

花宇真, 彭淑婵, 张代钧, 卢培利, 朱砚涛. 化学-生物还原联合法去除烟气中NO研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2022, 28 (5): 1349-1356

Hua YZ, Pen SC, Zhang DJ, Lu PL, Zhu YT. Recent advances in chemical-biological reduction combined technologies for nitric oxide removal from flue gas [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2022, 28 (5): 1349-1356

化学-生物还原联合法去除烟气中NO研究进展

花宇真¹ 彭淑婵^{1,2}✉ 张代钧^{1,2} 卢培利^{1,2} 朱砚涛¹

¹重庆大学环境与生态学院 重庆 400044

²煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室 重庆 400044

摘要 烟气中氮氧化物(NO_x)会形成酸雨并对人体健康产生危害,一氧化氮(NO)占烟气中 NO_x 的85%-90%,去除烟气中NO具有重要意义.在简要介绍典型的化学还原法、生物还原法的基础上,全面综述化学-生物还原联合法去除烟气中NO研究进展.首先重点阐述络合吸收耦合反硝化法以及络合吸收耦合厌氧氨氧化的去除效率及其反应机理研究.其次归纳络合吸收耦合反硝化电极生物膜强化法和络合吸收耦合厌氧氨氧化的海绵铁强化法.进而总结化学-生物还原联合法去除NO的影响因素(pH、温度、氧气),为工艺参数设置提供参考.最后从NO去除率、反应器运行的稳定性以及反应产物3个方面对比分析络合吸收耦合反硝化与络合吸收耦合厌氧氨氧化工艺的优缺点:前者NO去除率较优,但需额外投加有机碳,有 N_2O 产生;后者NO去除率次之,但无需外加碳源、节省成本,无 N_2O 产生.未来,在工艺拓展应用方面,化学-生物还原联合法联合处理烟气中NO、汞、多环芳烃等污染物值得进一步研究;在机理研究方面,需要对Fe(II)EDTA被NO氧化为Fe(III)EDTA的生物、化学氧化还原机理(如铁自养反硝化、化学反硝化等)进行深入研究.(图5表1参65)

关键词 络合吸收;反硝化;厌氧氨氧化;烟气脱硝;一氧化氮

Recent advances in chemical-biological reduction combined technologies for nitric oxide removal from flue gas

HUA Yuzhen¹, PENG Shuchan^{1,2}✉, ZHANG Daijun^{1,2}, LU Peili^{1,2} & ZHU Yantao¹

¹ College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China

² State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing 400044, China

Abstract Nitrogen oxides (NO_x) in flue gas can cause acid rain, which is harmful to human health. Nitric oxide (NO) accounts for 85%–90% of the total NO_x in flue gas; thus, removing NO from flue gas is of great significance. After briefly introducing classic chemical and biological reduction methods, we comprehensively reviewed the research progress of combined chemical-biological reduction methods to remove NO from flue gas. Firstly, the NO removal efficiency and reaction mechanisms of complex absorption coupled with denitrification and absorption coupled with anaerobic ammonium oxidation (Anammox) were discussed. Secondly, enhancement methods for improving the reduction efficiency of the adsorbent, including the electrode biofilm enhancement method for the complex absorption coupled with denitrification and sponge iron enhancement method for complex absorption coupled with Anammox, were summarized. Thirdly, the influencing factors (pH, temperature, and oxygen) of NO removal using the chemical-biological combined reduction method were analyzed to provide a reference for setting the process parameters. Finally, the advantages and disadvantages of complex absorption coupled with denitrification and absorption coupled with Anammox processes were compared using three aspects—NO removal rate, reactor operation stability, and reaction products. The results indicate that the performance of complex absorption coupled with denitrification for NO removal was significant, but it requires an external carbon source and can produce N_2O . Contradictorily, the performance of complex absorption coupled with Anammox was relatively poor, but it is a cost-effective method without an external carbon source requirement and does not produce N_2O . In the future, in terms of process development and application, the application of combined chemical-biological reduction methods to eliminate NO, mercury, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is worthy of further exploration. In terms of mechanism, the biological and chemical redox mechanisms of Fe(II)EDTA (iron autotrophic denitrification and chemical denitrification) being oxidized by NO to Fe(III)EDTA need to be further studied. This study provides a reference for the development of novel chemical-biological technologies for the denitrification of flue gas.

收稿日期 Received: 2021-04-09 接受日期 Accepted: 2021-06-19

重庆市留学回国人员创新创业支持计划(cx2019014)、重庆市基础科学和前沿技术研究项目(cstc2017jcyjBX0042)资助 Supported by the Venture and Innovation Support Program for Chongqing Overseas Returnees (cx2019014), and the Chongqing Basic Science and Advanced Technology Research Program (cstc2017jcyjBX0042)

✉通信作者 Corresponding author (E-mail: pengshuchan@163.com)

Keywords complexation absorption; denitrification; anaerobic ammonium oxidation; flue gas denitration; nitric oxide

大量化石能源的使用导致氮氧化物(NO_x , 主要为 NO_2 和 NO)过度排放, 已引起了广泛关注. 一定浓度的 NO_x 被人体吸入会对肺部产生刺激, 诱发支气管炎等疾病, 且 NO 会与血红蛋白结合破坏其对 O_2 的运输能力危害人体健康^[1-2]; 同时 NO 是形成光化学烟雾、酸雨以及破坏臭氧层的重要物质^[3-4]. 烟气中85%-90%的 NO_x 以 NO 形式存在^[5-6], 因此寻找经济有效的技术去除 NO 成为烟气脱硝的首要任务.

目前工业上常用去除 NO 的方法是选择性催化还原法(selective catalytic reduction, SCR), NO 去除效率为70%-90%, 但成本高、催化剂易中毒. 生物还原法因其二次污染小等优势已被用在烟气 NO 去除研究中. 已有反硝化菌、微藻、厌氧氨氧化菌等去除 NO 的研究^[7-9], 但该方法因 NO 传质效率低等问题而受限. 化学-生物还原联合法去除烟气中 NO (包括化学吸收耦合反硝化和化学吸收耦合厌氧氨氧化^[5-6, 10])由于有效利用化学络合剂吸收 NO , 弥补了直接生物法中 NO 传质效率低的缺陷, 被认为是一种有前景的可替代SCR的脱硝技术, 且已有大量报道, 但目前总结该方面研究进展的文献并不多见. 本文介绍典型化学、生物还原法去除 NO 的研究进展, 综述络合吸收耦合反硝化和耦合厌氧氨氧化法去除烟气中 NO 机理、强化手段、影响因素研究, 并对分析两种工艺的可行性, 指出值得进一步研究的问题, 以便为发展新型化学-生物联合工艺实现烟气脱硝提供参考.

1 化学还原法和生物还原法去除烟气中 NO 技术

1.1 化学还原去除烟气中 NO 技术

目前在工业上应用较广的化学还原技术是SCR法. SCR技术脱除 NO 效率可达到70%-90%, 催化剂是该技术的核心,

根据适宜温度不同可分为高温催化剂(300-400 °C)和低温催化剂(100-300 °C)^[11]. 目前工业上技术成熟、应用广泛的是高温催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$, 处理300-400 °C烟气时脱硝性能优越^[12], 但钢铁、玻璃、水泥厂、工业锅炉等脱硝入口烟气温度较低, 主要分布在100-300 °C^[13-14], 高温催化剂无法满足低温脱除 NO 的需求, 因此目前已有报道对低温选择性催化还原 NO 的铈基、铁基、铜基、催化剂进行总结^[15-17], 未来探寻低温、对环境友好的SCR催化剂成为研究热点.

1.2 生物还原去除烟气中 NO 技术

生物脱硝是微生物将 NO 还原为 N_2 或氧化为硝酸盐达到脱除烟气中 NO 的目的, 如图1, 生物还原去除烟气中 NO 技术包括反硝化、厌氧氨氧化技术等^[18-19]. 反硝化法是利用反硝化菌在一氧化氮还原酶(Nor)、氧化亚氮还原酶(Nos)作用下将 NO 还原为 N_2O 进一步还原为 N_2 ; 厌氧氨氧化法则是利用厌氧氨氧化菌(anaerobic ammonia oxidation bacteria, AnAOB)将 NO 和 NH_3 在联氨合成酶(HZS)和联氨脱氢酶(HDH)的作用下将 NO 转化为 N_2 .

Jin等人综述了反硝化、微藻等生物脱氮技术, 概述了具有反硝化作用的细菌、真菌和简单的真核生物^[20]. 目前生物法中反硝化去除烟气中 NO 的研究较为常见, 该法具有设备工艺简单且运行成本低等优点, 主要存在的问题是: (1) 异养反硝化菌需要投加有机碳源, 有温室气体氧化亚氮(N_2O)产生;

(2) 典型的反硝化菌生长要求缺氧或厌氧环境, 烟气中存在的 O_2 (3%-8%)可能会抑制反硝化, 但是已有学者提出将好氧反硝化应用于去除烟气中的 NO ^[21]. 已有研究表明厌氧氨氧化菌能忍受较高的 NO 负荷^[22], 且厌氧氨氧化法去除 NO 具有不需外加有机碳、剩余污泥量小等优点因而成为研究热点. 但仍存在问题: (1) 厌氧氨氧化菌(AnAOB)生长适宜pH在7.5-8.3^[23], 烟气中存在 SO_2 、 CO_2 等酸性气体, 需要额外增设pH调控措施例如碱液喷淋等; (2) 烟气中的 O_2 可能抑制

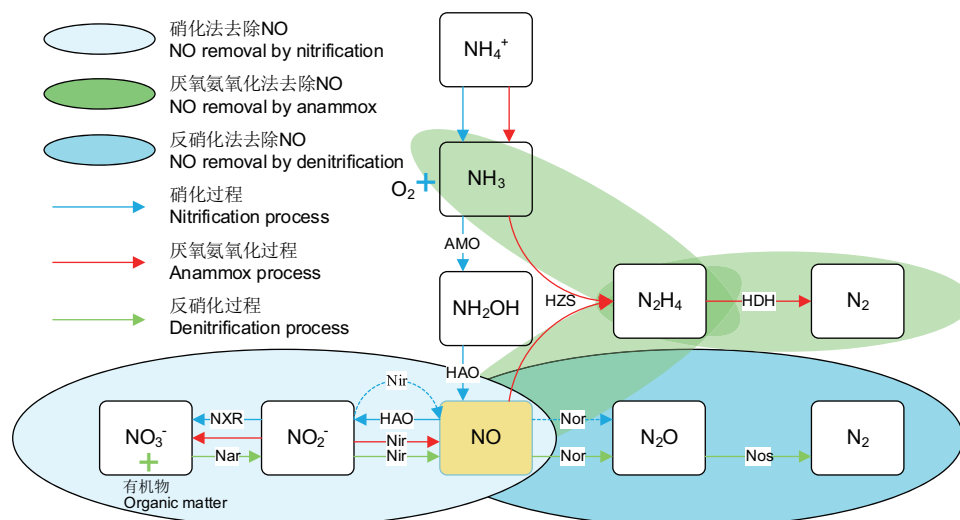


图1 生物法去除 NO (根据文献^[18-19]总结修改). Nar: 硝酸盐还原酶; Nir: 亚硝酸盐还原酶; Nor: 一氧化氮还原酶; Nos: 氧化亚氮还原酶; AOM: 氨单加氧酶; HAO: 羟胺氧化酶; HZS: 联氨合成酶; HDH: 联氨脱氢酶; NXR: 亚硝酸盐氧化还原酶.

Fig. 1 NO removal by biological method (summary and revision according to Ref [18-19]). Nar: Nitrate reductase; Nir: Nitrite reductase; Nor: Nitric oxide reductase; Nos: Nitrous oxide reductase; AOM: Ammonia monooxygenase; HAO: Hydroxylamine oxidase; HZS: Hydrazine synthetase; HDH: Hydrazine dehydrogenase; NXR: Nitrite oxidoreductase.

AnAOB活性。此外,微藻去除NO技术能产生有经济价值的副产品如脂类、蛋白质等^[24],但烟气的排放量、成分、温度不稳定会影响微藻去除NO效果^[25]。未来在筛选高耐性藻种、开发微藻与化学联用技术等方面值得进一步研究。

NO的气液传质效率低成为各类生物法去除NO的共同限制因素,延长气体停留时间则无法满足工程实际需要,因此基于化学吸收剂络合NO以提高NO的气液传质效率的化学-生物还原联用技术去除NO成为另一个研究热点。

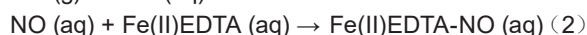
2 化学-生物还原联合法去除NO技术

研究者结合化学法与生物法的优势,发展形成一类化学-生物还原联合的烟气脱硝技术,其中研究最多的是络合吸收耦合反硝化法和络合吸收耦合厌氧氨氧化法^[26-27]。

2.1 络合吸收耦合反硝化去除烟气中NO技术

无氧条件下络合吸收耦合反硝化去除NO是先通过络合液(例如Fe(II)EDTA)吸收NO,将其从气相转移到液相形成Fe(II)EDTA-NO,再利用反硝化菌将Fe(II)EDTA-NO还原为N₂释放Fe(II)EDTA^[28],见式(1)-(3)和图2。

气液传质、络合吸收阶段:



反硝化菌参与下吸收剂还原再生阶段:

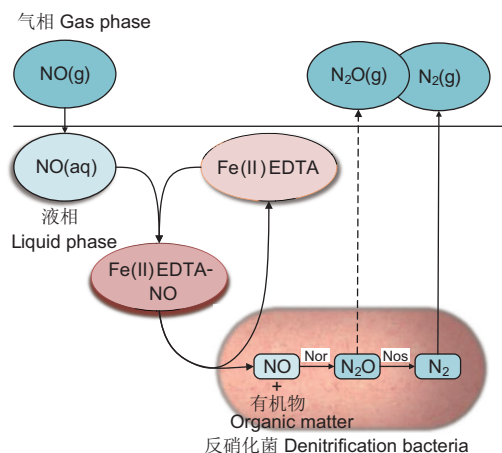
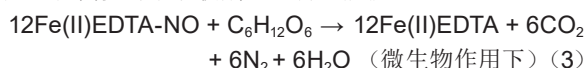


图2 无氧体系下络合吸收耦合反硝化去除NO过程(根据文献^[28]总结和修改)。Nor: 一氧化氮还原酶; Nos: 氧化亚氮还原酶。

Fig. 2 The mechanism of NO removal by complex absorption coupled with denitrification under anaerobic condition (summary and revision according to Ref [28]). Nor: Nitric oxide reductase; Nos: Nitrous oxide reductase.

实际烟气中常含有3%-8%的氧气,因此存在Fe(II)EDTA-NO被生物还原产生N₂和Fe(II)EDTA的同时还存在吸收剂被氧化的过程,产生无法络合NO的Fe(III)EDTA,导致NO去除效果减弱,见式(4)-(5)。因此有氧时需要引入铁还原菌等促进Fe(III)EDTA向Fe(II)EDTA转变^[28],见式(6)。有氧体系下络合吸收耦合反硝化去除NO过程见图3。

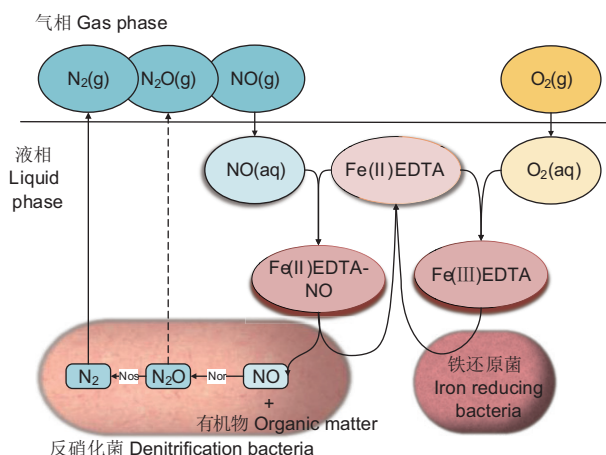
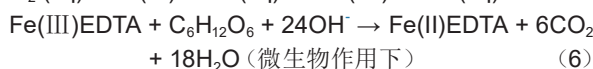
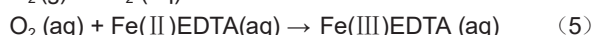


图3 有氧体系下络合吸收耦合反硝化去除NO过程。Nor: 一氧化氮还原酶; Nos: 氧化亚氮还原酶。

Fig. 3 Mechanism of NO removal by complexation absorption coupled with denitrification in aerobic system. Nor: Nitric oxide reductase; Nos: Nitrous oxide reductase.

现有的络合吸收耦合反硝化法对NO去除率在90%-95%范围内^[29]。络合吸收耦合反硝化中Fe(II)EDTA络合效果最优,因此Fe(II)EDTA是有关研究中最常选用的络合剂。张春燕等人总结了络合吸收生物还原反应器的运行机制并从反应器构型的优化、菌种的选育等方面进行了讨论,提出目前络合吸收生物还原去除NO的关键步骤是O₂氧化Fe(II)EDTA和Fe(III)EDTA的还原^[30]。在吸收液生物还原研究方面,Xia等人研究表明H₂是还原Fe(III)EDTA的主要电子供体,贡献在42%-61%的范围内,而葡萄糖的贡献约为39%-58%^[31]。Lin等人对络合吸收耦合反硝化的吸收剂还原动力学模型进行研究,得到固定化细菌还原Fe(III)EDTA和Fe(II)EDTA-NO的过程符合一级动力学模型^[32]。另外,Li等人进行了Fe(II)EDTA耦合反硝化过程NO转化途径的研究以及氮平衡分析,发现Fe(II)EDTA-NO和NO₂被氧化成NO₂⁻和NO₃⁻随后通过反硝化菌还原为N₂,75%的氮以气相形式排放^[33]。此外,用模型模拟该工艺以及工艺的放大计算等也不断有研究者进行探索,Zhao等人根据化学吸收生物还原两段体系系统建立了基于稳态速率的模型,利用实验数据进行模型的开发,并将其应用于14 MW燃煤蒸汽锅炉5 × 10⁴ m³/h烟气处理的设计^[26]。未来研究络合吸收耦合反硝化去除NO中吸收液的还原效率以及机理、寻找抗氧化性能更优、可循环利用、有更大NO吸收容量的新型吸收剂是一个重要的研究方向。

2.1.1 络合吸收耦合反硝化去除NO的强化手段 随着络合吸收耦合反硝化去除NO法不断被研究,有学者用电极生物膜反应器(biofilm-electrode reactor, BER)强化络合剂生物还原过程。电极生物膜反应器的阳极产CO₂,可被自养微生物利用合成简单有机物,同时形成缓冲体系可维持体系pH,阴极将H₂O还原为H₂,微生物能够利用H₂、阴极电子等将络合吸收剂还原^[34]。Li等人研究了有机碳源与H₂还原Fe(III)EDTA的过程,发现向体系中加入葡萄糖后,氢自养型微生物则会直接利用有机碳避免耗H₂,有利于H₂对Fe(III)EDTA的还原^[35]。Liu等发现Fe(III)EDTA在生物阴极中的还原效率比在非生物阴极中高15%,且Fe(III)EDTA的衰减符合一阶动力学模型;Fe(II)EDTA-NO在生物阴极中的衰减则更符合二阶动力学模型^[36]。目前的研究表明电极生物膜能够强化NO的生物还原过程,但如何增加阴极产氢效率、提高生物膜的附着面积以提高生物

还原能力也将成为进一步的研究方向。

2.1.2 络合吸收耦合反硝化去除NO的影响因素 在络合吸收耦合反硝化去除NO过程中, pH、温度、氧含量、络合剂的浓度、烟气中硫酸盐含量等都会影响生物化学耦合体系去除NO的能力。本文主要阐述pH、温度以及氧气对NO去除的影响。

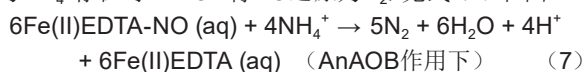
pH会从H⁺浓度、铁存在形态、微生物活性、微生物代谢过程中的酶活性等方面影响耦合体系。pH < 4时, 铁主要以Fe(II)HEDTA形式存在, 对NO没有吸收能力; 4 < pH < 12时二价铁络合物以Fe(II)EDTA形式存在有利于NO的吸收, 而反硝化菌生长的最适pH为7-8.5, 综合化学与反硝化两方面考虑体系pH维持在7左右为宜。然而Fe(III)EDTA的生物还原过程也会不断消耗OH⁻导致体系pH降低^[36], 因此在络合吸收生物还原工艺中应设置pH调节和监控装置以保证体系pH控制在理想范围内。

温度是影响化学吸收和反硝化过程中的重要因素, 络合吸收时不同温度会对络合剂的转换、NO的溶解度、NO的吸收速率等产生影响, 在反硝化过程中温度会影响反硝化菌活性、去除NO性能等。研究表明温度从15 °C上升至22 °C时, 反硝化效果增强, 氮氮的平均去除率从88.3%上升至98.7%^[37]。络合剂还原再生方面, He等研究得到30-60 °C下Fe(II)EDTA-NO的还原速率随着温度的增加而提高, 即升高温度能促使亚铁络合剂的还原再生^[38]。但是升温会导致亚铁更容易被氧化, 因此在确定温度时应考虑到温度对生物化学两方面影响。

氧气通过影响Fe(II)EDTA对NO的络合能力、反硝化菌的生长、酶活性等抑制体系去除NO的性能。氧气的存在会使发挥络合作用的Fe(II)EDTA被氧化为Fe(III)EDTA, Fe(III)EDTA对NO没有较好的络合效果^[36], 导致NO的络合容量减小。另外, 反硝化菌多为兼性厌氧细菌, 有氧条件下反硝化菌会先利用溶解氧作为电子受体使反硝化性能减弱。这两方面使去除NO性能下降。由于烟气中有氧存在, 寻找具有优良抗氧化性能的吸收剂、好氧反硝化菌在工艺中的引入和应用是需要研究和突破的关键点也是络合吸收耦合反硝化发展的趋势。

2.2 络合吸收耦合厌氧氨氧化去除烟气中NO

络合吸收耦合厌氧氨氧化去除NO过程首先是NO被Fe(II)EDTA吸收形成Fe(II)EDTA-NO^[28], 见式(1)、(2)。其次在NO与NH₄⁺存在时AnAOB将NO还原为N₂, 见式(7)和图4。



近年来, Fe(II)EDTA络合耦合厌氧氨氧化去除NO被认为是一种更为清洁的脱硝技术而受到广泛关注^[39-40], 主要研究总结于表1。

在生物化学耦合去除NO反应机理方面, 作者课题组研究发现除上述去除NO机理(图4)外有其他共存去除NO机

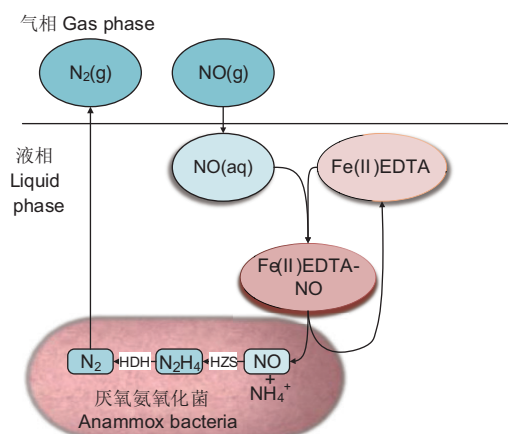


图4 无氧体系络合吸收耦合厌氧氨氧化去除NO过程。HZS: 联氨合成酶; HDH: 联氨脱氢酶。

Fig. 4 The principle of NO removal in anaerobic system by complexation absorption coupled with Anammox. HZS: Hydrazine synthetase; HDH: Hydrazine dehydrogenase.

制, 即可能还存在Fe²⁺还原NO为N₂的反应机制^[42], 这一观点的提出为生化耦合脱除NO机理解释提供了新思路。Wang等在Fe(II)EDTA吸收与厌氧氨氧化还原NO研究中发现络合NO反应产生的硝酸盐比常规厌氧氨氧化产生的硝酸盐少提出猜想: 其一是只有少量硝酸盐产生可能归因于缺乏碳酸氢盐固定于细胞物质中的反应, 可能是络合NO抑制了该过程; 其二是硝酸盐可能是有机电子供体的末端电子受体, 在反应中被消耗^[6]。有研究者对该过程中起络合作用的Fe(II)进行研究, Fe(II)是厌氧菌生长所需的物质同时也是工艺中NO的吸收剂, Fe(II)浓度低会导致微生物活性降低、络合吸收NO效果弱, 但其浓度过高则会导致厌氧氨氧化活性受到抑制。Mak等人在文献中报道了导致厌氧氨氧化过程中断的Fe(II)浓度为0.192 mmol/L^[43]。Ding等人研究了4种Fe(II)浓度(0.03、0.09、0.12和0.75 mmol/L)对厌氧氨氧化菌活性的影响, 发现当Fe(II)浓度为0.75 mmol/L时厌氧氨氧化菌活性就会受到可恢复性抑制^[44]。耦合实际运行过程中Fe(III)与Fe(II)的开始沉淀pH分别为2.7、5.8, 这就意味着在厌氧氨氧化菌适宜的pH范围内会产生铁沉淀, 其会包裹在微生物表面长期则会形成铁壳影响微生物活性, 这成为该工艺需要克服的问题。因此络合吸收耦合厌氧氨氧化过程中Fe(II)浓度的控制会同时影响到NO的络合吸收量、厌氧氨氧化菌活性两方面, 合理调控Fe(II)浓度使络合吸收耦合厌氧氨氧化达到最优脱硝效果是未来提升该耦合工艺脱硝效率重要的研究内容。此外, 化学吸收耦合反硝化的研究内容涉及模型模拟以及工艺的放大计算相关研究^[45], 但化学吸收耦合厌氧氨氧化在这方面研究较少, 将是一个很有意义的研究方向。

表1 络合吸收耦合厌氧氨氧化去除NO相关研究

Table 1 Studies on NO removal by complex absorption coupled with Anammox

络合剂 Complexing agent	功能微生物 Functional microorganism	络合剂浓度 Concentration of complexing agent (c/mmol L ⁻¹)	NO浓度 Concentration of NO (ρ/mg m ⁻³)	NO去除速率 NO removal rate (v/mmol L ⁻¹ d ⁻¹)	NO去除效率 NO removal efficiency (r%)	参考文献 Reference
Fe(II)EDTA	厌氧氨氧化菌 AnAOB	0.24	134 670	—	96.09 ± 2.05 87.25 ± 3.95	[5]
Fe(II)EDTA	厌氧氨氧化菌 AnAOB	—	13400	604.80	80.0	[6]
Fe(II)EDTA	厌氧氨氧化菌 AnAOB	0.10	1340	0.514	92.2	[41]
Fe(II)EDTA	厌氧氨氧化菌 AnAOB	5.00	670	11.40	80.0	[42]

—: 文献中未提及。

—: Not mentioned in this literature. AnAOB: Anaerobic ammonia oxidation bacteria.

2.2.1 络合吸收耦合厌氧氨氧化去除NO的强化手段 实际烟气中存在3%-8%的氧气, 会使吸收剂被氧化, 见式(11)、(12), 因此有研究尝试外加还原性物质如铁屑、海绵铁等零价铁强化吸收剂还原^[40, 46], 见图5。

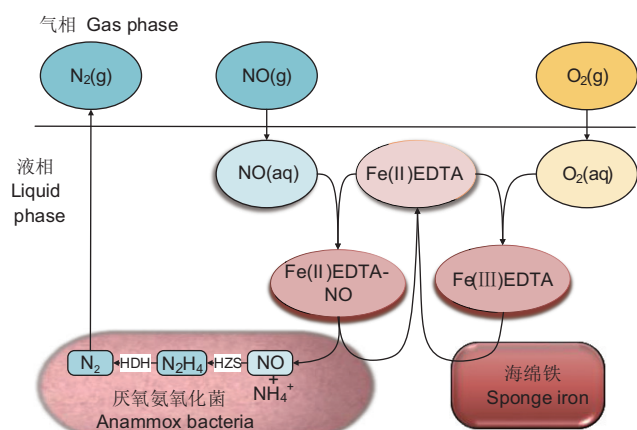


图5 络合吸收耦合厌氧氨氧化在有氧体系添加海绵铁强化吸收剂还原 (根据文献[40, 46]总结和修改)。HZS: 联氨合成酶; HDH: 联氨脱氢酶。

Fig. 5 Complex absorption coupled with Anammox adding sponge iron in aerobic system to enhance reduction (summary and revision according to Ref [40, 46]). HZS: Hydrazine synthetase; HDH: Hydrazine dehydrogenase.

海绵铁又称直接还原铁, 是一种比表面积大、活性高且经济环保的零价铁 (zero valent iron, ZVI)。已有研究表明海绵铁还具有降解对硝基苯酚、还原 NO_3^- 、同时还原烟气中的 NO_3^- 和重金属 Pb^{2+} 等多种功能^[47-49]。作者课题组前期开发了一种 Fe(II)EDTA 络合吸收-ZVI还原耦合自养微生物去除NO的新方法, NO的平均去除效率和去除速率分别达到99.99%和 $7.57 \text{ mmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ^[46]。在此方法中根据推测可能的主要反应如下: ①络合吸收反应, 即NO与 Fe(II)EDTA 络合生成 Fe(II)EDTA-NO ; ②ZVI化学还原反应, 即ZVI分别还原 Fe(II)EDTA-NO 和 NO_3^- 为 NH_4^+ , ZVI还原 Fe(III)EDTA 为 Fe(II)EDTA ^[50-51]; ③厌氧氨氧化和铁自养反硝化过程, 前者由厌氧氨氧化菌介导将NO和 NH_4^+ 转化为 N_2 ^[52], 后者由具有铁自养反硝化功能的微生物介导以Fe或 Fe^{2+} 为电子供体可还原 NO_2^- 、 NO_3^- 和NO为 N_2 ^[53-54]。此强化方法可再生 Fe(II)EDTA 、高效去除NO、减少或无需外加 NH_4^+ , 使厌氧氨氧化过程需要更少的 NH_4^+ 投加从而降低成本。因此选用海绵铁强化络合吸收耦合厌氧氨氧化在吸收剂还原性能和低成本、联合去除其他污染物方面都更有优势, 将零价铁引入化学生物耦合合法值得进一步研究。

2.2.2 络合吸收耦合厌氧氨氧化去除NO的影响因素 pH对络合吸收耦合厌氧氨氧化的影响主要表现在两方面: (1)不同pH条件下络合吸收剂的形态不同从而影响到络合剂对NO的络合能力。 (2) AnAOB受环境pH的影响显著。体系 $\text{pH} < 5$ 时AnAOB活性受到抑制, pH在6-8时则表现出高活性, pH等于7时达到最大NO去除效率^[55]。考虑到 Fe(II)EDTA 络合吸收NO是瞬时反应, pH的改变会影响AnAOB长期的活性, 因此考察体系的pH更多取决于AnAOB的最适生长pH。

络合吸收耦合厌氧氨氧化体系中一定范围内提高温度有利于AnAOB生长繁殖和代谢活动, 20-33 °C时厌氧氨氧化效果优良且稳定, 当温度下降到10 °C时厌氧氨氧化活性受抑制^[56], 但是温度升高会使NO溶解度降低抑制NO络合、加快络合剂氧化等问题。温度会同时对多因素产生影响, 加之考虑

到实际处理的烟气温度本身具有温度高, 难以维持稳定等特点, 如何在考虑经济成本与实际操作可行的前提下, 综合工艺各因素选择合适温度需要在将来进一步研究, 为该法在工业中实际应用提供支撑。

氧气浓度过高会抑制AnAOB的活性或生长速率甚至直接使AnAOB失去活性, 溶解氧达到2.3-3.8 mg/L时AnAOB活性会下降约50%^[57], 导致 Fe(II)EDTA-NO 积累。另外, 吸收剂被氧化也会降低NO的去除效率。实际烟气中会不可避免地含有氧气, 预先除氧在成本上并不可行, 因此寻找对氧气有更好承受能力的吸收剂或功能微生物成为解决氧气问题的良好思路。已有研究指出AnAOB通常与氨氧化细菌 (ammonia oxidation bacteria, AOB) 共存, AOB其可以利用 O_2 将 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- ^[42], 同时达到除氧和提供厌氧氨氧化底物功能, 可见不同菌种功能互补也是解决 O_2 抑制问题的一个可能方向。

2.3 络合吸收耦合反硝化与络合吸收耦合厌氧氨氧化去除NO工艺对比

络合吸收耦合反硝化法与络合吸收耦合厌氧氨氧化法都能达到去除烟气中NO的目的, 但是在NO的去除率、反应器的运行稳定性以及反应副产物的性质与处理成本方面存在一定差异, 二者各有优缺点, 需要在未来的研究中探寻各自缺点的应对措施。

(1) 在NO去除率方面, 络合吸收耦合反硝化对NO的去除率可达到90%-95%的较优效果, 这是因为反硝化菌已经可以富集培养并分离, 对 Fe(II)EDTA-NO 的还原活性相对较高。络合吸收耦合厌氧氨氧化对NO的去除率为70%-90%, 效果弱于前者, 主要是因为AnAOB至今难纯培养, 对 Fe(II)EDTA-NO 的还原活性相对较弱。

(2) 在反应器运行的稳定性方面, 络合吸收耦合反硝化需要给反硝化菌额外提供有机碳源, 如葡萄糖、乙醇等, 因此与络合吸收耦合厌氧氨氧化相比具有更高的经济成本。络合吸收耦合厌氧氨氧化无外源污泥添加时无法长期有效运行, 定期添加高活性外源厌氧氨氧化污泥后稳定运行^[42], 存在缺点是增加了实际操作上的复杂程度, 例如控制污泥浓度、污泥停留时间等。这方面二者各有优缺点。

(3) 在反应副产物方面, 络合吸收耦合反硝化剩余污泥量大, 处理成本高, 且有温室气体 N_2O 产生^[58], 对大气环境造成影响, 络合吸收耦合厌氧氨氧化法中厌氧氨氧化工艺剩余污泥量少, 仅为传统脱氮工艺的8%, 处理成本低, 且过程中无 N_2O 产生。因此在反应产物方面络合吸收耦合厌氧氨氧化更具优势。

3 络合吸收耦合生物还原在烟气脱硝中的拓展应用与展望

络合吸收耦合生物还原法兼具化学法和生物法的特性, 合理发挥工艺各项功能实现两种或多种污染物的联合去除成为有待于发展的方向。此外, 除 O_2 氧化 Fe(II)EDTA 外体系中还存在NO氧化 Fe(II)EDTA 过程有待进一步研究。

3.1 络合吸收耦合生物还原同时去除烟气中NO和Hg

汞是一种有毒污染物, 由于具有神经毒性等特性而引起重视^[59], 已有研究者用不同生物膜工艺同时脱硝除汞, Huang等人在硝化/反硝化生物膜反应器中通入含 Hg^0 和NO烟气发现生物膜中形成了汞氧化细菌, Hg^0 和NO的去除率可达到94.5%、86%^[60]。Wei等人用嗜热膜生物反应器同时去除 Hg^0

和NO, 去除效率分别为88.9%和85.3%^[61]。这些研究表明生物法可作为Hg⁰去除的有效方法。考虑到化学吸收耦合生物还原去除NO过程中也存在微生物作用过程, 在通入含Hg⁰烟气时也有可能产生耐汞以及氧化汞的微生物群落, 因此在未来用该法进行烟气中NO和Hg⁰的同时脱除也是一个值得研究的方向。

3.2 络合吸收耦合生物还原同时去除烟气中NO和PAHs

PAHs主要由有机燃料(如煤、石油)的不完全燃烧产生, 据报道燃煤电厂PAHs平均排放量分别为1 016.6 g/d和371 073.6 g/a^[62]。作者课题组前期研究发现部分反硝化菌可利用NO作为电子受体去除PAHs(如菲和蒽), 当NO还原菲和蒽降解体系稳定运行时, 菲和蒽还原过程中的一级速率常数分别为0.194 0 d⁻¹和0.082 5 d⁻¹, 接近于硝酸盐还原时的值(分别为0.229 0 d⁻¹和0.108 5 d⁻¹), 表明微生物可以利用NO高效降解菲和蒽^[63]。考虑到化学吸收耦合生物还原去除NO过程中同时存在微生物以及NO, 因此络合吸收耦合生物还原同时去除烟气中NO和PAHs也是一个有价值的研究方向。

3.3 络合吸收耦合生物还原中络合剂的消耗

值得注意的是, 作者课题组在化学-生物还原联合法去除

NO的研究中提出可能存在Fe²⁺还原NO为N₂的反应机制^[42], 即络合吸收耦合生物还原中可能存在化学反硝化(缺氧环境中Fe(II)对NO的非生物还原^[64]); 同时还可能存在铁自养反硝化, 即由具有铁自养反硝化功能的微生物介导以Fe(II)为电子供体还原NO₂⁻、NO₃⁻和NO为N₂的过程^[65]。换言之, 吸收剂Fe(II)EDTA除被O₂氧化而消耗外还可能被NO氧化, 由Fe(II)与NO之间发生的化学反硝化和铁自养反硝化产生的络合剂氧化消耗被长期忽略, 值得进一步研究。

4 结语

目前国内外对烟气中NO去除的研究已有较大进展, 已广泛应用的SCR脱硝技术存在运行成本高、催化剂失效等问题, 当下研究热点是开发低温、环境友好的SCR新型催化剂。生物法能有效去除NO, 但NO气液传质效率低成为限制该方法发展的重要因素。化学-生物还原联合法可用络合吸收剂提高NO传质效率, 同时用微生物还原NO和络合吸收剂。但该方法存在络合剂易失效、络合剂生物还原效率低等问题, 采用电极生物膜以及海绵铁等强化手段可有效应对该问题。化学-生物还原联合法同时去除NO、Hg和PAHs以及Fe(II)EDTA与NO之间的生物、化学氧化还原机理是未来值得进一步研究的方向。

参考文献 [References]

- 刘晖. Fe²⁺-EDTA络合吸收一氧化氮的性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019. [Liu H, Study on the properties of complex absorption of nitric oxide by Fe²⁺-EDTA [D]. Nanchang: Nanchang University, 2019]
- Boningari T, Smirniotis PG. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement [J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2016, **13** (SI): 133-141
- An JT, Jiang YZ, Zhang ZJ, Ma XX, Wang TC, Shang KF, Li J. Oxidation characteristics of mixed NO and Hg⁰ in coal-fired flue gas using active species injection generated by surface discharge plasma [J]. *Chem Eng J*, 2016, **288**: 298-304
- Jin QJ, Shen Y, Ma L, Pan YC, Zhu SM, Zhang J, Zhou W, Wei XF, Li XJ. Novel TiO₂ catalyst carriers with high thermostability for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Catal Today*, 2019, **327** (SI): 279-287
- Wang XJ, Xu XC, Zou Y, Yang FL, Zhang Y. Nitric oxide removal from flue gas with ammonium using AnammoxDeNO_x process and its application in municipal sewage treatment [J]. *Bioresour Technol*, 2018, **265**: 170-179
- Wang XJ, Xu XC, Liu ST, Zhang Y, Zhao CQ, Yang FL. Combination of complex adsorption and Anammox for nitric oxide removal [J]. *J Hazard Mater*, 2016, **312**: 175-183
- 张新雨. 中空纤维膜生物反应器反硝化去除一氧化氮[D]. 大连: 大连理工大学, 2013 [Zhang YX. Removal of nitric oxide via denitrification in a hollow-fiber membrane bioreactor [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013]
- de Moraes MG, Costa JAV. Bioprocesses for removal of carbon dioxide and nitrogen oxide by microalgae for the utilization of gas generated during coal burning [J]. *Quim Nova*, 2008, **31** (5): 1038-1042
- 丁爽. 厌氧氨氧化烟气脱硝工艺的探讨[J]. 化工进展, 2017, **36** (11): 4250-4256 [Ding S. Discussions on biological flue gas denitrification using anaerobic ammonia oxidation (Anammox) process [J]. *Chem Eng Prog*, 2017, **36** (11): 4250-4256]
- Zhang SH, Chen H, Xia YF, Liu N, Lu BH, Li W. Current advances of integrated processes combining chemical absorption and biological reduction for NO_x removal from flue gas [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2014, **98** (20): 8497-8512
- Damma D, Ettireddy PR, Reddy BM, Smirniotis PG. A review of low temperature NH₃-SCR for removal of NO_x [J]. *Catalysis*, 2019, **9** (4): 1-35
- 顾卫荣, 周明吉, 马薇. 燃煤烟气脱硝技术的研究进展[J]. 化工进展, 2012, **31** (9): 2084-2092 [Gu WR, Zhou MJ, Ma W. Technology status and analysis on coal-fired flue gas denitrification [J]. *Chem Eng Prog*, 2012, **31** (9): 2084-2092]
- 张道军, 马子然, 孙琦, 徐文强, 李永龙, 竹涛, 王宝冬. 选择催化还原(SCR)反应机理研究进展[J]. 化工进展, 2019, **38** (4): 1611-1623 [Zhang DJ, Ma ZR, Sun Q, Xu WQ, Li YL, Zhu T, Wang BD. Progress in the mechanism of selective catalytic reduction (SCR) reaction [J]. *Chem Eng Prog*, 2019, **38** (4): 1611-1623]
- Xiong SC, Chen JJ, Huang N, Yan T, Peng Y, Li JH. The poisoning mechanism of gaseous HCl on low-temperature SCR catalysts: MnO_x-CeO₂ as an example [J]. *Appl Catal B, Environ*, 2020, **267**: 1-11
- Tang CJ, Zhang HL, Dong L. Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6** (5): 1248-1264
- Husnain N, Wang EL, Li K, Anwar MT, Mehmood A, Gul M, Li DL, Mao JD. Iron oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Rev Chem Eng*, 2019, **35** (2): 239-264
- Xu JQ, Qin YH, Wang HL, Guo F, Xie JQ. Recent advances in copper-based zeolite catalysts with low-temperature activity for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons [J].

- New J Chem*, 2020, **44** (3): 817-831
- 18 Soler-Jofra A, Pérez J, Loosdrecht M. Hydroxylamine and the nitrogen cycle: a review [J]. *Water Res*, 2020, **190** (116723): 1-15
- 19 Kuypers MMM, Marchant HK, Kartal B. The microbial nitrogen-cycling network [J]. *Nat Rev Microbiol*, 2018, **16** (5): 263-276
- 20 Jin YM, Veiga MC, Kennes C. Bioprocesses for the removal of nitrogen oxides from polluted air [J]. *J Chem Technol Biot*, 2005, **80** (5): 483-494
- 21 Wei ZS, Wang JB, Huang ZS, Xiao XL, Tang MR, Li BL, Zhang X. Removal of nitric oxide from biomass combustion by thermophilic nitrification-aerobic denitrification combined with catalysis in membrane biofilm reactor [J]. *Biomass Bioenergy*, 2019, **126**: 34-40
- 22 魏彩莹, 张静, 任露露, 彭淑婵, 卢培利, 张代钧. 厌氧氨氧化活性抑制、恢复与强化及工艺应用研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2018, **24** (3): 671-680 [Wei CY, Zhang J, Ren LL, Peng SC, Lu PL, Zhang DJ. Recent advances in activity inhibition, recovery and enhancement, and application of the anaerobic ammonium oxidation process [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2018, **24** (3): 671-680]
- 23 安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志. 不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能[J]. 环境科学, 2018, **39** (6): 2770-2777 [An FJ, Peng YZ, Dong ZL, Shao ZW, Zhao ZC, Huang JM, Chen YZ. Performance of the removal of nitrogen during anaerobic ammonia oxidation using different operational strategies [J]. *Environ Sci*, 2018, **39** (6): 2770-2777]
- 24 Qie FX, Zhu JY, Rong JF, Zong BN. Biological removal of nitrogen oxides by microalgae, a promising strategy from nitrogen oxides to protein production [J]. *Bioresour Technol*, 2019, **292** (122037): 1-10
- 25 Yen HW, Ho SH, Chen CY, Chang JS. CO₂, NO_x and SO_x removal from flue gas via microalgae cultivation: a critical review [J]. *Biotechnol J*, 2015, **10** (6): 829-839
- 26 Zhao JK, Zhang CY, Li MF, Li SJ, Li W, Zhang SH. Two-stage chemical absorption-biological reduction system for NO removal: model development and footprint estimation [J]. *Energy Fuel*, 2017, **31** (8): 8454-8461
- 27 王晓静. 厌氧氨氧化工艺脱除烟气中一氧化氮的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019 [Wang XJ. Study of nitric oxide removal in flue gas via Anammox process [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019]
- 28 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]. 浙江: 浙江大学, 2010 [Zhang SH. Mechanism and process analysis of NO_x removal from simulated flue gas by chemical absorption-biological reduction integrated system [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2010]
- 29 Chen J, Gu SY, Zheng J, Chen JM. Simultaneous removal of SO₂ and NO in a rotating drum biofilter coupled with complexing absorption by Fe(II)EDTA [J]. *Biochem Eng J*, 2016, **114**: 90-96
- 30 张春燕, 赵景开, 郭天蛟, 孙铖, 李素静, 李伟. 络合吸收-生物还原烟气脱硝系统的研究进展[J]. 高校化学工程学报, 2018, **32** (6): 1235-1244 [Zhang CY, Zhao JK, Guo TJ, Sun C, Li SJ, Li W. Chemical absorption-biological reduction processes for NO_x reduction: a review [J]. *J Chem Eng Chin Univ*, 2018, **32** (6): 1235-1244]
- 31 Xia YF, Shi Y, Zhou Y, Liu N, Li W, Li SL. A new approach for NO_x removal from flue gas using a biofilm electrode reactor coupled with chemical absorption [J]. *Energy Fuel*, 2014, **28** (5): 3332-3338
- 32 Lin TM, Zhou ZM, Liu YX, Wang XY, Jing GH. Evaluation of Fe(III)EDTA and Fe(II)EDTA-NO reduction in a NO_x scrubber solution by magnetic Fe₃O₄-chitosan microspheres immobilized microorganisms [J]. *Biotechnol Bioproc E*, 2014, **19** (1): 175-182
- 33 Li W, Zhang L, Liu N, Shi Y, Xia YF, Zhao JK, Li MF. Evaluation of NO removal from flue gas by a chemical Absorption-biological reduction integrated system: complexed NO conversion pathways and nitrogen equilibrium analysis [J]. *Energy Fuel*, 2014, **28** (7): 4725-4730
- 34 夏银锋. 络合吸收-电极生物膜反应器集成系统处理烟气中NO_x的过程强化与调控机制[D]. 浙江: 浙江大学, 2016 [Xia YF. Process intensification and regulation mechanism of NO_x removal from flue gas in a chemical absorption- biofilm electrode reactor integrated system [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2016]
- 35 Li W, Xia YF, Zhao JK, Liu N, Li SJ, Zhang SH. Generation, utilization, and transformation of cathode electrons for bioreduction of Fe(III)EDTA in a biofilm electrode reactor related to NO_x removal from flue gas [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, **49** (7):4530-4535
- 36 Liu Q, Yu KY, Yi P, Cao WM, Chen XP, Zhang XL. Regeneration of Fe^{II}/Fe^{III} complex from NO chelating absorption by microbial fuel cell [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2019, **26**: 19540-19548
- 37 魏小涵, 毕学军, 尹志轩, 周小琳, 徐晨璐, 葛文杰. 温度和DO对MBBR系统硝化和反硝化的影响[J]. 中国环境科学, 2019, **39** (2): 612-618 [Wei XH, Bi XJ, Yin ZX, Zhou XL, Xu CL, Ge WJ. Effects of temperature and dissolved oxygen on nitrification and denitrification in MBBR system [J]. *Chin Environ Sci*, 2019, **39** (2): 612-618]
- 38 He FQ, Zhu XY, Chen XC, Ding JH. Evaluation of Fe(II)EDTA-NO reduction by thiourea dioxide in NO removal with Fe(II)EDTA [J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2020, **15** (1): 1-9
- 39 Kartal B, Tan NCG, Van de Biezen E, Kampschreur MJ, Van Loosdrecht MCM, Jetten MSM. Effect of nitric oxide on Anammox bacteria [J]. *Appl Environ Microb*, 2010, **76** (18): 6304-6306
- 40 万新宇. Fe(II)EDTA络合吸收耦合厌氧氨氧化去除烟气中NO的工艺开发[D]. 重庆: 重庆大学, 2016 [Wan XY. The development of technology for the removal of NO in flue gas through Fe(II)EDTA absorption coupled with Anammox [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016]
- 41 熊华. 络合吸收结合厌氧氨氧化脱除NO的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012 [Xiong H. Study on removal of nitric oxide by Fe(II) EDTA chelate absorption combined with Anammox [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012]
- 42 Zhang DJ, Ren LL, Yao ZB, Wan XY, Lu PL, Zhang XT. Removal of nitrogen oxide based on Anammox through Fe(II)EDTA absorption [J]. *Energy Fuel*, 2017, **31** (7): 7247-7255
- 43 Mak CY, Lin JG, Chen WH, Ng CA, Bashir MJK. The short- and long-term inhibitory effects of Fe(II) on anaerobic ammonium oxidizing (Anammox) process [J]. *Water Sci Technol*, 2019, **79** (10):1860-1867
- 44 Ding J, Seow W, Zhou J, Zeng RJ, Gu J, Zhou Y. Effects of Fe(II) on Anammox community activity and physiologic response [J]. *Front Env Sci Eng*, 2021, **15** (71):1-11
- 45 Zhao JK, Xia YF, Li MF, Li SJ, Li W, Zhang SH. A biophysicochemical model for NO removal by the chemical absorption-biological reduction integrated process [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, **50** (16): 8705-8712
- 46 Zhang J, Ren LL, Zhang DJ, Li JN, Peng SC, Han XK, Ding AQ, Lu PL. Reduction of NO to N₂ in an autotrophic up-flow bioreactor with sponge iron bed based Fe(II)EDTA complexation [J]. *Fuel*, 2019, **254** (15631): 1-7

- 47 Zhang H, Ji QQ, Lai LD, Yao G, Lai B. Degradation of p-nitrophenol(PNP) in aqueous solution by mFe/Cu-air-PS system [J]. *Chin Chem Lett*, 2019, **30** (5): 1129-1132
- 48 Laskowski T, Sroka M, Olejnik A, Biernacki W, Nawrocki J. Cast iron filings-based model for observation of nitrate reduction in corroded system [J]. *Desalin Water Treat*, 2016, **57** (41): 19418-19430
- 49 Shi JL, Yi SN, He HL, Long C, Li AM. Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb^{2+} and NO_3^- [J]. *Chem Eng J*, 2013, **230**: 166-171
- 50 Ma LF, Tong ZQ, Zhang JF. Removal of NO_x from flue gas with iron filings reduction following complex absorption in ferrous chelates aqueous solutions [J]. *J Air Waste Manage*, 2004, **54** (12):1543-1549
- 51 Xu Y, Wang C, Hou J, Wang PF, You GX, Miao LZ, Lv B, Yang YY, Zhang F. Application of zero valent iron coupling with biological process for wastewater treatment: a review [J]. *Rev Environ Sci Bio*, 2017, **16** (4): 667-693
- 52 Hu Z, Wessels HJCT, van Alen T, Jetten MSM, Kartal B. Nitric oxide-dependent anaerobic ammonium oxidation [J]. *Nat Commun*, 2019, **10** (1): 1-7
- 53 Oshiki M, Ishii S, Yoshida K, Fujii N, Ishiguro M, Satoh H, Okabe S. Nitrate-dependent ferrous iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (Anammox) bacteria [J]. *Appl Environ Microb*, 2013, **79** (13): 4087-4093
- 54 van der Maas P, Harmsen L, Weelink S, Klapwijk B, Lens P. Denitrification in aqueous FeEDTA solutions [J]. *J Chem Technol Biot*, 2004, **79** (8): 835-841
- 55 Ibrahim M, Yusof N, Yusoff MZM, Hassan MA. Enrichment of anaerobic ammonium oxidation (Anammox) bacteria for short start-up of the Anammox process: a review [J]. *Desalin Water Treat*, 2016, **57** (30): 13958-13978
- 56 宋成康, 王亚宜, 韩海成, 陈杰, 王晓东, 常青龙. 温度降低对厌氧氨氧化脱氮效能及污泥胞外聚合物的影响[J]. *中国环境科学*, 2016, **36** (7): 2006-2013 [Song CK, Wang YY, Han HC, Chen J, Wang XD, Chang QL. Effect of decreasing temperature on the performance and extracellular polymer substance of anaerobic ammonia oxidation sludge [J]. *Chin Environ Sci*, 2016, **36** (7): 2006-2013]
- 57 Carvajal-Arroyo JM, Sun W, Sierra-Alvarez R, Field JA. Inhibition of anaerobic ammonium oxidizing (Anammox) enrichment cultures by substrates, metabolites and common wastewater constituents [J]. *Chemosphere*, 2013, **91** (1): 22-27
- 58 周晨, 潘玉婷, 刘敏, 陈滢. 反硝化过程中氧化亚氮释放机理研究进展[J]. *化工进展*, 2017, **36** (8): 3074-3084 [Zhou C, Pan YT, Liu M, Chen Y. Advance of mechanism on N_2O emissions from biological denitrification [J]. *Chem Eng Prog*, 2017, **36** (8): 3074-3084]
- 59 Liu H, Chang L, Liu WJ, Xiong Z, Zhao YC, Zhang JY. Advances in mercury removal from coal-fired flue gas by mineral adsorbents [J]. *Chem Eng J*, 2020, **379**: 1-24
- 60 Huang ZS, Wei ZS, Xiao XL, Tang MR, Li BL, Zhang X. Nitrification/denitrification shaped the mercury-oxidizing microbial community for simultaneous Hg-0 and NO removal [J]. *Bioresour Technol*, 2019, **274**: 18-24
- 61 Wei ZS, Yu S, Huang ZS, Xiao XL, Tang MR, Li BL, Zhang X. Simultaneous removal of elemental mercury and NO by mercury induced thermophilic community in membrane biofilm reactor [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2019, **176**: 170-177
- 62 Wang RW, Liu GJ, Sun RY, Yousaf B, Wang JZ, Liu RQ, Zhang H. Emission characteristics for gaseous- and size-segregated particulate PAHs in coal combustion flue gas from circulating fluidized bed (CFB) boiler [J]. *Environ Pollut*, 2018, **238**: 581-589
- 63 Zhang DJ, Han XK, Zhou SB, Yuan SP, Lu PL, Peng SC. Nitric oxide-dependent biodegradation of phenanthrene and fluoranthene: The co-occurrence of anaerobic and intra-aerobic pathways[J]. *Sci Total Environ*, 2021, **760** (144032): 1-12
- 64 Chen DD, Yuan X, Zhao WQ, Luo XB, Li FB, Liu TX. Chemodenitrification by Fe(II) and nitrite: pH effect, mineralization and kinetic modeling [J]. *Chem Geol*, 2020, **541** (119586): 1-9
- 65 Tian T, Zhou K, Xuan L, Zhang JX, Li YS, Liu DF, Yu HQ. Exclusive microbially driven autotrophic iron-dependent denitrification in a reactor inoculated with activated sludge [J]. *Water Res*, 2020, **170** (115300): 1-12