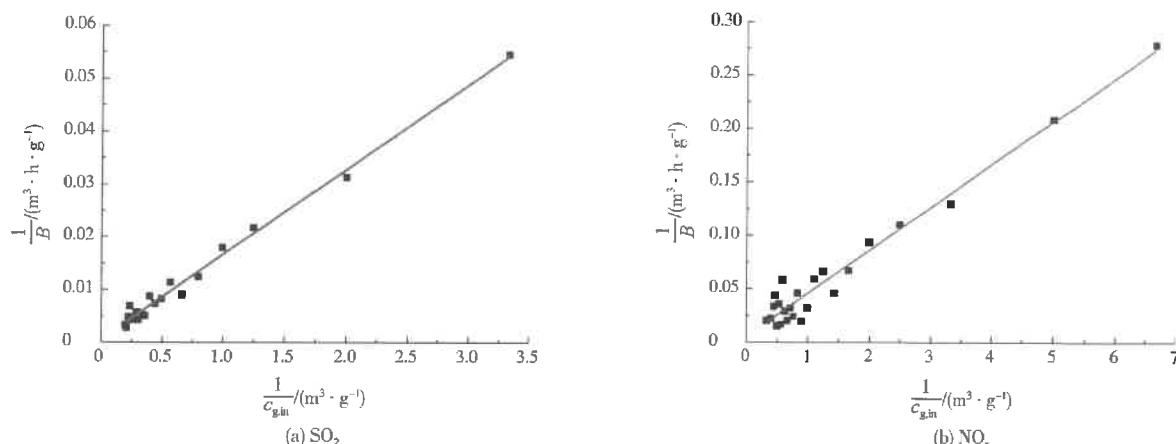


图3 $1/B$ 和 $1/c_{g,in}$ 的线性回归结果
Fig.3 Linear regression results of $1/B$ and $1/c_{g,in}$

学方程(见式(1))。

$$c_{g,out} + \frac{1}{\lambda} \ln c_{g,out} = c_{g,in} + \frac{1}{\lambda} \ln c_{g,in} - \frac{bAH_c h}{QH_c - L} \quad (1)$$

式中: λ 为填料对 SO_2 或 NO_x 的吸附系数, m^3/g ; b 为生物降解反应速率常数, $g/(m^3 \cdot h)$; H_c 为亨利系数。

按照“吸附—生物膜”理论,系统达到平衡时,生物膜内 SO_2 或 NO_x 的降解反应足够快,即降解去除量与吸附量相等,根据 Langmuir 吸附公式可得:

$$B = b \times \frac{\lambda c_{g,in}}{1 + \lambda c_{g,in}} \quad (2)$$

式中: B 为 SO_2 或 NO_x 的降解去除量, $g/(m^3 \cdot h)$ 。

式(2)左右两边取倒数得式(3),以 $1/B$ 和 $1/c_{g,in}$ 进行线性回归可计算得到参数 λ 和 b 的值。

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b\lambda} \times \frac{1}{c_{g,in}} \quad (3)$$

在 SO_2 和 NO_x 的 $c_{g,in}$ 分别为 $300 \sim 5\,000$ 、 $150 \sim 3\,000 \text{ mg/m}^3$, Q 为 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$, L 为 $0.008 \text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下,考察 SO_2 和 NO_x 的 B , 结果如图3所示。

由图3(a)可得, SO_2 的回归方程为 $1/B = 0.016\,1/c_{g,in} + 0.000\,5$ ($R^2 = 0.99$), 因此 SO_2 生化降解反应速率常数 $b = 2\,000 \text{ g}/(m^3 \cdot h)$, 填料对 SO_2 的吸附系数 $\lambda = 0.031\,1 \text{ m}^3/\text{g}$ 。

20°C 时 SO_2 的 H_c 为 0.355 , 已知生物滴滤塔 A 为 0.008 m^2 , h 为 1 m , 可得生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝实验室研究中 SO_2 的反应动力学方程(见式(4))。

$$c_{g,out} + 32.052\,8 \ln c_{g,out} = c_{g,in} + 32.052\,8 \ln c_{g,in} - 90.158\,7 \quad (4)$$

由图3(b)可得, NO_x 的回归方程为 $1/B = 0.040\,3/c_{g,in} + 0.004\,9$ ($R^2 = 0.96$), 因此 NO_x 生化降解反应速率常数 $b = 204 \text{ g}/(m^3 \cdot h)$, 填料对 NO_x 的吸附系数 $\lambda = 0.121\,6 \text{ m}^3/\text{g}$ 。

NO_x 中 NO 的体积分数在 90% 以上, 所以以 20°C 时 NO 的 H_c (2.670) 计算, 可得生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝实验室研究中 NO_x 的反应动力学方程(见式(5))。

$$c_{g,out} + 8.223\,7 \ln c_{g,out} = c_{g,in} + 8.223\,7 \ln c_{g,in} - 8.284\,1 \quad (5)$$

2.1.2 模型的验证

生物滴滤塔排出的尾气中气态 SO_2 和 NO_x 浓度的计算值和实测值对比如图4所示。 SO_2 的计算值与实测值 $R^2 = 0.97$, NO_x 的计算值与实测值 $R^2 = 0.99$, 均具有较好的相关性, SO_2 的相关性略差于 NO_x 可能是由于 SO_2 的溶解度高于 NO_x 。

生物滴滤塔内 SO_2 及 NO_x 的降解去除量计算值和实测值对比如图5所示。 SO_2 的计算值与实测值 $R^2 = 0.96$, NO_x 的计算值与实测值 $R^2 = 0.98$, 表明所得反应动力学方程能够较好地描述生物膜内烟气的降解去除量与进气浓度间的关系, 可以进一步应用于中试。

2.2 中试试验研究结果及其反应动力学模型的修正

中试试验时, Q 为 $600 \text{ m}^3/\text{h}$, L 为 $4 \text{ m}^3/\text{h}$, 运用式(4)和式(5)验证生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝实验室研究中 SO_2 和 NO_x 的反应动力学方程发现, 应该引入修正系数 (w_1 、 w_2) 进行修正, 中试试验研究中 SO_2 和 NO_x 的修正反应动力学方程分别见式(6)和式(7)。在 SO_2 和 NO_x 的 $c_{g,in}$ 分别为 $500 \sim 2\,500$ 、 $200 \sim 600 \text{ mg/m}^3$ 的情况下, 任意两组 $c_{g,in}$ 和

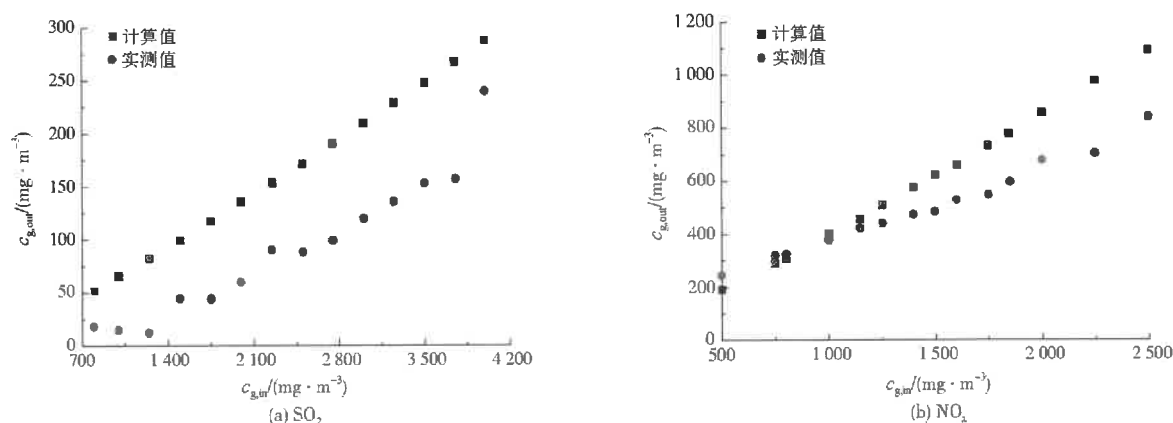


图4 实验室研究中SO₂和NO_x质量浓度的计算值和实测值散点图

Fig.4 Scatter plot of experiment data and theoretical data of SO₂ and NO_x concentrations in laboratory scale

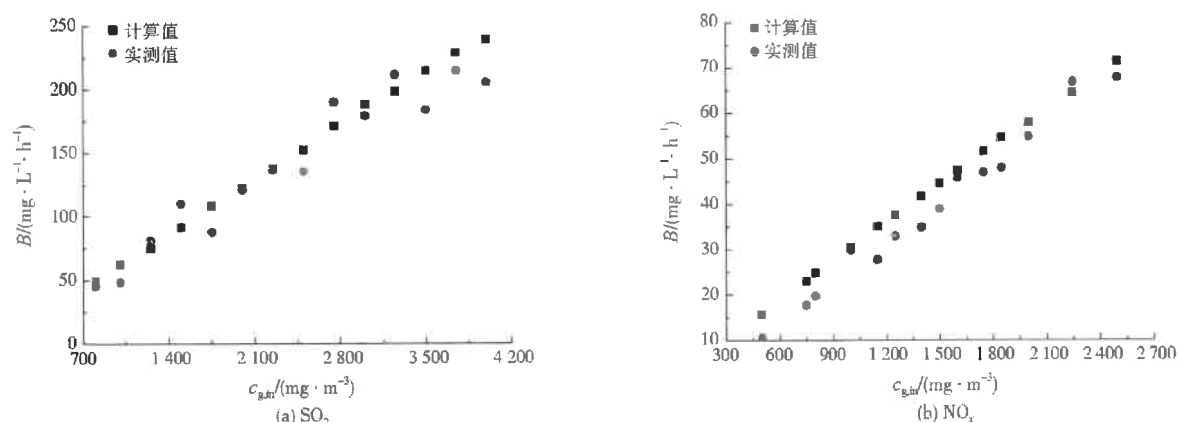


图5 SO₂和NO_x降解去除量的计算值与实测值散点图

Fig.5 Scatter plot of experiment data and theoretical data of SO₂ and NO_x degradation removal quantity

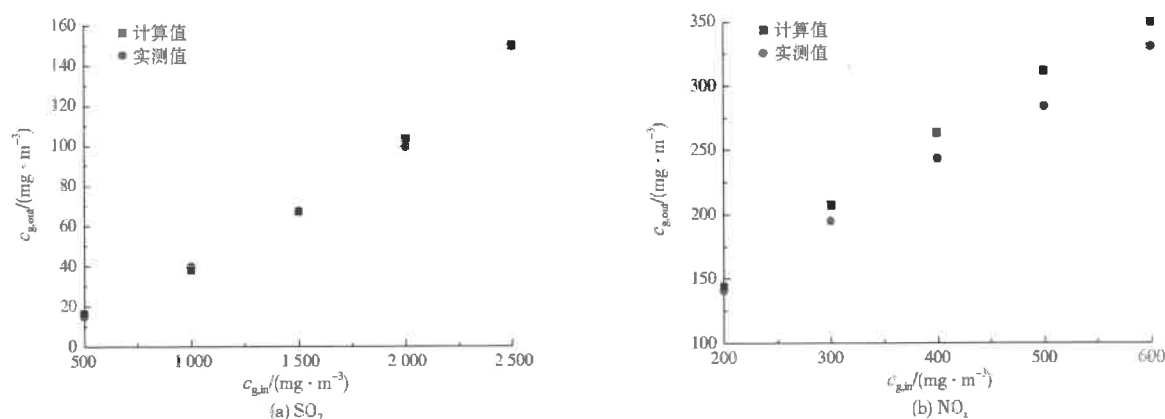


图6 中试试验研究中SO₂和NO_x质量浓度的计算值和实测值散点图

Fig.6 Scatter plot of experiment data and theoretical data of SO₂ and NO_x concentrations in pilot scale

$c_{g,out}$ 可求得 w_1 和 w_2 。通过多组试验求平均值的方法分别得到 SO₂ 的 $w_1=96.892\ 8$ 、 $w_2=11\ 126.837\ 3$ ，NO_x 的 $w_1=-111.467\ 5$ 、 $w_2=244.226\ 2$ 。因此，生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝中试试验研究中 SO₂ 和 NO_x 的修正反应动力学方程分别见式(8)和式(9)。

$$c_{g,out} + 32.052\ 8w_1 \ln c_{g,out} = c_{g,in} + 32.052\ 8w_1 \ln c_{g,in} - w_2 \quad (6)$$

$$c_{g,out} + 8.223\ 7w_1 \ln c_{g,out} = c_{g,in} + 8.223\ 7w_1 \ln c_{g,in} - w_2 \quad (7)$$

$$c_{g,out} + 3\ 105.685\ 5 \ln c_{g,out} = c_{g,in} + 3\ 105.685\ 5 \ln c_{g,in}$$

$$-11\ 126.837\ 3 \quad (8)$$

$$c_{g,out} - 916.675\ 2\ln c_{g,out} = c_{g,in} - 916.675\ 2\ln c_{g,in} - 244.226\ 2 \quad (9)$$

生物滴滤塔排出的尾气(即净烟气)中气态 SO_2 和 NO_x 浓度的计算值和实测值对比如图 6 所示。 SO_2 、 NO_x 的计算值和实测值 R^2 均在 0.99 以上,说明修正反应动力学方程可以用于生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝中试动力学模拟。

3 结论

(1) 在实验室研究中,生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝对 SO_2 降解去除的动力学方程为 $c_{g,out} + 32.052\ 8\ln c_{g,out} = c_{g,in} + 32.052\ 8\ln c_{g,in} - 90.158\ 7$, 对 NO_x 降解去除的动力学方程为 $c_{g,out} + 8.223\ 7\ln c_{g,out} = c_{g,in} + 8.223\ 7\ln c_{g,in} - 8.284\ 1$ 。生物滴滤塔排出的尾气中气态 SO_2 和 NO_x 浓度的计算值和实测值以及生物滴滤塔内 SO_2 及 NO_x 的降解去除量计算值和实测值均具有较好的相关性。

(2) 中试试验研究中,生物滴滤塔烟气同时脱硫脱硝对 SO_2 降解去除的修正动力学方程为 $c_{g,out} + 3\ 105.685\ 5\ln c_{g,out} = c_{g,in} + 3\ 105.685\ 5\ln c_{g,in} - 11\ 126.837\ 3$, 对 NO_x 降解去除的修正动力学方程为 $c_{g,out} - 916.675\ 2\ln c_{g,out} = c_{g,in} - 916.675\ 2\ln c_{g,in} - 244.226\ 2$ 。

参考文献:

- [1] 赵永椿,马斯鸣,杨建平,等.燃煤电厂污染物超净排放的发展及现状[J].煤炭学报,2015,40(11):2629-2640.
- [2] 韩伟明,李建锡,段正洋,等.对钙法和有机胺法烟气脱硫技术的研究探讨[J].硫酸盐通报,2016,35(1):154-159.
- [3] 毛永杨,邹平,孙珮石,等.生物法烟气脱硫脱氮研究进展[R].北京:中国环境科学学会,2012.
- [4] 林杰,温正城,刘彦,等.直流电晕自由基簇射处理 PCB 热解废气的动力学模拟[J].环境工程学报,2014,8(1):266-272.
- [5] 陈浩.空气提升式反应器(ALR)生物沥浸处理制革污泥的中试试验研究[D].南京:南京农业大学,2007.
- [6] 孙珮石,杨显万,黄若华.生物法净化低浓度有机废气技术基础与应用研究[M].昆明:云南科技出版社,2004.
- [7] NOGUERA D R, OKABE S, PICIOREANU C. Biofilm modeling: present status and future directions[J]. Water Science & Technology, 1999, 39(7): 273-278.
- [8] 王洁,孙珮石,王恒颖,等.金属离子催化剂对生物法净化 SO_2 和 NO_x 烟气的促进作用研究[R].北京:中国环境科学学会,2007.
- [9] 王恒颖,孙珮石,王洁,等.液相催化-生物法同时脱除烟气中 SO_2 和 NO_x [J].武汉理工大学学报,2010,32(7):98-102.

编辑:陈锡超 (收稿日期:2016-12-20)

(上接第 672 页)

因其自身具有较大的比表面积,菌丝能从菌胶团中伸展出来,增加摄取营养的表面积(见图 6(c)),因此丝状菌在对有机物的竞争中占有优势,使其数量增多,导致污泥沉降性能下降,SVI 升高。由此得出,进水 C/N 应控制在 8~10。

3 结论

外循环生物流化床挂膜启动过程中较合适的条件:载体填充率为 5%,曝气量为 80 L/h, HRT 为 8 h, 进水 C/N 为 8~10。

参考文献:

- [1] PATEL A, ZHU J, NAKHLA G. Simultaneous carbon, nitrogen and phosphorous removal from municipal wastewater in a circulating fluidized bed bioreactor[J]. Chemosphere, 2006, 65(7): 1103-1112.
- [2] LOH K C, RANGANATH S. External-loop fluidized bed airlift bioreactor (EFBAB) for the cometabolic biotransformation of 4-chlorophenol (4-cp) in the presence of phenol[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(22): 6313-6319.
- [3] 何卫中,刘有智.三相复合生物流化床反应器处理废水性能研究[J].化学反应工程与工艺,2002,18(4):363-367.
- [4] 刘刚,徐高田,裴勇,等.内循环三相生物流化床处理废水研究进展[J].化学工程师,2004,18(12):16-18.
- [5] 华彬,陆永生,胡龙兴,等.外循环三相流化床处理染料废水[J].过程工程学报,2002,2(2):107-111.
- [6] 侯巧玲,文一波,李林宝,等.高氨氮废水短程硝化过程中污泥膨胀的研究[J].环境工程,2008,26(3):13-14.
- [7] 高春娣,王淑莹.化工污水处理场污泥膨胀与上浮的原因及其控制[J].哈尔滨建筑大学学报,1999,32(5):52-55.
- [8] 张金生,袁兴中,曹光明,等.外循环三相流化床载体挂膜特性研究[J].环境科学,2008,29(10):2794-2797.

编辑:黄 苇 (收稿日期:2016-01-20)

书讯:

中国学者完成的固体废物 英文学术专著出版

同济大学赵由才教授(注:本刊副主编)及其团队完成的城市污泥、生活垃圾焚烧、生活垃圾卫生填埋、工业建筑废物处理与资源化、两性金属危险废物处理与资源化英文学术专著,已经由 Elsevier 出版社和 Springer 出版社出版发行。

“Pollution Control and Resource Recovery: Sewage Sludge”描述了城市污泥污染控制与资源化,包括污泥好氧堆肥、厌氧发酵、物理化学调理、深度脱水、卫生填埋、干化焚烧等。“Pollution Control and Resource Recovery: Municipal Solid Wastes Incineration Bottom Ash and Fly Ash”描述了生活垃圾焚烧技术及炉渣和飞灰污染控制与资源化,包括炉排炉焚烧工艺、流程、炉渣和飞灰性质、炉渣制砖和污水处理填料、飞灰固化稳定化、飞灰无害化、飞灰安全填埋等。“Pollution Control and Resource Recovery: Municipal Solid Wastes at Landfill”描述了生活垃圾卫生填埋及填埋场中废物污染控制与资源化,包括生活垃圾卫生填埋场防渗、沼气导排利用、渗滤液导排与处理、矿化垃圾利用等。“Pollution Control and Resource Recovery: Industrial Construction & Demolition Wastes”描述了工业建筑废物污染控制与资源化,包括化工、冶金、轻工行业污染建筑废物,火灾、爆炸、地震建筑废物的表征、特性、分离、无害化、破碎、筛分、利用、管理等。“Pollution Control and Resource Reuse for Alkaline Hydrometallurgy of Amphoteric Metal Hazardous Wastes”描述了两性金属危险废物污染控制与资源化,包括重金属锌铅废物等的碱介质浸取、分离、电解生产锌粉和铅粉,伴生的铜钼铋钨资源碱介质回收等。

这 5 部学术专著均为理论与实践相结合,既包含深入、系统的机理机制内容,也不乏工程应用方案和参数,受众广泛,适宜环境科学与工程、市政工程、农业环保、土壤修复等多个领域相关读者阅读。感兴趣的读者可通过亚马逊官网查询购买。