

自养型生物过滤器硝化氧化一氧化氮

陈建孟¹, Lance Hershman², 陈浚¹, Daniel P. Y. Chang² (1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032; 2. Department of Civil & Environmental Engineering, University of California, Davis, California 95616, USA)

摘要:采用一种新的工程材料多孔碳作为填料,在 3 个 $\phi 50.8\text{ mm}$ 填充着不同孔径多孔碳和驯化培养好的自养型亚硝酸盐硝化菌的生物过滤器中,进行了净化气体中 NO 的探索性研究.实验采用亚硝酸盐为唯一氮源,在多孔碳的表面培养生物膜.采用超声波气溶胶发生器来维持过滤器内的湿度并保持多孔碳表面液膜的厚度较小.液相硝化试验用来比较 3 种不同孔径的多孔碳之间硝化性能的潜力和差异.结果表明,在亚氮($\text{NO}_2\text{-N}$)进口负荷约 $200\sim 800\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 的范围内,24 孔/cm(Pores Per Centimeter, PPC)多孔碳过滤器的硝化速率最大,达到 $94\%\sim 98\%$;8 PPC 和 18 PPC 多孔碳过滤器的硝化速率分别达到 $15\%\sim 21\%$ 和 $30\%\sim 40\%$.气相试验表明,在 NO 空床停留时间 3.5 min 进口浓度 $66.97\sim 267.86\text{ mg}/\text{m}^3$ 的范围内,24 PPC 多孔碳过滤器对 NO 的去除效率为 $41\%\sim 52\%$ 左右,表明了该自养硝化系统在 NO 废气治理中的应用潜力.

关键词:硝化;生物过滤器;多孔碳填料;氮氧化物净化;空气污染控制

中图分类号:X703.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)02-06-0001

Autotrophic Biofilters for Oxidation of Nitric Oxide

Chen Jianmeng¹, Lance Hershman², Chen Jun¹, Daniel P. Y. Chang² (1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Department of Civil & Environmental Engineering, University of California, Davis, California 95616, USA)

Abstract: Carbon foam, a kind of new engineering material as packing material was adopted in three $\phi 50.8\text{ mm}$ biofilters with different pore dimension and a domesticated autotrophic nitrite nitro bacteria to investigate the purification of nitric oxide (NO) in air stream. The biofilm was developed on the surface of carbon foams using nitrite as its only nitric source. The moisture in the filter was maintained by ultrasonic aerosol equipment, which can also minimize the thickness of the liquid film. The liquid phase nitrification test was conducted to determine the variability and the potential of performance among the three carbon foam-based biofilters. The investigation showed that during the NO influent concentration of $200\text{ to }800\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{min})$, the 24 PPC (Pores Per Centimeter) carbon foam-based biofilters had the greatest potential, achieving removal efficiencies of $94\%\text{ to }98\%$. The 8 PPC and 18 PPC carbon foam-based biofilters achieved removals efficiencies of $15\%\text{ to }21\%$ and of $30\%\text{ to }40\%$, respectively. Further research showed the potential for this system to remove NO from an air stream on the base of a steady removal efficiency of $41\%\text{ to }52\%$ was attained for the 24 PPC carbon foam-based biofilter at specified NO influent concentrations of $66.97\text{ to }267.86\text{ mg}/\text{m}^3$ and an empty-bed residence time of 3.5 minutes.

Key words: nitrification; biofilter; carbon foam packing; purification of nitrogen oxides; air pollution control

生物过滤技术是新兴的大气污染控制技术,具有工艺设备简单、能耗小、处理费用低等特点,已引起广泛的关注^[1~3].已有的利用生物过滤技术净化 NO 主要采用的是反硝化路线^[4~7],即通过反硝化微生物把 NO 还原成 N_2 .该方法主要是使生物过滤器保持缺氧的状态,从而利用反硝化菌把 NO 还原为无害的氮气,但该法需要去除掉过滤器中的氧气,这样会

大大提高应用时设备的投资.本研究探索了在生物过滤器中采用自养硝化氧化过程来净化含 NO 废气,其硝化路线为:



基金项目:国家自然科学基金项目(20276070);国家 863 计划项目(2002 AA649310);美国加州能源委员会 EISG 项目(Grant No.00-04)

作者简介:陈建孟(1966~),男,教授,博士,主要从事环境中污染物的微生物降解、水处理技术等领域的研究.

收稿日期:2002-03-03;修订日期:2002-09-16

迄今为止,国内外鲜见有关的研究报道.

1 实验装置和方法

1.1 填充材料

Carbon Foam (多孔碳,美国 Ultramet 公司生产)被用作生物过滤器的填料. Carbon Foam 是碳硅聚合物经热硬化高温分解产生泡沫而形成的一种网状有开放孔洞的工程材料,它在热绝缘、脉冲吸收、催化剂载体、气体过滤等许多领域得到广泛应用^[8]. 多孔碳有很薄的连接层,却没有封闭的孔洞,使得这种材料不仅具有大的比表面积,而且三维连接的开放孔隙可防止可能出现的流动短路.

实验采用 8 PPC、18 PPC 和 24 PPC 3 种不同孔径的多孔碳,其几何比表面积分别为 1175 、 2345 和 $3655 \text{ m}^2/\text{m}^3$. 按要求将其制成长为 76.2 mm 、直径为 50.8 mm 的圆柱体后在接种培养系统中挂膜,其后被装填在过滤器内.

1.2 接种培养系统

从某城市污水处理厂二沉池的硝化段取得活性污泥,用 NaNO_2 作为唯一氮源,不额外添加有机碳源,在 1 个 2L 细颈锥形瓶中,把污泥与含 $133.93 \text{ mg}/\text{m}^3$ $\text{NaNO}_2\text{-N}$ 和 $2.67 \text{ mg}/\text{m}^3$ $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-P}$ 的营养液按一定比例混合,并在其中连续通入空气,当菌悬液中检测到 NO_3^- 后,把多孔碳置于如图 1 所示的接种培养盆内进行接种、挂膜. 该接种培养系统主要由一特制的 40L 带循环喷淋分布装置的 PVC 容器和不锈钢支撑筛组成,利用离心泵将营养液从盆内打至不锈钢管式分布器. 图 1 中深色部分为带有刻度的挡板,它用来指示盆内营养液的体积,同时起到保持离心泵入口溶液的澄清. 营养液保持在 15L 以上,它通过喷淋循环系统被均匀分配到每一多孔碳柱的顶端,盆内共放置 8 PPC、18 PPC 和 24 PPC 3 种不同孔径的多孔碳各 4 段. 营养液初始浓度为 $200 \text{ mg}/\text{L}$ $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $4 \text{ mg}/\text{L}$ $\text{HPO}_4^{2-} \text{-P}$, 当其中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度小于 $10 \text{ mg}/\text{L}$ 时就更新营养液. 该系统被用来在多孔碳的表面形成自养型亚硝酸盐硝化菌生物膜.

1.3 生物过滤系统

如图 2 所示,生物过滤系统包括 3 个内径

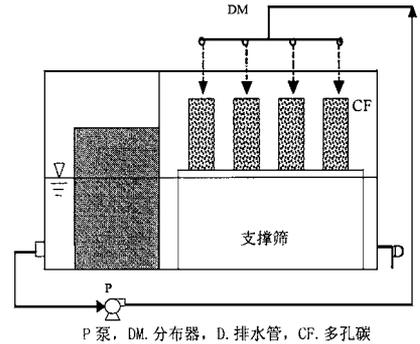


图 1 接种盆示意图

Fig. 1 Schematic of inoculation basin

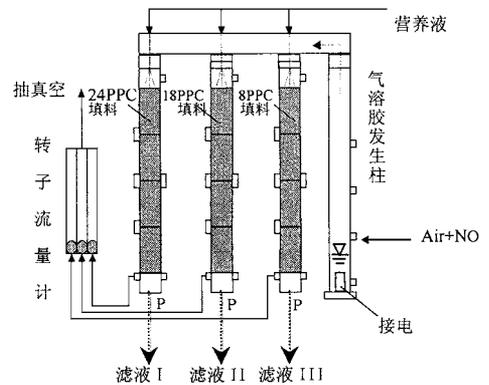


图 2 生物过滤器示意图

Fig. 2 Schematic of biofilter system

为 50.8 mm 的聚丙烯圆柱体,内部分别装填孔径为 8 PPC、18 PPC 和 24 PPC 的经挂膜后的多孔碳滤料,滤料层高均为 305 mm ,多孔碳在装填前需在接种培养系统中接种挂膜约 3 个月. 各过滤器从上到下设 5 个规则的气相取样口. 为既能满足消化菌代谢所需的水分,又可达到控制液体负荷、减少液膜传质阻力的目的,实验采用了一个超声气溶胶发生器,将其置于一个单独的圆柱体内的水面下(参见图 2),通电后能发生气溶胶,并将该气溶胶与 NO 进口气流一起自上而下被输送至各生物过滤器中. 采用 NO 进口管道中的质量流量计和出口管道中的转子流量计来调节 NO 的浓度和气量. 在每个过滤器的顶部,均装有一个喷嘴,在 NO 气体停止输入时,采用管道泵通过该喷嘴定时、自动地添加营养液以维持菌群的代谢;喷嘴还可用

作喷淋缓冲溶液(6g/L NaHCO₃ 溶液)来保持生物过滤器中的 pH 值(7.0~7.5),以满足自养型硝化菌所要求的微碱性环境.本生物过滤净化系统被置于一个温度控制在 23℃ 的恒温室内.

1.4 接种培养系统硝化速率的测定

通过测定不同时间循环营养液中的亚氮浓度(以氮原子为基准的亚硝酸盐浓度, NO₂⁻-N)、总氮浓度[包括硝酸盐 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 和铵盐(NH₄⁺-N),用 TN 表示],来考察接种培养系统整体的硝化速率.在取样之前,先往盆内注自来水至一定刻度,以消除敞开系统因微量蒸发而造成营养液体积的变化.

1.5 过滤器液相硝化速率的测定

为确定 3 个过滤器在不同液体流率下的去除效率和去除负荷,在气相实验前进行了液相硝化速率的测试实验.对进口营养液取样,以确定 TN 和 NO₂⁻-N 在溶液中的初始浓度.接着每隔一定时间从每个过滤器的底部收集滤液,用量筒和秒表可测液相流率,接着分析样品中各种类氮的含量.

1.6 气相浓度的测定

在每个过滤器中沿填料层高度均匀分设 5 个气体取样口,采用 Lear Siegler 8840 型 NO/NO₂ 分析仪(美国 Monitor Labs 公司生产)在线测定不同填料层高度处的 NO 浓度.

1.7 各类无机氮浓度的分析

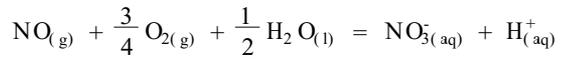
从接种盆或过滤器滤液中收集 30 mL 样品.样品经 0.45 μm 玻璃纤维纸来过滤掉其中的固形物.过滤后的样品必须立刻分析或储存在 -10℃ 冰箱内,以避免样品测量前进一步的硝化而造成的误差.试剂采用去离子水和分析纯化学药品,分别采用 NaNO₃、NaNO₂ 和 (NH₄)₂SO₄ 来配制 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N 的标准浓度.

把 Hach NitrVer 亚硝酸盐试剂粉末加入样品中,并紧接着用 Shimadzu UV160U 型分光光度计在波长 585 nm 处分析,即可得 NO₂⁻-N 浓度.采用 Timberline Model 383 型无机氮分析

仪来分析 TN 和 NO₂⁻-N 浓度^[9]:用锌把 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 还原成 NH₄⁺-N 后,测定总 NH₄⁺-N 的浓度来确定 TN 浓度;未经锌还原样品中的 NH₄⁺-N 即为样品实际的 NH₄⁺-N 浓度.上述测得的 TN 浓度减去 NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N 浓度即为 NO₃⁻-N 浓度.

1.8 硝化机理

本实验硝酸净化过程的机理是将气体中的 NO 经自养型亚硝酸盐硝化菌群的氧化,而成为硝酸态盐的过程.其反应方程式为:



2 结果和讨论

2.1 接种培养系统硝化速率的测定结果

在 50d 和 87d 的驯化之后,测得的接种培养系统的硝化速率结果见图 3.结果表明,多孔碳经驯化挂膜 50d 时,营养液初始的 TN(均以 NO₂⁻-N 存在)浓度为 115.6 mg/L;在 12h 之后,NO₂⁻-N 的浓度减少了 49%,在样品中不能测出 NH₄⁺-N 的含量,这可以认为 NO₂⁻-N 被硝化氧化为 NO₃⁻-N,而没有发生反硝化的还原过程.在经过 87d 时,系统的硝化速率明显加快,12h 后,起初的 204.5 mg/L 的 NO₂⁻-N 65% 转化为 NO₃⁻-N.12h 后,经 50d 和 87d 驯化的 TN 浓度分别降低为原来的 16% 和 3%.TN 浓度降低的可能原因包括小部分氮以某种形式进入固形物的生物质中,连续地取样带走小部分氮等.随着

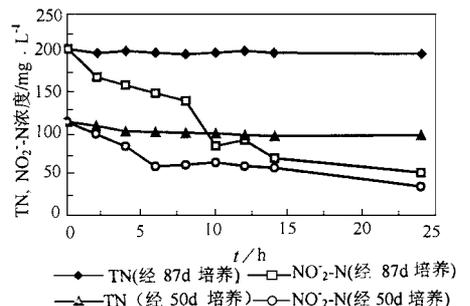


图 3 驯化 50d 和 87d 后 TN 和 NO₂⁻-N 随时间的变化

Fig. 3 TN and NO₂⁻-N concentration as a function of time after 50 and 87 days of acclimation

培养时间的增长, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 转化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的速度加快, 表明自养硝化菌在多孔碳表面繁殖的数量增加, 挂有生物膜的有效表面积扩大。

2.2 液相硝化测定结果

向生物过滤器顶部滴加营养液, 通过测定在不同营养液滴加的流率下, 进口营养液和各过滤器低部滤出液各类无机氮浓度, 可以确定不同孔径多孔碳过滤器的去除效率和去除负荷。去除效率是生物过滤器硝化氧化的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 占总 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的百分比:

$$\text{去除效率} = \left| \frac{c_i - c_e}{c_i} \right| \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_i 为液相进口 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度, c_e 为流出液相 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度。

在不同的营养液流速下, 8PPC、18PPC 和 24PPC 多孔碳 3 种过滤器的去除效率如图 4。图 4 表明 24PPC 多孔碳过滤器表现出最佳去除效果, 在高流速下转化率为 94%, 在低流速下达到 98%。18PPC 多孔碳过滤器的去除效率亦随流量的增加而有所下降, 在低流速下为 38%~45%, 在高流速下降低到 23%~32%。8PPC 多孔碳过滤器的去除效率最低, 为 15%~21%, 并且随着流速的增加而降低。

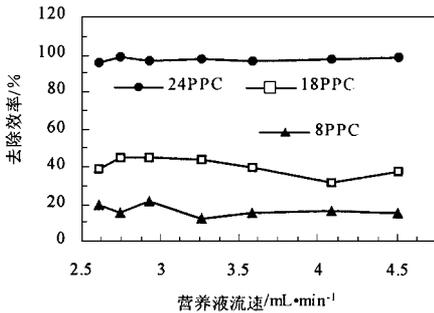


图 4 不同液相流速下 3 种生物过滤器的去除效率

Fig. 4 Removal efficiencies of three biofilters at different liquid flow rates

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除负荷 ($\text{g/L} \cdot \text{min}$), 即单位时间、单位体积营养液经过滤器后, 被硝化氧化的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量:

$$\text{去除负荷} = \frac{Qc_i - Qc_e}{V_{\text{total}}} \quad (2)$$

式中, Q 为营养液的体积流量, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; V_{total} 为过滤器的滤料体积, mL 。

图 5 示出了在不同的液相 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 进口负荷下, 8PPC、18PPC 和 24PPC 多孔碳过滤器的去除负荷。图中的直线表示完全去除进口液相中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 24PPC 多孔碳过滤器的去除负荷比进口负荷略低, 该过滤器的去除负荷几乎与进口负荷成正比, 说明在液相硝化实验的条件下, 该过滤器仍然还有潜力。8PPC 和 18PPC 多孔碳过滤器的去除负荷较低, 并随进口负荷的增加而有所降低, 但这不足以表明 8PPC 和 18PPC 多孔碳过滤器已到达了最大的硝化能力。

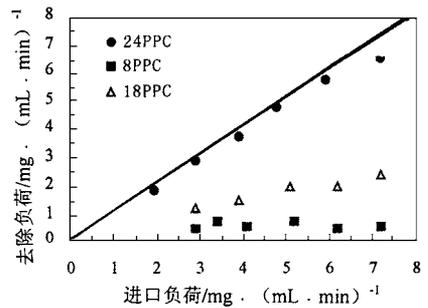


图 5 3 种过滤器的去除负荷与液相 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 进口负荷的关系

Fig. 5 Relationship between the removal capacity and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ influent

2.3 气相实验结果

在生物过滤系统液相硝化实验的基础上进行了气相实验。图 6 示出了在进口浓度在 107.14 mg/m^3 下, 3 个过滤器在不同气体空床停留时间 (Empty Bed Residence Time, EBRT) 下的去除效率。由图 6 可见, 3 个过滤器的去除效率随着 EBRT 而增大, 但在 EBRT 3.5 min 或更大时, 增大幅度趋于平稳, 24PPC、18PPC 和 8PPC 多孔碳过滤器的去除效率大约分别在 50%、42% 和 34%。24PPC 的多孔碳具有最高的去除效率, 其原因是滤料能提供最大的比表面积, 同时也表明该较小孔径型号的多孔碳能为硝化菌生物膜提供足够的空间而不会堵塞和“架桥”; 当 EBRT 增大到一定时, 去除效率增幅

趋于平稳.其原因是:①在EBRT较小的范围内,去除过程属传质控制过程,EBRT越大,传递的NO质量就越大,去除效率也就大;②在EBRT较大的范围内,去除过程属硝化反应控制过程,硝化菌的数量是NO去除的控制步骤,也就是说,EBRT大到一定的时候,多孔碳表面的硝化菌来不及“吃”掉从气相传递进来的NO,从而使传质推动力(气液相NO的浓度差)减小,使总体的去除效率没有明显增加.

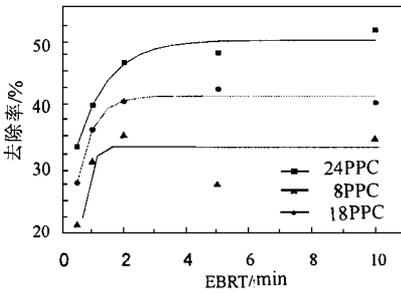


图 6 去除效率随 EBRT 的变化关系

Fig. 6 Relationship between the removal efficiency and EBRT

在 EBRT 3.5 min、NO 进口浓度 66.97 ~ 267.86 mg/m³ 的范围内,24PPC 多孔碳过滤器的去除效率随气体进口浓度的变化关系如图 7 所示.NO 去除效率在 41% ~ 52% 之间,从去除效率随进口浓度的变化趋势来看,在给定的实验条件下,去除过程属传质控制过程和反应控制过程之间的过渡区,但以传质控制过程为主.

图 8 为 EBRT 2 min、NO 进口浓度 107.14 mg/m³ 下,经归一化后的 NO 浓度随滤料高度的变化情况.在本实验所采用的多孔碳孔径范围内,与图 6 同样表现为较小孔径生物过滤器的性能较好,而没有因孔径过小而引起的堵塞和“架桥”等现象.此外进口半截滤料的去除负荷和去除效率均要高于出口半截,这一方面是由于越靠近进口,氮源(NO₂-N 或 NO)相对充足,长期液相或气相操作后,硝化菌繁殖的数量或多孔碳表面有效生物膜面积就较大;另一方面,EBRT 为 2 min 时,传质过程是一个主要的控制步骤,因而,越靠近进口,传质推动力越大,去除效果就越好.

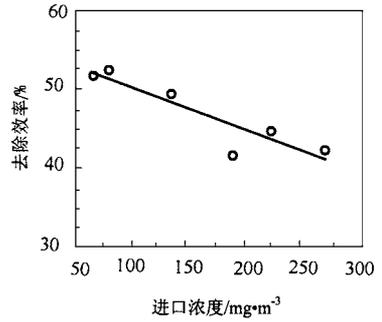


图 7 24PPC 过滤器的 NO 去除效率与气相进口浓度的关系

Fig. 7 Relationship between NO removal efficiency and influent gas concentration in a 24PPC carbon foam based biofilter

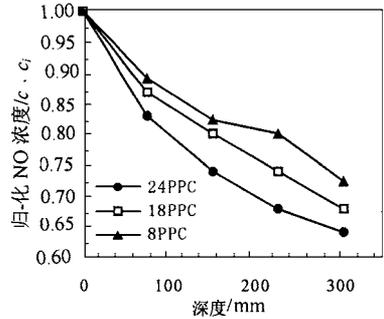


图 8 NO 浓度随多孔滤料深度的变化

Fig. 8 NO removal profiles along packing depth

从上述接种、培养过程,以及过滤器中的液相、气相实验可以看出,把亚硝酸盐氧化为硝酸盐(NO₂⁻ → NO₃⁻)的自养亚硝酸盐硝化菌承担了去除 NO 的任务,进一步验证了在土壤微生物中的有关结论^[10].

3 结论

(1)首次验证了采用自养硝化氧化过程可用来净化 NO 废气,多孔碳可作为该过滤系统中的填料,该自养硝化菌生物过滤系统在净化 NO 废气中具有潜在的应用价值.

(2)采用亚硝酸盐为唯一氮源,不额外添加有机碳源驯化得到的自养亚硝酸盐硝化菌群承担了去除 NO 的任务.

(3)生物过滤器的液相测试表明,在 3 种不同孔径多孔碳生物过滤器中,24PPC 多孔碳过滤器表现出最大的硝化潜力,在亚氮进口负荷

约 200 ~ 800 g/L·min 的范围内,24PPC 多孔碳过滤器的硝化速率最大,为 94 % ~ 98 %;8PPC 和 18PPC 多孔碳过滤器的硝化速率分别达到 15 % ~ 21 % 和 30 % ~ 40 %.

(4) 在进口 NO 浓度 107.14 mg/m³、EBRT 3.5 min 左右或更大时,24PPC、18PPC 和 8PPC 多孔碳生物过滤器的去除效率分别为 50 %、42 % 和 34 % 左右.在 EBRT 为 3.5 min 进口 NO 浓度 50 ~ 200 mg/m³ 的范围内,24PPC 多孔碳生物过滤器的去除效率在 41 % ~ 52 % 之间.另外,生物过滤器的前半截滤料层内完成了大部分的 NO 去除量.

(5) 生物过滤器的液相和气相测试表明,在实验所采用的多孔碳孔径的范围内,较小孔径生物过滤器的性能硝化较好,而没有堵塞和“架桥”.

参考文献:

- 1 李国文,胡洪营,郝吉明等.生物过滤塔甲苯降解性能研究.环境科学,2001,22(2):31~35.
- 2 金耀民,陈建孟.生物过滤技术在大气污染控制中的应用[J].环境污染治理技术与设备,2001,6:76~79.
- 3 Adler Stephen F. Biofiltration——a primer[J]. Chemical Engineering Process, 2001, 97(4): 33~41.
- 4 Apel W A, Turick C E. The use of denitrifying bacteria for the removal of nitrogen oxides from combustion gases [J]. Fuel, 1993, 72: 1715~1718.
- 5 Klasson K T, Davison B H. Effect of temperature on biofiltration of nitric oxide [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2001, 91~93: 205~211.
- 6 Barnes J M, Apel W A, Barrett K B. Removal of nitrogen oxides from gas streams using biofiltration [J]. Journal of Hazardous Materials, 1994, 41(2): 315~326.
- 7 du Plessis C, Kinney K A, Schroeder E D, Chang D P Y. Denitrification and nitric oxide reduction in an aerobic-toluene treating biofilter [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1998, 58(4): 408~415.
- 8 Sherman A J, Tuffias R H, Kaplan R B. Refractory ceramic foams: A novel, new high-temperature structure [J]. Ceramic Bulletin, 1991, 70(6): 1025~1028.
- 9 Mansell B O, Vellis L D, Schroeder E D. Automated separation and conductimetric determination of inorganic nitrogen. Journal of Environmental Engineering, 2000, 8: 778~780.
- 10 Baumgartner M, Conrad R. Effect of soil variables and season on the production and consumption of nitric oxide in oxic soils. [J]. Biol. Fertil. Soils, 1992, 14: 166~174.