

Study on the Kinetic Process Mechanism of Purifying SO₂ and NO_x Simultaneously from Flue Gas by Liquid Catalyzed Oxidation-Microbiological Method

Hengying Wang^{1,2}, Peishi Sun^{*1,3}, Changliang Yang^{1,3}, Jie Wang^{1,3},
Ping Zou¹, Xiaoyi Bi¹, Yuan Zong^{1,2}

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

²College of Life Sciences, Yunnan University, Kunming, China

³Engineering Research Centre of Biological Treatment Technology on Environmental Pollution, Yunnan Universities, Kunming, China

Email: sunps2003@163.com, wang_hengying@163.com

Abstract: A study on the kinetic process mechanism of the SO₂ and NO_x removal simultaneously from flue gas by liquid catalyzed oxidation-microbiological method, which could greatly improve the SO₂ and NO_x purification capability of bio-trickling filter, was studied in this article. Chemical catalyzed oxidation process and biological oxidation process were mainly included in the experimental systems of biotrickling filter which performed desulfuration and denitrification purification process. The findings of kinetic process suggested that the biochemical degradation reactions of SO₂ and NO_x in biofilm were both first-order reactions. The biochemical reactions of SO₂ and NO were both the fast-rate reactions. To promote the purification process rate could by accelerating the mass-transfer rate of SO₂ and NO_x from main stream of gas flow to the surface of moist microorganism membrane.

Key words: liquid catalyzed oxidation-microbiological method; flue gas desulfuration and denitrification simultaneously; bio-trickling filter; kinetic process mechanism

液相催化氧化-生物法同时净化 SO₂ 和 NO_x 动力学过程机理研究

王恒颖^{1,2}, 孙珮石^{*1,3}, 杨常亮^{1,3}, 王洁^{1,3}, 邹平¹, 毕晓伊¹, 宗园^{1,2}

¹云南大学工程技术研究院, 昆明, 中国, 650091

²云南大学生命科学学院, 昆明, 中国, 650091

³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, wang_hengying@163.com

摘要: 对生物膜填料塔系统采用液相催化-生物法同时净化烟气中 SO₂ 和 NO_x 的动力学过程机理进行了研究, 结果表明, 在循环液中添加金属离子催化剂可以显著地提高生物膜填料塔同时净化烟气中 SO₂、NO_x 的能力, 生物膜填料塔实验系统的净化过程机理主要由化学催化氧化和生物氧化两个作用过程组成, 生物膜内 SO₂、NO 的生化降解反应为一级反应, 且 SO₂、NO 在生物膜上的生化降解反应均为快速生化反应, 强化这一净化过程需要通过提高 SO₂ 和 NO_x 从气流主体向润湿的生物膜表面的扩散传质过程速率来实现。

关键词: 液相催化氧化-生物法; 烟气同时脱硫脱氮; 生物膜填料塔; 动力学过程机理

研究探索技术上先进、经济上合理的烟气脱硫脱硝新型实用技术, 一直是环保领域的高新技术前沿研究热点之一^[1-3]。目前国内外在净化烟气中 SO₂ 或 NO_x

方面已有一些成功方法, 如现阶段作为主要工程手段的石灰/石膏烟气脱硫法和化学催化烟气脱硝法, 但在烟气的同时净化 SO₂ 和 NO_x 方面, 目前仍还没有比较成功的处理方法^[3,4]。本文结合“液相催化氧化-生物

本研究为国家“863”计划(2007AA06Z312, 2002AA649050)和国家自然科学基金(50478116)资助项目。

法同时脱除烟气中 SO_2 和 NO_x 的新型技术方法的项目研究^[5], 对生物膜填料塔系统采用液相催化-生物法同时净化烟气中 SO_2 和 NO_x 的动力学过程进行了实验及机理研究, 以期为该新技术的研发与不断完善提供一些技术基础支撑。

1 实验装置与条件

本研究实验装置流程如图 1 所示, 其中填料塔是塔径为 95mm 的小型玻璃生物膜填料塔, 塔内分两层装填直径约为 2.5cm 的类球形陶粒填料, 每层填料高 500mm, 中间间隔 100mm。采用含有经事先筛选获得的具有能同时生物降解 SO_2 和 NO_x 性能的菌种液^[5]挂膜制作该生物膜填料塔系统, 并在循环喷淋液中按最优配比量添加由前期研究获得的金属离子催化剂^[4,5]。

实验中, 由化学滴定法产生的 SO_2 和 NO_x (其中 NO 与 NO_2 的浓度比约为 93%:7%) 经与空气混合配气后, 由风机送入按气液逆流方式操作的生物膜填料塔进行净化处理。 SO_2 和 NO_x 混合气体从塔底进入, 在上升过程中与附着在固体填料表面的润湿的生物膜吸附接触, 其中的 SO_2 和 NO_x 分子被生物膜中的微生物菌捕获、好氧生物降解净化。净化后的气体从生物膜填料塔的塔顶排出。循环液从塔底流出后, 进入储槽并由循环水泵打到塔顶向下喷淋到生物膜填料上, 循环使用。

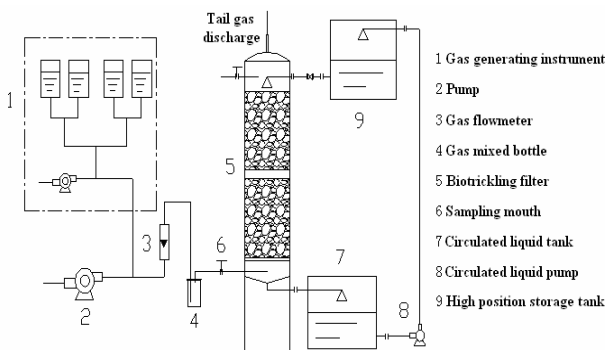


Figure 1. Diagram: experiment apparatus
图 1. 实验装置示意图

实验操作均在室温条件下进行, 生物膜填料塔操作气体流量为 $0.2\text{m}^3/\text{h}$, 气体中 SO_2 和 NO_x 浓度分别为 $100\sim 5000\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $100\sim 2200\text{mg}/\text{m}^3$, 循环喷淋液流量为 $18\sim 20\text{L}/\text{h}$, 循环液 pH 值 2.0。实验过程中定时在生物膜填料塔的气体 and 液体进口、出口处取样,

分别对气相、液相样品进行分析测定。气体中 SO_2 和 NO_x 浓度利用英国产烟气分析仪 KM940 进行测定, 液相中的 SO_2 浓度采用碘量法测定, 液相中 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 浓度分别采用酚二磺酸分光光度法和 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定。

2 实验结果及分析

本实验考察了改变进口气体浓度对生物膜填料塔 SO_2 和 NO_x 净化效率的影响, 结果分别如图 2~图 5 所示。

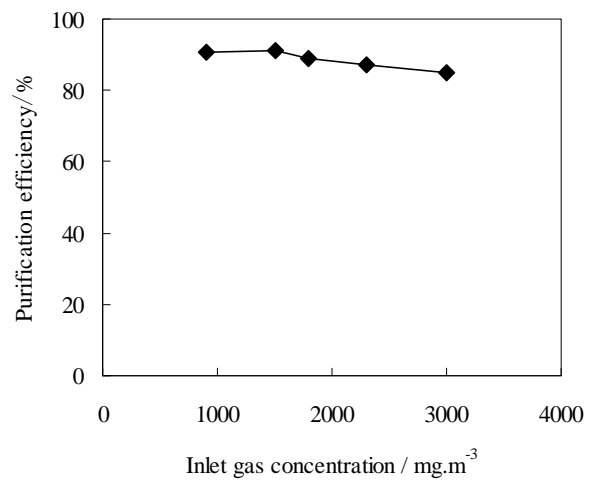


Figure 2. Curve by microbiological method: purification efficiency of SO_2

图 2. 生物法: SO_2 进口气体浓度对净化效率的影响

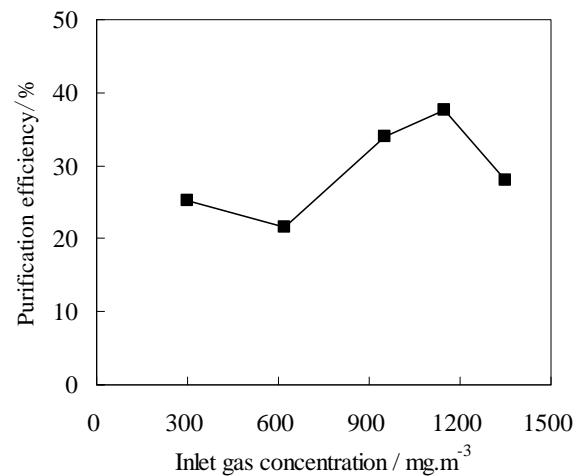


Figure 3. Curve by microbiological method: purification efficiency of NO_x

图 3. 生物法: NO_x 进口气体浓度对净化效率的影响

从图 2 看出，随着进口气体中 SO₂ 浓度的增加，生物法对 SO₂ 的净化效率呈缓慢下降的趋势，净化效率在 85%~91%；图 3 表明，当 NO_x 进口气体浓度从 300mg/m³ 增加到约 1200mg/m³ 时，NO_x 的净化效率由最低的 21.6% 增长到 37.7%，随后又下降至 28.5%，NO_x 的净化效率随进口气体浓度的增加总体趋势为上升。这一结果表明采用生物膜填料塔同时脱除烟气中的 SO₂ 和 NO_x 是可行的。

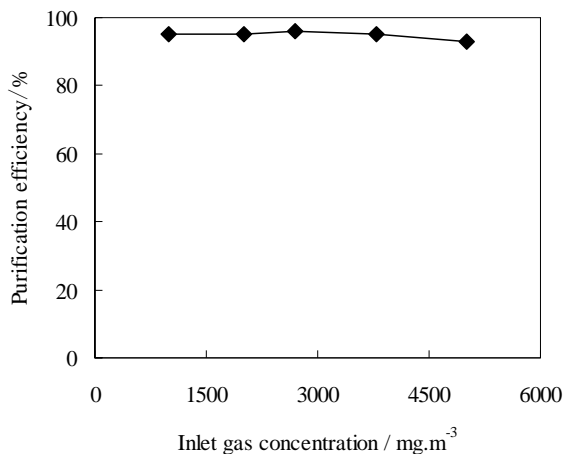


Figure 4. Curve by liquid catalyzed oxidation-microbiological method: purification efficiency of SO₂
 图 4. 液相催化氧化-生物法：SO₂ 的净化效率

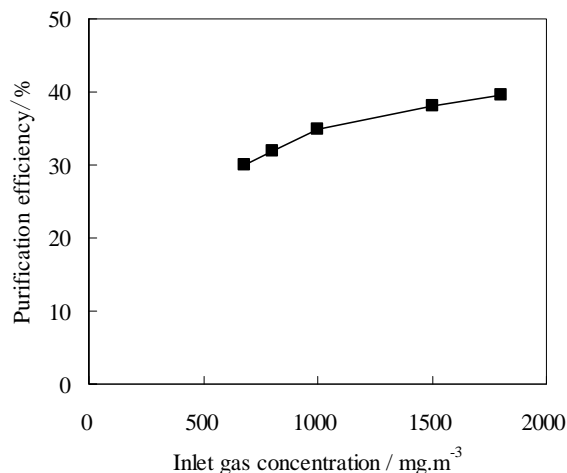


Figure 5. Curve by liquid catalyzed oxidation-microbiological method: purification efficiency of NO_x
 图 5. 液相催化氧化-生物法：NO_x 的净化效率

从图 4 看出，随着进口气体中 SO₂ 浓度的增加，液相催化氧化-生物法对 SO₂ 净化效率基本保持在

93%~96% 的高水平；图 5 表明，随着进口气体中 NO_x 浓度的增加，液相催化氧化-生物法对 NO_x 净化效率呈上升趋势，最大值达到 45.8%。将此结果与图 2 和图 3 的生物法实验净化效果对比可知，添加金属离子催化剂可以使生物膜填料塔对实验烟气中 SO₂ 和 NO_x 的净化效果有明显提高，且净化效率的稳定性比单纯生物法时的更好。

3 净化过程的动力学研究

3.1 基本净化过程机理分析

微生物法处理工业废气的过程分为污染物转移和降解两个步骤^[6]。污染物的转移，从狭义上讲是污染物从气相主体（污染气流）到达生物膜表面的过程。从广义上讲还应包含微生物利用污染物进行能量利用和合成体内细胞之间的所有传质过程。污染物转移基本上是物理过程，而降解是生物化学过程。

在生物膜填料塔净化系统中，液相催化氧化-生物法同时净化烟气中 SO₂、NO_x 的生化反应过程机理，主要由化学催化氧化和生物氧化两个作用过程组成。

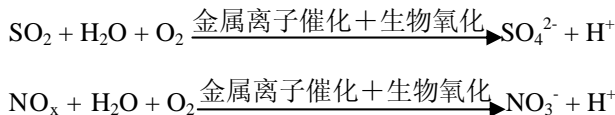
(1) 化学催化氧化作用过程：

实验模拟烟气中的一部分 SO₂、NO_x 在生物膜填料塔内经混合或溶解进入液相后，在有溶解 O₂ 存在及金属离子作用下，被直接或分步催化氧化生成 SO₄²⁻、NO₃⁻，并在循环液中存留累积。

(2) 生物氧化作用过程：

实验模拟烟气中的一部分 SO₂、NO_x 进入生物膜填料塔内在自下而上的移动过程中，被润湿的生物膜表面吸附，并进而被其中的硫细菌和脱氮菌捕获、吸收；之后在微生物的生物氧化作用下被转化生成 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 以及微生物生长繁殖的营养物质，其中的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 则存留于循环液中。

上述过程的主要反应式可简要表述如下：



经分析认为，SO₂、NO_x 的生物氧化净化过程实质上是利用微生物的生命活动将气体中的 SO₂、NO_x 转变成为相应的无机物及微生物细胞组成等的生物化学反应过程，而化学催化氧化作用则促进了上述生物化学反应过程的进程；当两种作用共存时，两者之间的相互交互作用会在其中发挥十分重要的增

强效应，见图 6。

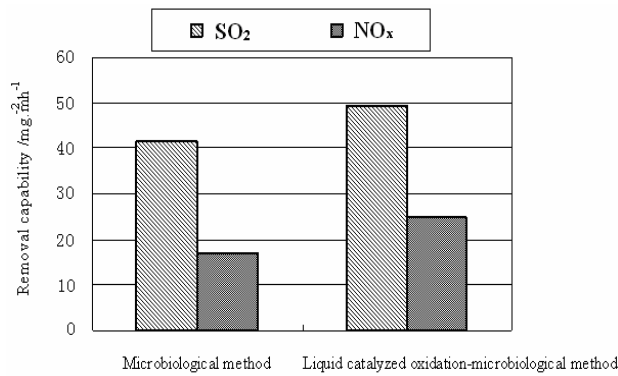


Figure 6. Comparison: removal capability of SO₂ and NO_x by microbiological method and liquid catalyzed oxidation-microbiological method
图 6. 净化处理 SO₂ 和 NO_x 能力的对比

3.2 净化过程的反应级数

本研究依据实验数据，考察了生物膜填料塔内生物膜表观生化反应速率 (Ra) 与目标污染物进口浓度的关系，并进而确定反应级数。相关结果如图 7、图 8 所示。

由图 7 和图 8 可知：在实验控制条件范围内，净化目标污染物 (SO₂、NO_x) 的表观生化反应速率随目标污染物进口浓度的增加而增大，两者之间呈直线关系，属于一级反应区^[6,9]，即此时生物膜内目标污染物的生化降解反应为一级反应，其关系式为： $Ra=k_{1a} \times C_g$ ，

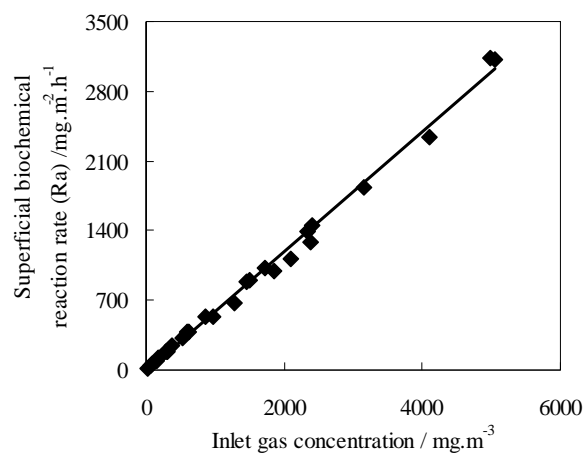


Figure 7. Correlation between inlet gas concentrations and superficial biochemical reaction rates for SO₂
图 7. 表观生化反应速率与 SO₂ 进口浓度的关系

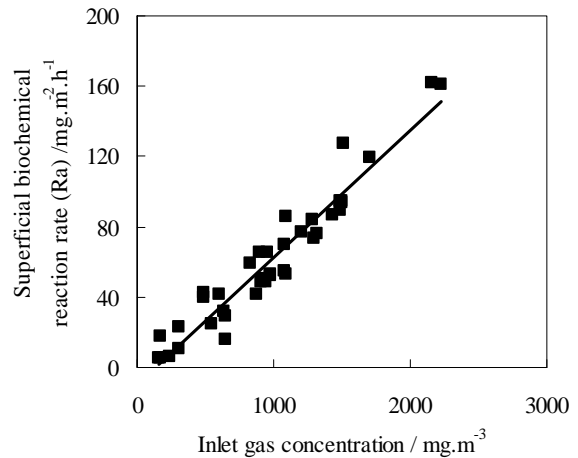


Figure 8. Correlation between inlet gas concentrations and superficial biochemical reaction rates for NO_x
图 8. 表观生化反应速率与 NO_x 进口浓度的关系

其中：Ra 为目标污染物表观生化反应速率，mg/(m²·h)；C_g 为目标污染物的气相质量浓度，mg/m³；k_{1a} 为目标污染物表观生化反应速率常数，m/h。

3.3 净化过程的反应类型

在化学吸收动力学^[7,9]中，常用无因次准数 M 来反映化学反应速率与传递速率在液膜中的相对大小，并进而判断生化反应的反应类型，其 M 的表达式为：

$$M = \frac{D \times K_1}{K_L^2} \quad (1)$$

式中：D —— 目标污染物在液相中的扩散系数 (m²/s)；

K₁ —— 一级反应速率常数 (s⁻¹)；

K_L —— 物理吸收的液膜传质系数 (m/s)。

当 M << 1 时，即：目标污染物在液膜中的反应量 << 通过液膜扩散的量，也就是说，液膜中目标污染物的反应能力远较它在液膜中的传递能力要小，此时反应可能不仅在液膜中进行，主要还是扩散到液相主体中进行。该反应属慢速生化反应。

当 M 在 1 左右时，目标污染物在液膜中反应量与扩散量相当，此时反应即在液膜中进行，又扩散到液相主体中进行。该反应属中速生化反应。

当 M >> 1 时，即目标污染物在液膜中反应量 >> 通过液膜扩散所传递的量，也就是说液膜中目标污染物的反应量远大于通过液膜的扩散量。生化反应瞬间完成，反应能力远远大于在液膜中的扩散能力，扩

散量在液膜内很快反应完毕。该反应为快速生化反应。

(1) SO₂ 气体生化降解速率的控制步骤分析

由实验结果数据求得塔中 SO₂ 生化降解的 $k_{1a}=0.6014\text{m/h}$, 再由实验数据求得 SO₂ 的一级表面反应速率常数 $K_1=3.007\times 10^{-2}\text{s}^{-1}$ ($K_1=k_{1a}\times a$, $a=0.05\text{h}/(\text{m}\cdot\text{s})$ 为填料的比表面积, 下同)。

20℃时, SO₂ 在液相(循环液)中的扩散系数可由经验公式来估算得 $D=1.5076\times 10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ ^[16,17]。根据经验公式^[17]和实验法测得 SO₂ 在生物膜填料塔中用循环液进行物理吸收时的液相传质分系数为 $K_{L\text{SO}_2}=5.53\times 10^{-7}\text{m/s}$, 再由公式(1)可求得 SO₂ 被吸收的无因次准数 $M_{\text{SO}_2}=130\gg 1$ 。

这一结果表明, SO₂ 在液膜中的反应量大于通过液膜的扩散量, 生化反应瞬间完成, 扩散量在液膜内很快反应完毕。因此, 对于实验浓度水平的 SO₂ 在生物膜上的生化降解反应为快速生化反应, 即生物膜中 SO₂ 的生化反应能力较其在液膜中的传递能力要大。此时, 生化反应主要在润湿的生物膜(液膜)表面及其中进行。

(2) NO_x 气体生化降解速率的控制步骤分析

由于烟气中 NO_x 的组成较为复杂, 本控制步骤仅以 NO 为例研究其无因次准数 M 值(NO_x 的主要成分为 NO)。由液相催化氧化-生物法实验结果数据求得此塔中 NO 生化降解的 $k_{1a}=0.0725\text{m/h}$, 再由实验数据求得 NO 的一级表面反应速率常数 $K_1=3.625\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ 。

20℃时, NO 在液相(循环液)中的扩散系数可由经验公式来估算得 $D=2.2147\times 10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ ^[16,17]。根据经验公式^[17]和实验法测得 NO 在生物膜填料塔中用循环液进行物理吸收时的液相传质分系数为 $K_{L\text{NO}}=7.16\times 10^{-7}\text{m/s}$ 。再由公式(1)可求得 $M_{\text{NO}}=15.66\gg 1$ 。

这一结果表明, 液膜中 NO 的反应量远大于通过液膜的扩散量, 生化反应瞬间完成, 扩散量在液膜内很快反应完毕。因此, 对于实验浓度水平的 NO 在生物膜上的生化降解反应为快速生化反应, 即生物膜中 NO 的生化反应能力较其在液膜中的传递能力要大。此时, 生化反应主要在润湿的生物膜(液膜)表面及其中进行。

以上分析结果表明, 液相催化氧化-生物法对于本实验模拟烟气中低浓度的 SO₂、NO_x 在生物膜上的生化降解反应均为瞬时快速生化反应。

本研究的目标污染物是 SO₂ 和 NO_x, 它们对于生物膜填料塔系统的具有强酸性循环喷淋液(含有

H₂SO₄、HNO₃ 且 pH=1~3) 来说, 亦可视为难溶或微溶气体。这与“吸附-生物膜”理论^[9]描述生物膜填料塔净化低浓度挥发性有机废气的动力学过程有一定的相似之处。

通常情况下, 快速生化反应的速率取决于目标污染物的传质过程速率。因此, 如要强化液相催化氧化-生物法同时脱除烟气中的 SO₂ 和 NO_x 的净化过程, 重点要做的是设法提高生物膜填料塔中的 SO₂ 和 NO_x 从气流主体向润湿的生物膜表面的扩散传质过程速率。

4 结论

液相催化氧化-生物法净化烟气中 SO₂、NO_x 的实验研究结果表明: 在循环液中添加金属离子催化剂可以较大幅度地提高生物膜填料塔同时脱除烟气中 SO₂、NO_x 的净化处理能力。

净化过程机理的研究结果表明, 按液相催化氧化-生物法操作的生物膜填料塔净化系统, 其同时净化烟气中 SO₂、NO_x 的过程机理主要由化学催化氧化和生物氧化两个作用过程组成。

利用生物膜填料塔同时净化烟气中 SO₂、NO_x 的动力学过程研究结果表明, 在本实验的控制条件范围, 生物膜内 SO₂、NO_x 的生化降解反应均为一级反应, 而且其中 SO₂、NO 在生物膜上的生化降解反应为快速生化反应。因此, 如要强化液相催化氧化-生物法同时脱除烟气中的 SO₂ 和 NO_x 的净化过程以提高净化效率, 重要措施将是设法提高生物膜填料塔中的 SO₂ 和 NO_x 从气流主体向润湿的生物膜表面的扩散传质过程速率。

References (参考文献)

- [1] Zhang Hu, Tong Huiling, Chen Changhe. Mechanism of simultaneous desulfurization and denitrition for flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(7):103-105 (Ch). 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.
- [2] Masanori S, Caili S, Eiji S. Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x Using Slaked Lime at Low Temperature[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, (41):5029-5033.
- [3] Tang Zhiguo, Cheng Jianping. SO₂/NO_x combined control techniques for coal-burning boiler of power plant[J]. *Boiler Technology*, 2006, 37(1): 67-71 (Ch). 唐志国, 程建萍. 电站燃煤锅炉 SO₂/NO_x 联合控制技术[J]. *锅炉技术*, 2006, 37(1): 67-71.
- [4] Wang Jie, Sun Peishi, He Xiaorong, et al. An experimental study on reducing SO₂/NO_x of flue gas by aqueous catalytic oxidation[J]. *Journal of Yunnan University - Natural Sciences Edition*, 2006, 28(6):526-529 (Ch). 王洁, 孙珮石, 和晓荣, 等. 液相催化氧化净化烟气中 SO₂ 和 NO_x 的实验研究[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2006, 28(6): 526-529.
- [5] Wang Hengying, Sun Peishi, Wang Jie, et al. Removal of SO₂

- and NO_x simultaneously from flue gas by the method of liquid-phase catalyze-microorganism[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.
- [6] P O S P. Biological systems for waste gas elimination[J]. *Trends in Biotechnology*. 1987, 5(5): 32-40.
- [7] Yao Yuying, et al. *Chemical Engineering Principles*[M], Tianjin: *Tianjin University Press*, 1993: 72-150(Ch).
姚玉英等. *化工原理*[M]. 天津:天津大学出版社, 1993: 72-150.
- [8] L Vinage, Ph R, von Rohr. Biological waste gas treatment with a modified rotating biological contactor. II.Effect of operating parameters on process performance and mathematical modeling[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2003, 26(1): 75-82.
- [9] Sun Peishi, Yang Xianwan, Huang Ruohua. *Technical Basis and Application on Purifying Organic Waste Gases in Low Concentration by Using Biological Method*[M]. Kunming: *Yunnan Science and Technology Press*, 2004: 66-90 (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: 66-90.