

Primary Study on Simultaneous Desulfurization and Denitrification in Flue Gas by Using Double Biotrickling Filter Process

Xiaoyi BI^{1,2}, Peishi SUN^{*1,2}, Changliang YANG^{1,2}, Jie WANG^{1,2}, Ping ZOU¹,
Haiyu WANG¹, Futang DENG^{1,2}

¹ Institute of Engineering and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

² Engineering Research Centre of Biological Treatment on Environmental Pollution, Yunnan University, Kunming 650091, China

Email: sunps2003@163.com, bixiaoyi@126.com

Abstract: The primary study on simultaneous desulfurization and denitrification in flue gas by using double biotrickling filter process was performed in this article. The results showed that SO₂ and NO_x in the simulative flue gas could be reduced 90%~99% in the double biotrickling filter process. The ratio of SO₄²⁻ to NO₃⁻ was 3:1 in the byproducts of the desulfurization biotrickling filter. There was only NO₃⁻ in the byproducts of the denitrification biotrickling filter. The conclusions provided the technical support and feasibility for reusing the SO₄²⁻ and NO₃⁻ in the byproducts of the simultaneous desulfurization and denitrification process.

Key words: double biotrickling filter; simultaneous desulfurization and denitrification; primary test study

双塔串联式生物塔组合装置烟气同时脱硫脱氮初探

毕晓伊^{1,2}, 孙珮石^{*1,2}, 杨常亮^{1,2}, 王洁^{1,2}, 邹平¹, 王海玉¹, 邓辅唐^{1,2}

¹ 云南大学工程技术研究院, 昆明, 中国, 650091

² 云南省高校环境污染生物处理技术工程研究中心, 昆明, 中国, 650091

Email: sunps2003@163.com, bixiaoyi@126.com

摘要: 对双塔串联式生物塔组合装置烟气同时脱硫脱氮新型工艺技术进行了初步探索, 实验结果表明, 该组合装置系统对实验气体中 SO₂ 和 NO_x 的净化效率均可分别达到 90%~99%, 脱硫塔副产物中硫酸根与硝酸根的浓度比约为 3:1, 脱氮塔副产物中则只有硝酸根存在。这一结果为实现“从烟气净化阶段即尽可能将硫酸及硝酸产物分离以便于分别综合利用”的技术思想, 提供了很好的初步实验结果支撑和可行性。

关键词: 双塔串联式生物塔组合装置, 烟气同时脱硫脱氮, 实验初探

1 引言

自 20 世纪 80 年代以来, 探求技术上先进、经济上合理的新型烟气同时脱硫脱氮技术一直是环保领域的新技术前沿研究热点之一^[1-3]。生物法废气净化技术作为一项废气处理新技术, 以其经济、有效、污染物处理彻底、适合于处理低浓度工业废气等特点, 越来越受到人们的广泛重视^[3]。该技术方法的研究与应用实践表明, 其在解决几乎没有回收利用价值、净化处理难度大且费用高、同时对人体健康与生态环境的危害又不容忽视的

低浓度工业废气的净

化处理难题方面(在国内外都是环保方面的难题之一), 具有特殊的功效^[4]。

本研究前期形成的液相催化氧化-微生物组合法同时脱除烟气中二氧化硫和氮氧化物的技术方法^[3], 虽然在净化性能、投资成本、运行费用、可操作性、副产品等方面均具有明显优势, 但由于该技术方法是采用一个使用催化氧化循环喷淋液的生物膜填料塔系统, 即单塔净化系统, 其副产品是硫酸和硝酸的混合液, 而且由于系统是在 pH 酸性条件下操作, NO_x 的净化效率也不够高。尽管这一副产的硫酸和硝酸混合液可以通过添加氨等物质被用于加工制作化肥, 但如果将其中的硫酸和

资助信息: 国家“863”计划资助项目(2007AA06Z312, 2002AA649050), 国家自然科学基金(50478116);

*通讯作者 sunps2003@163.com

硝酸分离出来, 则其综合利用途径就会受到很大限制。由于按现阶段分离技术水平, 要经济有效地将这一副产物中的硫酸和硝酸分离是十分困难的, 因此就需要在保证对烟气中 SO_2 和 NO_x 的高净化效率的前提下, 从便于副产物综合利用角度出发, 对该技术方法进行改进。本研究就是针对这一技术需求, 对双塔串联式生物塔烟气同时脱硫脱氮新型工艺技术进行了初步探索研究。

2 技术思路

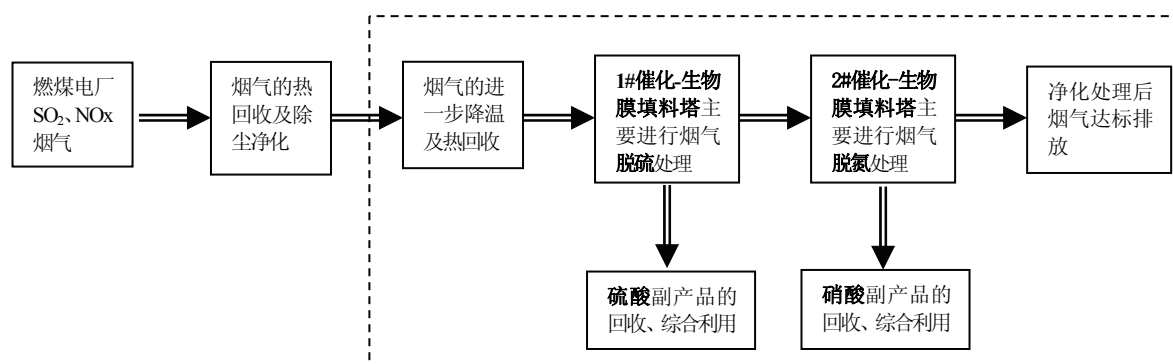


Fig. 1 Flow chart of simultaneous desulfurization and denitrification in the flue gas of coal-fired power plants by using double biotrickling filter process

图 1 双塔串联式生物塔烟气同时脱硫脱氮技术处理燃煤电厂烟气工艺流程示意图

本研究采用的是前面一个使用催化氧化剂循环喷淋液的生物膜填料塔系统和后面一个使用 pH 缓冲剂循环喷淋液的生物膜填料塔系统的双塔串联式烟气净化处理组合装置。通过筛选及培养驯化获得在液相催化氧化及 pH 酸性环境条件下具有同时脱除烟气中 SO_2 和 NO_x 性能的脱硫菌和脱氮菌复合菌群, 并用这此复合菌群挂膜制作前面主要脱除 SO_2 的生物膜填料塔。后面主要脱除 NO_x 的生物膜填料塔, 则采用通过筛选及培养驯化获得在 pH 中性环境条件下具有脱除烟气中 NO_x 性能的脱氮菌复合菌群挂膜制作。双塔串联运行即可实现前塔主要脱硫、后塔主要脱氮, 从而达到在一套组合装置中对烟气同时脱除 SO_2 和 NO_x 并副产可利用硫酸及硝酸的目的。

3 实验装置与条件

本研究的实验装置采用两个串联的填料塔($\phi 90 \times 1500\text{mm}$), 单塔塔内分两段($500\text{mm} \times 2$)装填直径为 2.5cm 的类球形陶粒, 填料体积 6.36 L 。实验模拟烟气配气用小气泵将分别由化学滴定法产生的 SO_2 和 NO_x

基于本研究前期形成的催化氧化-生物法烟气

同时脱硫脱氮技术所涉及的脱硫菌和脱氮菌分别适宜在酸性和中性环境中生长繁殖的特性, 以及从烟气净化阶段即尽可能将硫酸及硝酸产物分离以便于后续分别回收硫酸及硝酸产品并加以综合利用的技术考虑, 本研究经实验、研究, 初步形成了双塔串联式生物塔烟气同时脱硫脱氮新型工艺技术, 即前塔主要脱硫后塔主要脱氮的组合式烟气处理技术工艺流程, 其工艺流程如图 1 所示。

气体吹入混合瓶与主气流混合均匀, 然后将模拟烟气送入填料塔中。实验操作均在室温下进行, 气体流量为 $0.1 \sim 0.4\text{ m}^3/\text{h}$, 烟气中 SO_2 和 NO_x 浓度分别为 $500 \sim 5000\text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $300 \sim 3000\text{ mg}/\text{m}^3$ 。喷淋液自上而下在填料塔内循环。经采用含有专用微生物菌种^[3,4]的液体对两个填料塔进行循环挂膜后, 即可制作成实验用生物膜填料塔。实验装置如图 2 所示。

采用本研究的双塔串联组合装置对烟气进行同时脱除 SO_2 和 NO_x 净化处理时, 含 SO_2 和 NO_x 的烟气先被通入前面的 1#生物膜填料塔系统主要脱除 SO_2 并附带脱除一部分 NO_x , 之后再进入后面的 2#生物膜填料塔系统主要脱除剩余的 NO_x 。相关实验结果显示, 1#脱硫塔系统能脱除通入烟气中的几乎全部 SO_2 和一部分 NO_x , 后续的 2#脱氮塔系统则能将剩余的绝大部分 NO_x 净化去除, 从而达到在一套双塔组合装置中对烟气进行同时脱除 SO_2 和 NO_x 的目的。对于两个塔循环液中的副产品, 前面 1#脱硫塔系统的副产物主要以硫酸为主并附带少量硝酸, 后面 2#脱氮塔系统的副产物则主要是硝酸。

本研究专用金属离子组合催化剂是采用含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 四种金属离子硫酸盐配制的催化剂，添加到循环喷淋液中使用，循环喷淋液中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 四种金属离子的重量百分比浓度分别

为 0.5%、0.2%、0.5%、1.0%。本研究使用的 pH 缓冲剂是采用化学试剂碳酸氢钠 (NaHCO_3) 配制的含 NaHCO_3 10% 的缓冲剂溶液。

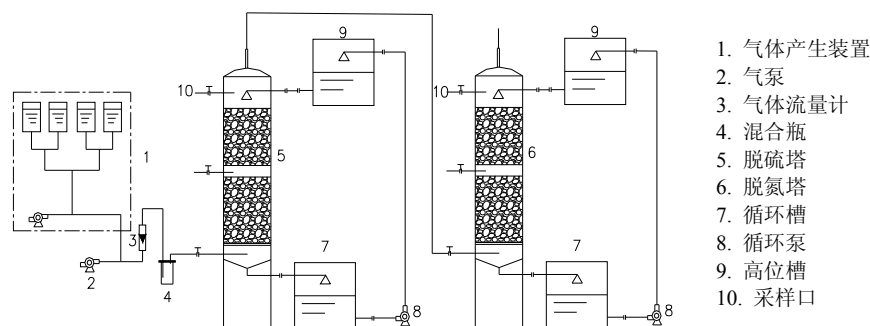


Fig. 2 Flow chart of simultaneous desulfurization and denitrification by using experimental double biotrickling filter process

图 2 双塔串联式生物塔烟气同时脱硫脱氮技术实验装置流程示意图

采用英国产烟气分析仪 KM900 对 SO_2 和 NO_x 进出口气体浓度进行测定（一般情况下，实验模拟烟气中 NO_x 主要由 NO 构成，约占 90% 以上）；液相中 SO_2 的量采用碘量滴定法测定，液相中 NO_2^- 和 NO_3^- 浓度分别采用分光光度法测定。

4 实验结果与讨论

4.1 烟气同时脱硫脱氮的效果考察

对上述双塔串联式生物塔实验装置的处理效果实验考察结果如图 3 和图 4 所示。相关实验条件为：

1#脱硫塔：从实验挂膜第 1 天～第 14 天，进口气体浓度 SO_2 1500～1650 mg/m^3 、 NO_x 700～900 mg/m^3 ，实验第 14 天及之后，为加快塔内生物膜生长，将进口气体浓度调整为 SO_2 3000～3500 mg/m^3 、 NO_x 2000～2300 mg/m^3 。实验期间，其气体流量为 0.1 m^3/h ，循环液流量为 10～15 L/h、温度为 24～27℃、循环液 pH 为 0.5。

2#脱氮塔：从实验挂膜第 1 天～第 14 天，来自 1#脱硫塔的进口气体浓度 NO_x 350～650 mg/m^3 ，实验第 14 天及之后，进口气体浓度改变为 NO_x 1100～1450 mg/m^3 。气体中的 SO_2 在 1#脱硫塔内已被净化去除完毕，故基本没有 SO_2 进入 2#脱氮塔。实验期间，循环液流量为 9～12 L/h、温度为 24～27℃、循环液 pH 为 7.0～7.2（用缓冲液 10% NaHCO_3 溶液调节）。

由于 SO_2 和 NO_x 气体的不断通入，实验过程中两个生物塔内循环液的 pH 每天都会有所降低。为保证 2#脱

氮塔内 pH 保持在脱氮菌的最佳生长范围，故每天一次使用缓冲液（10% NaHCO_3 溶液）来调节其循环液的 pH。1#脱硫塔循环液的 pH 没有经过调节，始终保持低 pH 水平实验运行。

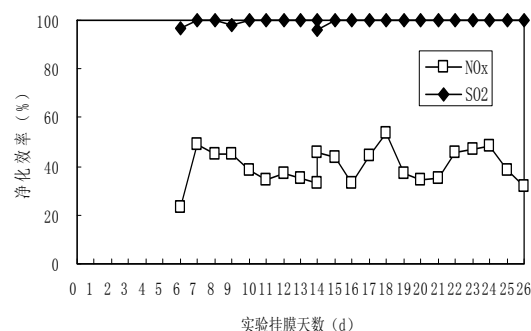


Fig. 3 Removal efficiency of SO_2 and NO_x in the 1# desulfurization biotrickling filter

图 3 1#脱硫塔的 SO_2 和 NO_x 净化效率实验考察结果

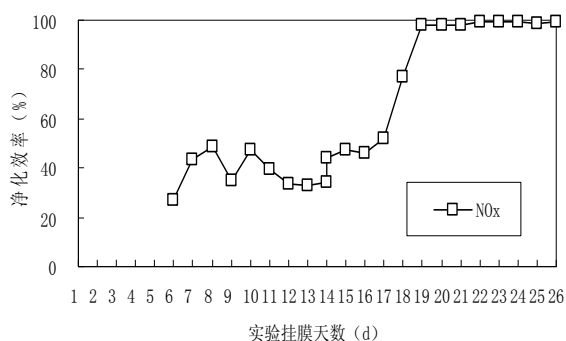


Fig. 4 Removal efficiency of NO_x in the 2# denitrification biotrickling filter

图 4 2#脱氮塔的 NO_x 净化效率实验考察结果

综合两个塔的处理效果来看, 1#脱硫塔能脱除通入气体中的几乎全部 SO₂ 和约 40%的 NO_x, 后续的 2#脱氮塔则能将剩余的绝大部分 NO_x 净化去除, 从而达到在一套组合装置中对烟气同时脱硫脱氮的目的。

对两个生物塔循环液的成分分析结果为: 1#脱硫塔循环液中 SO₄²⁻ 浓度为 30.16g/L、NO₃⁻ 浓度为 11.53g/L, 2#脱氮塔循环液中 SO₄²⁻ 浓度为 0.0g/L、NO₃⁻ 浓度为 2.10g/L。这一结果为本研究“从烟气净化阶段即尽可能将硫酸及硝酸产物分离以便于后续分别回收硫酸及硝酸产品并加以综合利用”的技术思想, 给予了很好的实验结果支撑。

4.2 两个串联生物塔对气相中氧的耗用情况考察

在实验期间还考察了两个生物塔对气相中氧的耗用情况, 结果如图 5 所示。

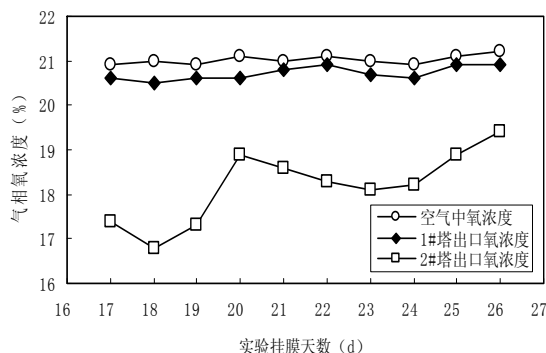


Fig.5 Oxygen consuming content in 1# and 2# biotrickling filters

图 5 两个生物塔对气相氧的耗用情况实验考察结果

图 5 表明, 混合气体在通过两个生物塔净化处理时, 其间对气相中氧的耗用程度有所不同。2#脱氮塔对气相中氧的耗用量明显大于 1#脱硫塔的氧耗用量。这说明两个生物塔中的脱硫脱氮处理过程, 均属于需要消耗气相中的氧来氧化降解烟气中的 SO₂ 和 NO_x 的

References (参考文献)

- [1] WANG Aijie, DU Dazhong, REN Nanqi, et al. Tentative study on a new way of simultaneous desulfurization and denitrification [J]. Chinese J Chem Eng, 2005, 13(3): 422-425.
- [2] ZHANG Hu; TONG Hui-ling; CHEN Chang-he. Mechanism of Simultaneous Desulfurization and Denitrification for Flue Gas [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(7): 103-105(Ch).

生物氧化反应过程, 而且, 好氧脱氮菌的耗氧量要远多于好氧脱硫菌的耗氧量。因此, 在实际操作中为保证对烟气的处理效果, 还应注意考察处理对象烟气中氧浓度的变化。

4.3 两个串联生物塔中的微生物组成考察

本研究采用专有废气净化专用菌种气相筛选培育装置及技术^[5], 通过筛选及培养驯化获得在液相催化氧化及 pH 酸性环境条件下具有同时脱除烟气中 SO₂ 和 NO_x 性能的脱硫菌和脱氮菌复合菌群 (包含有氧化硫杆菌 *Acidithiobacillus thiooxidans*, 链二孢属极端嗜酸真菌 *Bispora* sp., 少动鞘氨醇单胞菌 *Sphingomonas paucimobilis*, 食酸戴尔福特菌 *Delftia acidovorans* 等), 并用这些复合菌群挂膜制作位于串联前端的主要脱除 SO₂ 的生物膜填料塔; 对于后面主要脱除 NO_x 的生物膜填料塔, 同样采用相同的菌种筛选培育装置及技术, 通过筛选及培养驯化获得在 pH 中性环境条件下具有脱除烟气中 NO_x 性能的脱氮菌复合菌群 (包含有硝化杆菌科细菌 *Nitrobacter*, 丛丝孢酵母 *Trichosporon pullulans* 等) 挂膜制作。实验结果表明, 分别选育的微生物复合菌群均在各自的生物塔中发挥了预期的作用。

下一步对塔内微生物的研究目标将是, 采取措施进一步强化脱硫塔中微生物复合菌群的脱硫性能, 同时还要降低其脱氮性能, 预期达到“从烟气净化阶段即尽可能将硫酸及硝酸产物分离以便于后续分别回收硫酸及硝酸产品并加以综合利用”的目的。

5 结论

本研究对双塔串联式生物塔烟气同时脱硫脱氮新型工艺技术的初步探索研究实验结果表明, 该组合装置系统对实验气体中 SO₂ 和 NO_x 的净化效率均可分别达到 90%~99%, 对 SO₂ 和 NO_x 的净化效率均比采用原有单一生物膜填料塔系统净化技术时有明显提高, 副产品综合利用方便而且利用途径也可拓展。该项新型工艺技术将在工业低浓度 SO₂ 和 NO_x 废气污染控制方面具有广阔的应用前景。

张虎, 佟会玲, 陈昌和. 燃煤烟气同时脱硫脱硝机理概述 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(7): 103-105.

- [3] WANG Hengying, SUN Peishi, WANG Jie, et al. Study On Purifying SO₂ and NO_x Simultaneously From Flue Gas By Liquid Catalyzed Oxidation-microbiological method [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(7): 98-102(Ch). 王恒颖, 孙珮石, 王洁, 等. 液相催化-生物法同时脱除烟气中 SO₂ 和 NO_x [J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(7): 98-102.

- [4] Sun Peishi, Wang Jie, Wu Xianhua, et al. Study on Bio-Purifying Several Gaseous Pollutants [J]. Engineering Science, 2007, 9, (1) :73-77(Ch).
孙珮石, 王洁, 吴献花, 等. 生物法净化几种气态污染物的研究 [J],中国工程科学, 2007, 9, (1) :73-77.
- [5] Sun Peishi, Yang Xianwan, Huang Ruohua. Study on Basic Technology and Application of Biological Treatment Technology on low Concentration Organic Waste Gas[M].Kunming:Yunnan Science and Technology Press, 2004: 119-122(Ch).
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及应用研究[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2004: 119-122.