



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202104093

中图分类号 X701

文献标识码 A

沙昊雷, 沈家辰, 黄梦霞, 等. 好氧条件下生物转鼓同步脱硫脱硝性能及相应动力学模型的优化[J]. 环境工程学报, 2022, 16(1): 190-199.
[SHA Haolei, SHEN Jiachen, HUANG Mengxia, et al. Performance and kinetic model optimization of simultaneous desulfurization and denitrification for rotating drum biofilter under aerobic conditions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(1): 190-199.]

好氧条件下生物转鼓同步脱硫脱硝性能及相应动力学模型的优化

沙昊雷^{1,✉}, 沈家辰¹, 黄梦霞¹, 蔡鲁祥², 毛芝娟¹

1. 浙江万里学院生物与环境学院, 宁波 315100; 2. 宁波财经学院艺术设计学院, 宁波 315175

摘要 为探究高效同步脱硫脱硝的生物工艺, 以生物转鼓反应器为实验对象, 研究了在好氧条件下 SO_2 质量浓度、 NO_x 质量浓度、营养液体积和气体停留时间 (EBRT) 的变化对生物转鼓同步脱硫脱硝效果的影响, 并用动力学模型拟合值与实验数据进行了对比。实验结果表明: 生物转鼓同步脱硫脱硝最适条件为 SO_2 质量浓度 $1\ 200\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, NO_x 质量浓度 $800\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 营养液体积 $20.6\ \text{L}$, 气体停留时间 (EBRT) $75.36\ \text{s}$; SO_2 过程净化主要受液相传质控制, NO_x 传质过程由生物相和液相协同完成; 修正求得了能较好描述好氧条件下生物转鼓脱硫脱硝效果的动力学模型, 因存在生物相、液膜、污染物流动等变量与假设的差异, SO_2 和 NO_x 模拟数据与实验数据分别有 2.68% 和 3.18% 的平均绝对误差; 在最佳条件下, SO_2 和 NO_x 的平均去除率分别为 96.81% 和 92.98%, 平均去除负荷分别为 $55.50\ \text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $35.53\ \text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$, 且出气质量浓度均低于 $100\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。可见, 生物转鼓是一种可行的高效同步脱硫脱硝生物工艺。

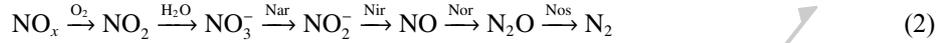
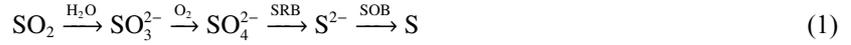
关键词 生物转鼓; SO_2 ; NO_x ; 脱硫脱硝; 动力学模型

煤、石油等燃料的燃烧产生的气体中富含 SO_2 和 NO_x , 它们不仅有毒, 还是形成酸雨和光化学烟雾的主要原因^[1]。物理、化学工艺净化 SO_2 和 NO_x 方法有湿法脱硫、选择性催化还原法等, 虽然这些技术已经发展成熟且应用广泛, 但存在运行费用高、容易产生二次污染等缺点^[2-3]。随着 20 世纪 80 年代生物科学技术的迅猛发展, 以环境友好、高效和低成本著称的环境生物技术成为了行业关注热点。有研究^[4-5]表明, 生物工艺在净化低质量浓度 SO_2 和 NO_x 废气时, 可以表现出不错的去除能力, 但传统的生物工艺存在长期运行时导致填料堵塞的问题, 直到生物转鼓工艺 (RDB) 的出现, 才得以较好地解决。CHEN 等^[6]的研究表明, RDB 在厌氧条件下同步净化 SO_2 和 NO , 可以达到较好的去除效果, 但由于 NO 气液扩散效果差, 需要额外添加络合剂 Fe(II)(EDTA) 。此外, WANG 等^[7]在生物滴滤塔同步净化 SO_2 和 NO_x 的研究中发现, 将 O_2 体积分数从 4% 提高到 20% 时, NO_x 的去除效果可以从 49.28% 提高至 80.85%, 这归功于 O_2 对 NO 的氧化。此外, 即使在好养环境下, 填料内部由于外部微生物包裹易形成厌氧环境, 也能为部分厌氧反应提供基础条件^[7]。这为好氧条件下 RDB 同步脱硫脱硝提供了理论基础。其中, SO_2 最终的代谢产物为 S , NO_x 则最终净化为 N_2 , 具体反应过程^[8-12]如式 (1) 和式 (2) 所示。

收稿日期: 2021-04-14; 录用日期: 2021-09-02

基金项目: 宁波市公益类科技计划项目 (2019C50002, 2021S143); 浙江省“生物工程”一流学科开放基金资助项目 (KF2020001); 浙江省一流学科“生物工程”学生创新项目 (CX2020021)

第一作者: 沙昊雷 (1981—), 男, 硕士, 高级实验师, hlsha@zwu.edu.cn; ✉通信作者

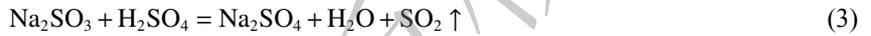


然而, 对 RDB 好氧同步脱硫脱硝的工艺条件和净化效果仍缺乏研究, 因此, 本实验探讨了好氧条件下 RDB 同步脱硫脱硝效果受 SO_2 质量浓度、 NO_x 质量浓度、营养液体积和 EBRT 变化的影响情况, 并借助动力学模型分析和验证实验结果, 以期为今后的研究提供参考。

1 材料和方法

1.1 试剂和标准

本实验中的 SO_2 和 NO_x 气体均通过化学反应制备而得, SO_2 气体制备的化学反应见式 (3), NO_x 气体制备的化学反应见式 (4)。其中, H_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaNO_2 溶液浓度均为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, SO_2 和 NO_x 气体的质量浓度通过调整 Na_2SO_3 溶液和 NaNO_2 溶液的滴定速度来控制, 同时用空气泵将反应瓶中的气体吹出, 从而得到了人工制备的含 SO_2 和 NO_x 的废气, 废气中氧气的体积分数约为 20%。



实验所用的活性污泥取自宁波市污水处理厂二沉池, 营养液中各营养物质的质量浓度为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ $3\ 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 NaCl $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 K_2HPO_4 $2\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 NaHCO_3 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 CaCl_2 $55.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $15.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $16.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $50.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $49.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

NO_x 质量浓度采用盐酸萘乙二胺分光光度法 (HJ 479-2009) 测定, SO_2 质量浓度采用甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 (HJ 482-2009) 测定, 吸光度采用 UV-1800 型紫外可见分光光度计测定, 液相中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度采用 ICS-600 离子色谱仪测定。目前, SO_2 和 NO_x 的排放标准如表 1 所示。可以看出, 对排放废气中 SO_2 和 NO_x 最高质量浓度要求均在 $100\sim 200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 故为符合排放标准, 实验要求 RDB 净化结果应满足 SO_2 和 NO_x 的出气质量浓度低于 $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

1.2 RDB 装置

RDB 实验装置如图 1 所示。实验装置主体部分采用有机玻璃材料、全密闭设计, 外部采用不锈钢材料作为框架支撑, 并配有温度控制和气压监测等功能。反应器总容积为 51 L; 填料为环状改性聚氨酯海绵 (孔径约 1 mm), 外径 220 mm, 内径 80 mm, 体积为 5 L。废气由转鼓顶部进入, 净化后通过中心转轴向外排出, 填料通过转轴带动间歇接触营养液, 为微生物提供营养物质和水分。

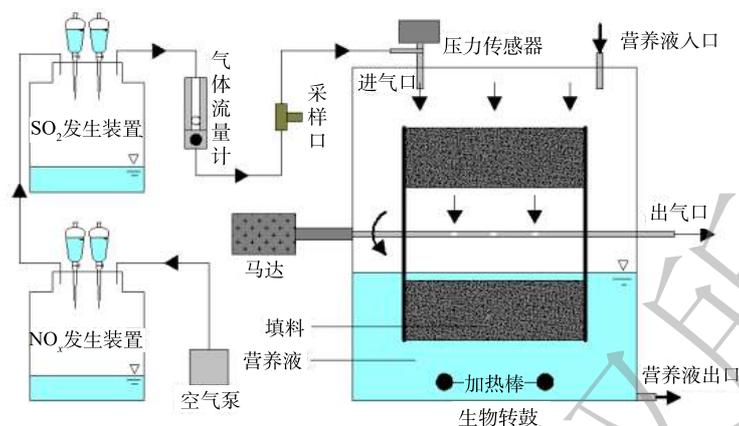
1.3 实验方法

将 10 L 沉降后的污泥与 10 L 营养液混合均匀加入到 RDB 内, 以 NaNO_3 和 Na_2SO_4 作为氮源和硫源, 对污泥中的 DNB 和 SRB 富集培养, 驯化挂膜。其中, NaNO_3 的质量浓度按梯度从 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐步递增至 $1\ 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Na_2SO_4 的质量浓度按梯度从 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐步递增至 $1\ 600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。每隔 24 h, 检测 1 次营养液中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度变化。当营养液中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 去除负荷维持相对稳定后, 开始通入 SO_2 和 NO_x 废气代替硫源和氮源, 待 SO_2 和 NO_x 去除率稳定后视为启动完成。整个

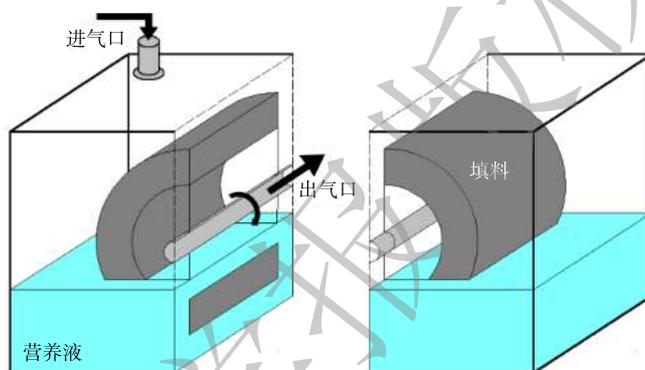
表 1 SO_2 和 NO_x 的排放标准

Table 1 Effluent discharge standard of SO_2 and NO_x

标准	设备类型	$\text{SO}_2/$ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$\text{NO}_x/$ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
石油化学工业污染物排放标准 (GB 31571-2015)	工艺加热炉	100	150
锅炉大气污染物排放标准 (DB44/ 765-2019)	燃煤锅炉(新建) 燃油锅炉(新建)	200 100	200 200
火电厂大气污染物排放标准 (GB 13223-2011)	燃煤锅炉(新建) 以油为燃料的锅炉或 燃气轮机组(新建)	100 100	100 100



(a) RDB装置示意图



(b) RDB反应器解剖示意图

图1 RDB实验装置图

Fig. 1 Device diagram of RDB

启动阶段耗时 70 d。RDB 启动完成后，开始考察 SO_2 质量浓度、 NO_x 质量浓度、营养液体积、EBRT 对 RDB 脱硫脱硝性能的影响。实验期间，温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ，pH 为 7，转速为 $3\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，气体流速为 $0.24\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，每隔 12 h 更换营养液 1 L，并测量 pH 值，pH 偏差大于 0.5 时，用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 溶液调节。

1.4 RDB 降解动力学模型优化

SO_2 和 NO_x 在 RDB 内的净化过程主要分为 3 个部分：由气相向营养液和填料的扩散，营养液吸收积累、生物降解及与填料间的传递，在填料生物膜中的扩散、富集与降解。陈浚等^[13-14]假设：①RDB 去除 NO 为一稳态过程，温度、pH 等不随时间变化；②填料匀速转动，且径向同一半径截面任一位置转动一圈经历的状态一致；③生物膜只存在填料表面，均匀稳定且厚度已知，液膜厚度也均匀；④气相和液相沿填料径向分布均匀，气流沿径向运动，忽略轴向方向上的质量扩散，且气流在填料孔隙间的流动假设为层流；⑤液相对污染物的吸收遵循亨利定律；⑥NO 在营养液中与在水中的物理属性一致，反应在无氧条件下发生，NO 完全降解为 N_2 ，无中间产物。并由此根据质量守恒定律和 Monod 动力学方程联立了 RDB 在气相(式(5))、液相(式(6))、生物相(式(7))中 NO 净化过程的质量组分方程。

$$\begin{cases} \frac{\partial C_G^*}{\partial t} = D_G \frac{\partial^2 C_G^*}{\partial r^2} - V_G \frac{\partial C_G^*}{\partial r} - \frac{a}{\varepsilon_1} N_{GL} \\ r = R_0, C_G^* = C_0^* \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial r^2} - V_L \frac{\partial C_L}{\partial r} - \frac{a}{\varepsilon_2} N_{GL} - \frac{a}{\varepsilon_2} N_{LB} \\ N_{LB} = -D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial X} \right) \Big|_{X=0} \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial X^2} - \mu_{\max} \rho_B \frac{C_L}{K_S + C_L} \\ X = 0, C_B = C_L \\ -D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial X} \right) \Big|_{X=\delta} = -D_B \left(\frac{\partial C_S}{\partial X} \right) \Big|_{X=\delta} \end{cases} \quad (7)$$

式中： C_G 为污染物出气质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ； C_0 为污染物进气质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ； D_L 为污染物在液相中的扩散系数^[7,15]， SO_2 为 $1.91 \times 10^{-5} \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ， NO 为 $2.32 \times 10^{-5} \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ； a 为填料比表面积^[14]， $6 \text{cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ ； V 为填料的体积， cm^3 ； R_0 为径向外径， cm ； r 为径向半径， cm ； ε 为填料真实孔径率，0.94%； δ 为微生物膜厚度^[14]，0.1 cm ； V_G 为污染物流动速率， $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ； μ_{\max} 为微生物最大比生长速率^[13,16]，SRB 为 $3.44 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ，DNB 为 $2.78 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ； ρ_b 为液相生物密度^[14]，0.05 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ； K_S 为半饱和系数^[17-18]， SO_4^{2-} 为 $1.5 \times 10^{-3} \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ， NO_3^- 为 $1.2 \times 10^{-3} \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ； k_L 为液相中的转移系数， $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ； k_L 为液相中的转移系数， $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ； k_1 为生物膜中的转移速率， s^{-1} ； W 为填料的持液量， mL 。

微分解得算式模型见式 (8)，其中参数计算见式 (9) 和式 (10)。

$$C_G = C_0 \exp \left[-\frac{k_L \alpha \cdot \delta \cdot k_1}{\varepsilon_1 (k_L + \delta k_1) V_G} (R_0 - r) \right] \quad (8)$$

$$k_1 = \frac{\mu_{\max} \rho_b}{K_S} \quad (9)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 = \varepsilon - \frac{W}{V} - \alpha \delta \quad (10)$$

由于 NO 的溶解度很低，微生物对 NO 的降解速率远大于 NO 在营养液中的物理传质速率^[14]，即 $\delta k_1 \gg k_L$ ，因此式 (8) 可简化为式 (11)。

$$C_G = C_0 \exp \left[-\frac{k_L \alpha}{\varepsilon_1 \cdot V_G} (R_0 - r) \right] \quad (11)$$

根据液膜传质系数方程^[19] ($k_L = D_L \alpha V / W$)，陈浚等^[13] 最终得到了的动力学模型 (式 (12))。该模型建立在生物传质控制反应的基础上，能较好描述 RDB 对低质量浓度 (小于 $600 \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) NO 的去除过程。

$$C_G = C_0 \exp \left[-\frac{D_L \alpha^2 V}{(\varepsilon - W/V - \alpha \delta) W V_G} (R_0 - r) \right] \quad (12)$$

由于本实验的污染废气源为 SO_2 和 NO_x 的混合废气，其中 SO_2 易溶于水， NO_x 中的 NO 在空气环境下亦会被完全氧化成 NO_2 ， NO_2 能与水发生反应。对式 (10) 的假设做出一些调整：①RDB 处在稳态，温度、pH 保持不变；②填料径向截面各处反应速率一致；③填料各处生物膜、液膜均稳定且厚度一致；④气相和液相沿填料径向分布均匀，污染物仅做径向运动，流动方式为层流；⑤2 种污染物之间不发生反应；⑥SRB 和 DNB 两类细菌在填料中均匀分布，且互不相影响；⑦ SO_2 完全降解为 S， NO_x 完全降解为 N_2 ，无中间产物。且在本实验中， SO_2 和 NO_x 的液相传质速率远大于生物降解速率，即 $\delta k_1 \ll k_L$ 。根据以上推论，将式 (12) 的动力学模型进行了优化和调整，得到模型 (式 (13)) (该模型建立在液相传质控制反应的基础上)。

$$C_G = C_0 \exp \left[-\frac{\alpha \delta \mu_{\max} \rho_b}{(\varepsilon - W/V - \alpha \delta) V_G k_s} (R_0 - r) \right] \quad (13)$$

2 结果与讨论

2.1 SO₂ 质量浓度对脱硫脱硝效果的影响

在 NO_x 进气质量浓度为 800 mg·m⁻³、温度为 30 ℃、气体流量为 4 L·min⁻¹、pH 为 7、转速为 3 r·min⁻¹、营养液体积为 19.5 L 时, 不同 SO₂ 进气质量浓度下, RDB 对 SO₂ 和 NO_x 去除率的实验数据和模拟数据比较如图 2 所示。实验中 SO₂ 进气质量浓度从 505.93 mg·m⁻³ 上升至 2 205.52 mg·m⁻³, 去除率从 97.69% 逐渐降低至 92.55%; 当 SO₂ 进气质量浓度大于 1 530.80 mg·m⁻³ 时, SO₂ 出气质量浓度高于 100 mg·m⁻³。且随着 SO₂ 进气质量浓度的增加, NO_x 去除率从 92.16% 降至 86.34%。可见, 高 SO₂ 质量浓度会对 NO_x 去除产生一定影响。这是由于 SO₂ 易溶于水, 进气 SO₂ 质量浓度增加致使液相中 SO₄²⁻ 浓度增加, SRB 竞争力得以强化^[20], 且中间产物 S²⁻ 的增加易产生 H₂S, 从而抑制 DNB 活性^[21-22]。因此, 在反应中 SO₂ 质量浓度应维持适宜水平, 既能最大程度净化 SO₂, 又不会对 NO_x 去除产生严重影响。当 SO₂ 质量浓度从 1 216.23 mg·m⁻³ 增加到 1 530.80 mg·m⁻³ 时, NO_x 去除率出现了明显下降, 可见 SO₂ 最适质量浓度应为 1 200 mg·m⁻³。

对比式 (12) 和式 (13) 模拟数据与 SO₂ 和 NO_x 实验数据之间的拟合情况, 优化后的式 (13) 与 SO₂ 实验数据的拟合情况优于式 (12)。但由于液膜厚度和微生物活性等参数的实际情况与假设仍有误差, 导致式 (11) 的模拟数据与实验数据仍有 0.60%~11.60% 的绝对误差。式 (12) 和式 (13) 与 NO_x 实验数据的平均绝对误差分别为 19.62% 和 8.19%, 由于模型假设 RDB 生物相为稳态, 因此, 通过式 (12) 和式 (13) 预测的去除率均保持不变, 而实际 DNB 受限导致 NO_x 去除率下降。

2.2 NO_x 质量浓度对脱硫脱硝效果的影响

在 SO₂ 进气质量浓度为 1 200 mg·m⁻³、温度为 30 ℃、气体流量为 4 L·min⁻¹、pH 为 7、转速为 3 r·min⁻¹、营养液体积为 19.5 L 时, 不同 NO_x 进气质量浓度下, RDB 对 SO₂ 和 NO_x 去除率的实验数据和模拟数据比较如图 3 所示。实验中 SO₂ 的去除率维持在 95% 左右, 实验结果与式 (13) 模拟数据的平均绝对误差为 1.05%, 且 SO₂ 的去除率未随着 NO_x 进气质量浓度的增加而发生改变, 这是由于 SO₂ 反应受气液传质控制, NO_x 浓度对此过程的干扰可忽略不计。

NO_x 进气质量浓度从 200.62 mg·m⁻³ 上升至 1 165.65 mg·m⁻³, RDB 对 NO_x 的去除率从 96.11% 下降至 74.55%, 当 NO_x 质量浓度高于 801.51 mg·m⁻³ 后, RDB 对 NO_x 去除负荷几近饱和, NO_x 去除率出现明显下降, 且 NO_x 出气质量浓度高于 100 mg·m⁻³。因此, 最适 NO_x 质量

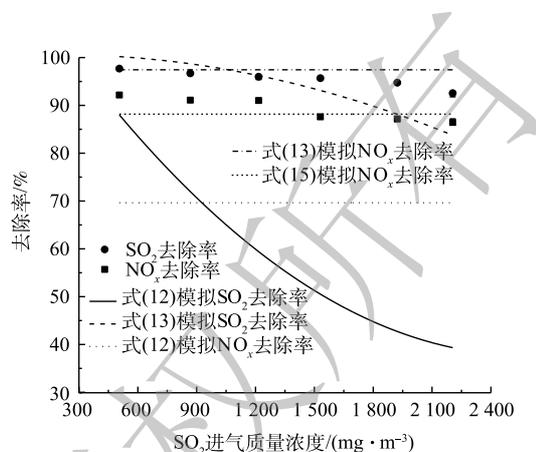


图 2 不同 SO₂ 浓度下 SO₂ 和 NO_x 去除率的实验数据和模拟数据比较

Fig. 2 Comparisons of SO₂ and NO_x removal efficiencies between model results and experiment data at different SO₂ concentration

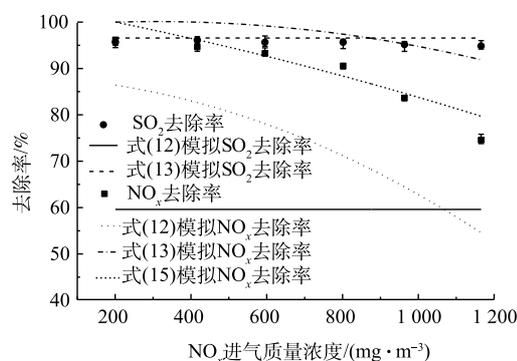


图 3 不同 NO_x 质量浓度下 SO₂ 和 NO_x 去除率的实验数据和模拟数据比较

Fig. 3 Comparisons of SO₂ and NO_x removal efficiencies between model results and experiment data at different NO_x concentration

浓度应该为 $800 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。相较于 NO_x 去除率的实验数据, 式 (12) 的模拟数据偏低 $16.80\%\sim 22.54\%$, 式 (13) 的模拟数据偏高 $5.27\%\sim 11.00\%$ 。

2.3 营养液体积对脱硫脱硝效果的影响

在 SO_2 进气质量浓度为 $1\,200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 NO_x 进气质量浓度为 $800 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、气体流量为 $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、pH 为 7、转速为 $3 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 不同营养液体积下填料持液量的变化及 SO_2 和 NO_x 去除率的实验数据和模拟数据比较结果如图 4 所示。可以看出, 随着营养液体积从 17.3 L 增至 21.7 L , 填料持液量有明显上升, 因此, 液膜面积增加, 有助于 SO_2 的气-液传质过程, SO_2 去除率从 90.61% 上升至 97.73% , 能与式 (13) 模拟数据较好拟合, 平均绝对误差为 1.78% 。

NO_x 去除率的实验数据与式 (13) 的拟合数据平均绝对偏差为 7.89% , 优于式 (12)。填料持液量上升, 液膜面积增加有助于 NO_2 传质, 因此, 式 (13) 的拟合数据呈现上升趋势。而实验中 NO_x 去除率在营养液体积为 20.6 L 时达到最大, 为 90.83% ; 当营养液体积大于 20.6 L 后, NO_x 去除率出现了下降的趋势。有分析认为, 液膜面积增加虽有利于 NO_2 的气-液传质过程, 但会抑制 NO (NO_2 与水反应生成) 气-生物传质过程^[14]。当营养液体积小于 20.6 L 时, 对 NO_2 传质的促进大于对 NO 传质的抑制, 因此, 表现出 NO_x 去除率增加; 而当营养液体积大于 20.6 L 时, 对 NO 传质的抑制大于对 NO_2 传质的促进, NO_x 去除率下降。但依据生物传质控制的模型 (12), 没有表现出相同趋势, 这是因为模型假设 RDB 中液膜均匀分布且填料体积不变, 仅以液膜厚度表示填料持液量。而实验中, 持液量上升不仅会改变液膜厚度, 还会增大液膜面积。如图 5 所示, 随着营养液体积增加, 液面上升, 填料浸没体积增加, 有效体积减小, 这些均不利于 NO 生物传质过程^[23-24]。最后, 考虑到 SO_2 和 NO_x 都能保持理想的去除效果, 本实验的最佳营养液体积应为 20.6 L 。

2.4 EBRT 对脱硫脱硝效果的影响

增加 EBRT 是通过延长污染物与液相和生物相的接触和反应时间来提高 SO_2 和 NO_x 的去除率。在 SO_2 进气质量浓度为 $1\,200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 NO_x 进气质量浓度为 $800 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、气体流量为 $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、pH 为 7、转速为 $3 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、营养液体积为 19.5 L 时, 不同 EBRT 下 SO_2 和 NO_x 的去除率如图 6 所示。当 EBRT 从 37.68 s 增加至 75.36 s 时, SO_2 去除率从 93.06% 提高到 97.38% , NO 去除率从 68.81% 提高到 90% 。随着 EBRT 从 75.36 s 进一步增加到 301.44 s , SO_2 和 NO_x 的去除率开始放缓, 最终分别提高到 99.40% 和 98.41% 。从理论上来说, EBRT 越长, RDB 对 SO_2 和 NO_x 的去除效果越好。但从工程应用的角度上来说, 过长的 EBRT 意味资源浪费和成本增加。因此, 选一个相对较短且能保证 SO_2 和 NO_x 去除效果的 EBRT 是必要的。根据实验结果, 本实验中 EBRT 应为 75.36 s 。

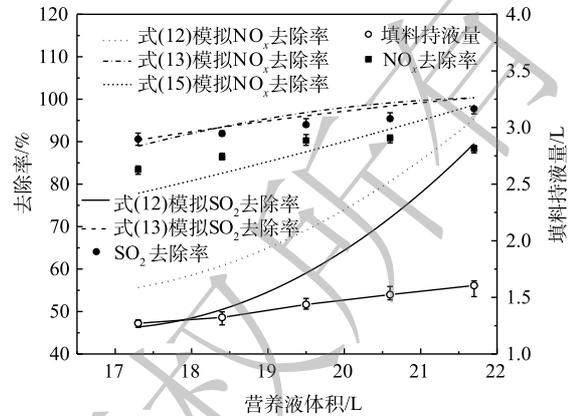


图 4 不同营养液体积下填料持液量的变化及 SO_2 和 NO_x 去除率的实验数据和模拟数据比较

Fig. 4 Liquid holdup in filler and comparisons of SO_2 and NO_x removal efficiencies between model results and experiment data at different volume of nutrient solution

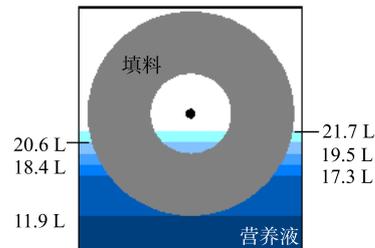


图 5 不同营养液体积下填料浸没情况示意图

Fig. 5 Diagram of liquid holdup in filler at different volume of nutrient solution

从式(12)和式(13)拟合情况来看,式(13)与SO₂去除率的实验数据更接近,平均绝对误差为4.01%。而在实验中,污染物的运动轨迹会受液相和生物相等分布不均的影响,无法保持理想的层流运动,使实际的EBRT大于理论值,且EBRT低,污染物流速快,与理想的层流运动差距更大,因此,在EBRT为37.86 s时,式(13)的模拟数据低于实际数据11.60%。NO_x去除率的实验数据仍位于式(12)和式(13)之间,平均绝对误差分别为16.68%和6.30%。

2.5 动力学模型修正

由上文可知,SO₂和NO_x去除率的实验数据与式(12)的模拟数据存在较大偏差,平均绝对误差分别为33.07%和17.59%。

优化后的式(13)对SO₂去除率的模拟数据与实验数据能拟合情况较好,平均绝对误差为2.68%,但式(13)对NO_x去除率的模拟数据与实验数据偏差依然较大,平均绝对误差为7.72%。

由于式(12)是依据生物反应控制来建立的,式(13)是依据液相反应控制来建立的,从图2、图3、图4和图6中可以看出,NO_x的实验数据始终介于式(12)与式(13)的模拟数据之间。此外,虽然NO_x在空气中会被完全氧化成NO₂,但NO₂和水发生化学反应仍会产生NO(式(14))。



由此可以推测,好氧条件下NO_x在RDB内的净化可能为NO₂和NO的综合反应,即通过生物相和液相的协同完成。根据反应式进一步分析,具体的反应过程应为:2/3的NO₂形成NO₃⁻进入液相,再通过DNB反硝化途径净化;其余1/3生成NO,直接被DNB吸收净化。因此,可将RDB好氧条件下NO_x的降解方程进行修正,结果见式(15)。

$$C_G = \frac{C_0}{3} \exp\left[-\frac{D_L \alpha^2 V}{(\varepsilon - W/V - \alpha \delta) W V_G} (R_0 - r)\right] + \frac{2C_0}{3} \exp\left[-\frac{\alpha \delta \mu_{\max} \rho_b}{(\varepsilon - W/V - \alpha \delta) V_G k_s} (R_0 - r)\right] \quad (15)$$

经修正后的式(15)与实验数据的拟合对比情况可以在图2、图3、图4和图6中看到,SO₂和NO_x实验数据与各动力学模型模拟数据的绝对误差见表2,式(13)与本实验SO₂去除率的实验数据

表2 各模型SO₂和NO_x模拟数据与实验数据的比较

Table 2 Comparisons of SO₂ and NO_x removal efficiencies between model results and experiment data

污染物	工艺条件	各模型模拟数据与实验数据间的绝对误差/%								
		式(12)			式(13)			式(15)		
		最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均
SO ₂	SO ₂ 浓度	53.62	9.34	33.79	8.54	0.42	3.89			
	NO _x 浓度	36.52	35.23	35.90	1.72	0.43	1.05			
	营养液体积	43.92	8.31	30.42	3.61	0.21	1.78			
	EBRT	56.61	2.06	32.18	11.60	0.60	4.01			
NO _x	SO ₂ 浓度	16.80	22.53	19.62	11.00	5.27	8.19	4.00	0.55	2.18
	NO _x 浓度	21.00	10.72	15.91	17.35	3.88	8.49	5.33	0.46	2.43
	营养液体积	27.15	6.56	17.59	11.65	5.87	7.89	9.95	2.12	4.97
	EBRT	31.00	0.91	16.68	15.17	1.58	6.30	6.67	1.29	3.16

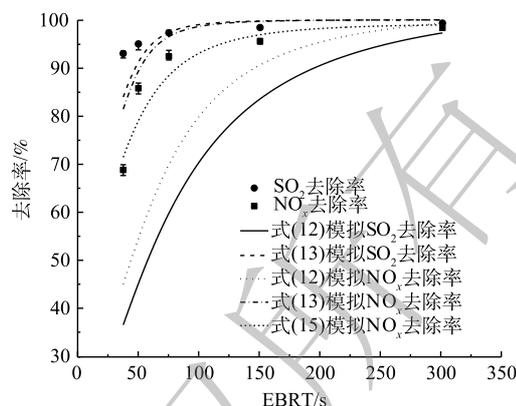


图6 不同EBRT下SO₂和NO_x去除率的实验数据和模拟数据比较

Fig. 6 Comparisons of SO₂ and NO_x removal efficiencies between model results and experiment data at different EBRT

能较好拟合, 平均绝对误差为 2.68%, 修正后式 (15) 与 NO_x 去除率实验数据更加契合, 平均绝对误差为 3.18%。

2.6 最佳工艺参数下 RDB 好氧脱硫脱硝效果

通过以上实验确定了 RDB 运行的最佳工艺参数, 即 SO_2 进气质量浓度为 $1\ 200\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 NO_x 进气质量浓度为 $800\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、温度为 $30\ ^\circ\text{C}$ 、气体流量为 $4\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、pH 为 7、转速为 $3\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、营养液体积为 19.5 L、EBRT 为 75.36 s。在此条件下, 式 (13) 预测得出的 SO_2 去除率为 96.56%, 式 (15) 预测得出的 NO_x 去除率为 88.17%。

最后, 连续运行 10 d, 考察 RDB 在最佳工艺条件下的脱硫脱硝效果, 期间 RDB 对 SO_2 和 NO_x 的去除效果如图 7 所示。 SO_2 的平均去除率为 96.81%, 与式 (13) 模拟数据相差 0.25%; NO_x 的平均去除率为 92.98%, 与式 (15) 模拟数据相差 4.81%, SO_2 和 NO_x 去除负荷分别为 $55.50\ \text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $35.53\ \text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 。此外, SO_2 和 NO_x 的出气质量浓度均低于 $100\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 能满足最初实验设计。

3 结论

1) SO_2 质量浓度增加, SRB 竞争力增强, 且中间产物 H_2S 会抑制 DNB 活性, 影响 NO 的生物传质过程, 导致降低 NO_x 去除率降低; 本实验最适 SO_2 质量浓度应该为 $1\ 200\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。由于 SO_2 的传质有液相控制, NO_x 质量浓度增加对 SO_2 的去除基本没有影响, 但由于受负荷限制, 最适 NO_x 质量浓度为 $800\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2) 营养液体积增加导致填料中持液量上升, 总体液膜面积增大, 从而有利于 SO_2 和 NO_2 的传质, 但不利于 NO 的生物传质过程; 在营养液体积为 20.6 L 时, NO_x 的去除率达到最大。EBRT 增加, 可提高 SO_2 和 NO_x 净化效果; 但 EBRT 过大, 就会降低去除负荷, 实验中最佳的 EBRT 为 75.36 s。

3) 好氧条件下, SO_2 的净化主要受液相传质过程控制, 实验数据与式 (13) 的拟合情况较好, 平均绝对误差为 2.68%; NO_x 的传质过程由生物相和液相协同完成, 实验数据与修正后的式 (15) 的模拟数据能较好吻合, 平均绝对误差为 3.18%。

4) 在最佳工艺参数下, SO_2 和 NO_x 的平均去除率分别为 96.81% 和 92.98%, 平均去除负荷分别为 $55.50\ \text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $35.53\ \text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$, 且出气质量浓度均低于 $100\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

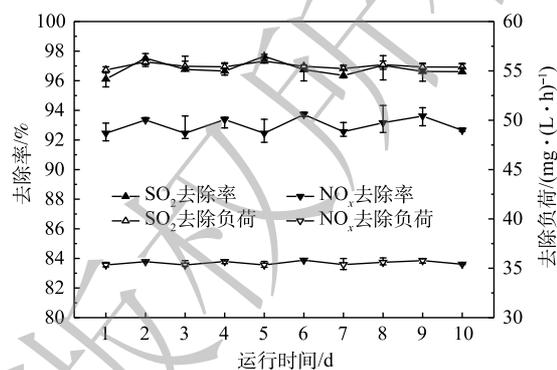


图 7 最佳工艺参数下 RDB 对 SO_2 和 NO_x 去除效果

Fig. 7 Effect of EBRT on the SO_2 and NO_x removal efficiency

参考文献

- [1] 李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 等. 2006-2010年珠三角地区SO₂特征分析[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1530-1537.
- [2] XIAO Z, LI D, ZHU Q, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ through a new wet recycling oxidation-reduction process utilizing micro-nano bubble gas-liquid dispersion system based on Na₂SO₃[J]. Fuel, 2020, 263: 116682.
- [3] ZHANG D, MA Z, WANG B, et al. V_xMn_(4-x)Mo₃Ce₂/Ti catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 88: 145-154.
- [4] 郑超群, 张良林, 孙珮石, 等. 化学强化法烟气同时脱硫脱氮的动力学研究[J]. 环境工程, 2018, 36(5): 110-114.
- [5] SUN C C, YUAN J Q, XU H, et al. Simultaneous removal of nitric oxide and sulfur dioxide in a biofilter under micro-oxygen thermophilic conditions: Removal performance, competitive relationship and bacterial community structure[J]. Bioresource Technology, 2019, 290: 1-8.
- [6] CHEN J, GU S Y, ZHENG J, et al. Simultaneous removal of SO₂ and NO in a rotating drum biofilter coupled with complexing absorption by Fe(II)(EDTA)[J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 114: 87-93.
- [7] WANG X C, XIAO Y B, PEI S S, et al. Effects of oxygen content on the simultaneous microbial removal of SO₂ and NO_x in biotrickling towers[J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2015, 20: 924-930.
- [8] 闫亮, 赵辉. 硫酸盐还原菌酶学性质及应用的研究进展[J]. 中国农学通报, 2020, 36(31): 13-19.
- [9] RINK R, KLOK J B M, HEERINGEN G J, et al. Increasing the selectivity for sulfur formation in biological gas desulfurization[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(8): 4519-4527.
- [10] MUYZER G, SOROLIN D Y, MAVROMATIS K, et al. Complete genome sequence of "Thioalkalivibrio sulfidophilus" HL-EbGr7[J]. Standards in Genomic Sciences, 2011, 4(1): 23-35.
- [11] JIN R, LIU T, LIU G, et al. Simultaneous heterotrophic nitrification and aerobic denitrification by the marine origin bacterium *pseudomonas* sp. ADN-42[J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 2015, 175(4): 2000-2011.
- [12] JI B, YANG K, ZHU L, et al. Aerobic denitrification: A review of important advances of the last 30 years[J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2015, 20(4): 643-651.
- [13] 陈浚, 蒋轶锋, 沙昊雷, 等. 生物转鼓过滤器反硝化去除NO的模型研究和实验验证[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(2): 344-350.
- [14] CHEN J, JIANG Y, CHEN J, et al. Dynamic model for nitric oxide removal by a rotating drum biofilter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3): 1047-1052.
- [15] 邹成贤, 郑成航, 张军, 等. 脱硫浆液中组分扩散及SO₂溶解的分子动力学研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(11): 2904-2910.
- [16] HAN Y Q, ZHANG W J. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ in exhausted gas through landfill leachate[J]. Indian Journal of Experimental Biology, 2010, 48(12): 1237-1242.
- [17] CALABROP S, MANNINA G, VIVIANI G. In sewer processes: Mathematical model development and sensitivity analysis[J]. Water Science & Technology, 2009, 60(1): 107-115.
- [18] 胡安辉, 郑平, 胡宝兰. 3种硝化污泥性能的比较研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2009, 41(6): 89-96.
- [19] 柯斯乐 E L. 扩散-流体系统中的传质[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 144.
- [20] 金鹏康, 杨珍瑞, 李蓉, 等. 反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 1982-1990.
- [21] OH S E, KIM K S, CHOI H C, et al. Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrifying sulphur bacteria[J]. Water Science & Technology, 2000, 42(3): 959-968.
- [22] CHEN J, LI B, ZHENG J, et al. Control of H₂S generation in simultaneous removal of NO and SO₂ by rotating drum biofilter coupled with Fe(II)(EDTA)[J]. Environmental Technology, 2018, 40(1): 1-35.
- [23] 黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 等. 复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 847-853.
- [24] TOMOYA H, YUSHI M, SHINGO N, et al. Structural basis of biological N₂O generation by bacterial nitric oxide reductase[J]. Science, 2010, 330(6011): 1666-1670.

(责任编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Performance and kinetic model optimization of simultaneous desulfurization and denitrification for rotating drum biofilter under aerobic conditions

SHA Haolei^{1,*}, SHEN Jiachen¹, HUANG Mengxia¹, CAI Luxiang², MAO Zhijuan¹

1. College of Biological & Environmental Sciences, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China; 2. College of Arts and Design, Ningbo University of Finance & Economics, Ningbo 315175, China

*Corresponding author, E-mail: hlsha@zwu.edu.cn

Abstract In order to explore a biological process that can efficiently and simultaneously desulfurization and denitrification, the rotating drum biofilter was taken as the experimental object, the effects of SO₂ mass concentration, NO_x mass concentration, nutrient solution volume and gas empty bed residence time in rotating drum biofilter on simultaneous desulfurization and denitrification under aerobic conditions were studied, and the fitted values of the kinetic model were compared with the experimental data. The results showed that the optimum conditions of simultaneous desulfurization and denitrification for rotating drum biofilter were SO₂ mass concentration of 1 200 mg·m⁻³, NO_x mass concentration of 800 mg·m⁻³, nutrient solution volume of 20.6 L and gas empty bed residence time of 75.36 s. The SO₂ purification process was mainly controlled by liquid phase mass transfer, and the NO_x mass transfer process was completed by the cooperation of biological phase and liquid phase. In addition, the kinetic model which can better describe the desulfurization and denitrification effect of rotating drum biofilter under aerobic condition was modified. Due to the differences of biological phase, liquid film, pollutant flow and other variables and assumptions, the average absolute errors of SO₂ and NO_x simulation data and experimental data were 2.68% and 3.18%, respectively. Under the optimum conditions, the average removal rates of SO₂ and NO_x were 96.81% and 92.98%, respectively, the average removal loads of SO₂ was 55.50 mg·(L·h)⁻¹ and NO_x was 35.53 mg·(L·h)⁻¹, respectively, and the outlet gas mass concentrations of SO₂ and NO_x were lower than 100 mg·m⁻³. It can be seen that the rotating drum biofilter is a feasible and efficient biological process for simultaneous desulfurization and denitrification.

Keywords rotating drum biofilter; sulfur dioxide; nitrogen oxide; desulfurization and denitrification; kinetic model