

叶杞宏,魏在山,李华琴,等. 2013. 膜生物反应器处理一氧化氮废气研究[J]. 环境科学学报,33(1):201-207

Ye Q H, Wei Z S, Li H Q, et al. 2013. Removal of nitrogen oxides in membrane bioreactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(1):201-207

膜生物反应器处理一氧化氮废气研究

叶杞宏, 魏在山*, 李华琴, 张再利, 樊青娟, 孙建良

中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275

收稿日期:2012-04-04 修回日期:2012-07-01 录用日期:2012-07-05

摘要:采用中空纤维膜生物反应器处理一氧化氮(NO)废气,考察系统长时间运行稳定性、闲置后恢复生物降解情况,研究了进气浓度、停留时间、液体喷淋量及 pH 对氮氧化物净化效率与传质系数的影响。膜生物反应器实现了 100 d 长时间高效稳定运行,闲置 38 d 后能在 1 周内迅速恢复;膜生物反应器对 NO 的净化效率最高可达 93.8%,适宜运行条件:液体 pH 值为 7.4,气体停留时间为 32 s,液体喷淋量为 3 mL·min⁻¹,其对应的膜传质系数为 7.39 × 10⁻⁵ mol·m⁻²·s⁻¹。膜生物反应器提高系统的 NO 传质效率,增强了降解效果,具有较好的抗负荷冲击能力,能适应非连续性生产的要求。

关键词:膜生物反应器;一氧化氮;传质;生化降解

文章编号:0253-2468(2013)01-201-07 中图分类号:X511 文献标识码:A

Removal of nitrogen oxides in membrane bioreactor

YE Qihong, WEI Zaishan*, LI Huaqin, ZHANG Zaili, FAN Qingjuan, SUN Jianliang

School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275

Received 4 April 2012; received in revised form 1 July 2012; accepted 5 July 2012

Abstract: A hollow fiber membrane bioreactor was employed to remove nitric oxide (NO) in gas phase. Experiments were conducted to examine the performance of the membrane bioreactor in the long run and its recovery ability after the shutdown. In addition, the effects of NO inlet concentration, empty bed residence time (EBRT), spray flow rate and pH of liquid phase on the NO removal efficiency and coefficient of mass transfer were investigated as well. The membrane bioreactor exhibited a good stability in 100 days operation period, and recovered within one week after a 38-days shutdown. The high NO removal efficiency of 93.8% was achieved under the optimal conditions of pH 7.4, EBRT 32s and liquid spray rate 3 mL·min⁻¹. Correspondingly, the coefficient of mass transfer was 7.39 × 10⁻⁵ mol·m⁻²·s⁻¹. Due to the enhancement of the NO mass transfer between gas and liquid phase, the membrane bioreactor obtained promising improvement in NO removal efficiency. It also showed good capacity in resisting shock loading and considerable potential in adapting to the discontinuous production of NO gas in practice.

Keywords: membrane bioreactor; NO; mass transfer; biodegradation

1 引言(Introduction)

氮氧化物(NO_x)是酸雨的成因之一,与碳氢化合物在大气温度较低且有强的阳光照射条件下会形成光化学烟雾,造成臭氧层的破坏。人类活动过程排放出大量氮氧化物,其中 95% 以上是一氧化氮(NO)。与物理化学方法相比,生物法具有运行费用低、无二次污染等优点。利用脱氮菌在厌氧或缺氧的条件下,将 NO_x 还原为无害的 N₂ (蒋文举等,

1999),用反硝化菌去除烟气中 NO (Jiang *et al.*, 2009),并研究反硝化去除 NO 动力学 (Chen *et al.*, 2009)。采用土壤、矿化垃圾和多孔碳等不同填料的生化反应器好氧硝化处理 NO (Okuno *et al.*, 2000; 陈建孟等,2003; 陈建孟等,2005)。传统生物法传质过程主要通过气液传质实现,但 NO 不易溶于水,气液传质速率慢,限制了生物降解速率,导致脱硝量小、装置大,难以应用。为强化 NO 传质,采用化学络合吸收结合生物转化去除氮氧化物 (Zhang *et al.*,

基金项目:广东省科技计划项目(No. 2011A030700010);企业委托横向项目(No. 7102651,7101614)

Supported by the Guangdong Science and Technology Program(No. 2011A030700010) and the Project commissioned by Enterprise(No. 7102651, 7101614)

作者简介:叶杞宏(1989—),男,E-mail:283737880@qq.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail:wzs89@126.com

Biography: YE Qihong(1989—), male, E-mail:283737880@qq.com; * **Corresponding author**, E-mail:wzs89@126.com

2008),生物脱硝依赖于 Fe(II) 浓度,用铁还原菌 *Enterococcus* sp. FR-3 菌将 Fe(III) 还原为 Fe(II),但该方法存在络合物再生困难 (Li *et al.*, 2011).

膜生物反应器 (membrane biofilm reactor, MBR) 将膜分离技术与生化反应器相结合,充分利用气体膜传质和微生物处理废气污染物,通过膜材料提高 NO 传质效果,并提供较大的比表面积作为生物降解的传质界面,有利于微生物的增长并提高单位体积的生物量,可提高对污染物的净化效率和负荷的耐受能力,大大增强了降解效果 (修光利等, 2010),是最具发展潜力的工业废气处理方法之一. 通过膜的扩散作用,使 NO 直接被膜材料表面的微生物吸附,进而被微生物吸收与降解,而作为微生物代谢基本所需的液相不再是传质的媒介 (修光利等, 2010; Kim *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2008). 采用 *Burkholderia vietnamiensis* G4 菌种挂膜的复合膜生物反应器比常规的生物过滤/滴滤法更有效,能承受更高的负荷 (Kumar *et al.*, 2008). 本研究采用中空纤维膜生物反应器处理一氧化氮废气,考察其长时间运行、闲置后恢复生物降解情况,研究其影响因素,以期为膜生物处理反应器产业化应用奠定基础.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验装置

实验流程如图 1 所示. NO 气体经过混合缓冲瓶与空气混合,从膜生物反应器的底部进入,被膜生物反应器净化处理后的气体从顶部排出. 营养液从膜生物反应器的顶部流入,底部流出,经过储液池

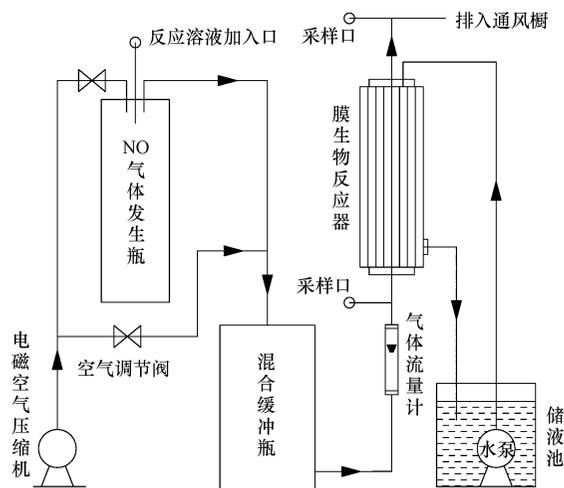


图 1 膜生物反应器处理一氧化氮废气实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the MBR for NO removal

池循环流动. 其中,膜生物反应器为自制的聚偏氟乙烯 (PDVF) 中空纤维膜组件,微孔平均孔径为 0.01 ~ 0.1 μm ,单根中空纤维膜外径为 450 μm ,壁厚 40 ~ 50 μm . 整个膜生物反应器的尺寸内径为 70 mm,长 190 mm. NO 气体采用动态制气法配制,配制得的 NO 与 NO₂ 的体积浓度比例范围约为 5:1. 通过螺旋止水夹调节营养液的喷淋量,并且定期向储液池投加营养物.

2.2 分析方法

NO 气体体积分数采用德国 TESTO 350-pro 气体分析仪检测,最低检出限体积分数为 0.1×10^{-6} ; 气体体积流量用玻璃转子流量计测定,测量范围为 0.06 ~ 1 L·min⁻¹; 循环液 pH 值用上海三信仪表厂的 pHB-3 型笔式 pH 计测定.

2.3 实验衡量指标和传质理论

(1) 净化效率

$$\eta = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

(2) 总传质系数

由传质速率方程和物料衡算可得:

$$Q_{\text{in}} C_{\text{in}} - Q_{\text{out}} C_{\text{out}} = AK\Delta C_m \quad (2)$$

式(2)中:

$$\Delta C_m = \frac{(C_{\text{in}} - C_{\text{in}}^*) - (C_{\text{out}} - C_{\text{out}}^*)}{\ln \frac{(C_{\text{in}} - C_{\text{in}}^*)}{(C_{\text{out}} - C_{\text{out}}^*)}} \quad (3)$$

在实验过程中,由于混合气中 NO 含量相对较低,在衡算过程中忽略了进出口气体体积的变化,即 $Q_{\text{in}} = Q_{\text{out}}$,通过简化式(2)可得总传质系数:

$$Q_{\text{in}}(C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) = AK\Delta C_m \quad (4)$$

对于该膜吸收体系,生化降解反应快速,进出口 NO 气相平衡浓度 C_{in}^* , C_{out}^* 很低,相对于气相进出口 NO 浓度可近似认为等于零,则式(4)可进一步简化为:

$$K = \frac{Q_{\text{in}} \ln \left(\frac{x_{\text{in}}}{x_{\text{out}}} \right)}{A_m} \quad (5)$$

式中, C_{in} , C_{out} 为气相进出口 NO 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), C_{in}^* , C_{out}^* 为进出口 NO 气相平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), Q_{in} 为进气流量 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$); x_{in} , x_{out} 为进出口 NO 体积分数; A_m 为膜面积 (m^2), 实验装置膜面积为 5.6 m^2 ; K 为总传质系数 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

3 结果与分析 (Results and analysis)

3.1 膜生物反应器运行稳定性

在 16 ~ 29 $^{\circ}\text{C}$ 的室温环境中,膜生物反应器处理

NO 废气的 100 d 的长时间运行曲线如图 2 所示. 启动初期: NO 进气体积分数为 $10 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, 气体流量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 液体喷淋量为 $5 \sim 10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 由于中空纤维膜组件存在着气体过膜压力, 在气体流量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 不喷淋液体的情况下, 阻力降为 5.26 kPa . 系统启动时, 向膜组件喷淋微生物与营养液混合液体, 膜组件外表面形成液膜, 系统阻力降增大, 系统阻力降为 7.24 kPa . 第 5 ~ 7 d, 系统净化效率快速增长, 从 25% 提升到 70%, 而系统阻力降也有增大, 第 7 d 的系统阻力降为 8.12 kPa . 加上观察膜组件外表面, 看到膜组件外表面生长着一层淡黄褐色生物膜, 与膜组件紧密结合, 表明膜生物反应器完成挂膜, 微生物得到高效驯化. 膜生物反应器连续运行, 提高进气体积分数为 $50 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, 气体流量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 液体喷淋量为 $1 \sim 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 第 24 d, 膜生物反应器对 NO 气体的净化效率超过 90%, 而系统阻力降增大到 8.31 kPa . 液体喷淋量下降, 而系统阻力降增大, 表明生物膜与膜组件结合更紧密, 而生物膜也在变厚. 第 25 d, 停止对膜生物反应器通入 NO 气体, 保持适宜的气体流量与液体喷淋量, 气体流量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 液体喷淋量为 $5 \sim 10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 膜生物反应器闲置 38 d. 第 63 d, 恢复 NO 气体通入膜生物反应器, 进气体积分数为 $50 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, 净化效率达 78%, 2 d 后净化效率达到 86%, 第 71 d 净化效率超过 90%, 实现高效运行. 这表明膜生物反应器具有长时间闲置后快速重新启动的能力, 可适用于非连续性生产工业的要求. 第 70 ~ 100 d, 考察各个因素对膜生物反应器净化效率的影响, 发现液体喷淋量降至 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 而液体 pH 值为 7.4, 气体流量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (气体停留时间为 32 s) 时, 净化效率高达 93.8%, 此时进气体积分数为 200×10^{-6} . 第 70 ~ 100 d 还进行了短时间高浓度冲击实验, 调节进气体积分数短时间高达 350×10^{-6} 时, 净化效率出现明显下降, 当进气体积含量恢复为 $50 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 后, 净化效果快速恢复, 期间净化效率保持在 80% 以上.

按照吸附-生物膜理论, NO 气体吸附在生物膜表面后, 会被微生物捕获, 并被好氧硝化降解为 NO_3^- 和厌氧反硝化降解为 N_2 , 由生物化学法吸收时为气膜控制. 按照吸收-生物膜理论, NO 气体首先同水接触并溶于水, 由气相转移到液相; 污染物被生物膜吸附, 进而被微生物吸收; 微生物将污染

物转化为无害的化合物 (孙珮石等, 1999). 膜生物反应器是利用中空纤维膜传质和微生物处理废气中 NO 气体, 膜比表面积达 $4500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, 膜表面成为生物附着的载体, 膜微孔为 NO 气体向液相传递提供了通道. 由于中空纤维膜具有较大的气液界面和优良的传质性能, 提高 NO 气液传质效率; 并提供较大的比表面积作为生物降解的传质界面, 有利于微生物的增长并提高单位体积的生物量, 可提高对 NO 气体的去除效率和容积负荷率, 增强了生物脱硝效果.

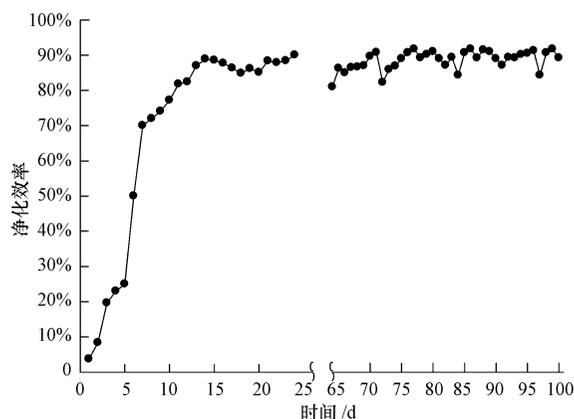


图 2 膜生物反应器长时间运行曲线

Fig. 2 Long-term run curve of the MBR

3.2 气体停留时间对 NO 生物净化效率与传质系数的影响

在工程应用中停留时间 (EBRT) 是表征反应器运行性能的关键参数. 中空纤维膜生物反应器的停留时间以膜的容积即参与反应的膜的容积计算 (Zhao *et al.*, 2011), 以膜的容积计算 NO 气体停留时间, 进气速率为 $0.10 \sim 0.25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 相应的气体停留时间为 $25.6 \sim 64.0 \text{ s}$. 在 NO 进气体积分数维持在 $169 \times 10^{-6} \sim 207 \times 10^{-6}$, 液体流量为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 液体 pH 值为 7.4 的实验条件下, 净化效率与传质系数随气体停留时间变化的曲线如图 3 所示. 随着气体停留时间增大, 净化效率显著提高, 当 EBRT 大于 30 s 时, 净化效率在 90% 以上. 停留时间为 32 s 时, NO 净化效率已达 93.8%, 气体停留时间越长就越有利于生物对 NO 吸附吸收和降解; 但气体停留时间增大意味着气体流速降低, 气体流速降低使气相边界层变厚, 气相侧阻力上升, 所以传质系数增加. 同时, 气体停留时间的延长将增大膜生物反应器的体积, 增加设备投资, 所以工程应用应选择适宜停留时间, 既能有效去除目标废气, 又能

降低设备费用。

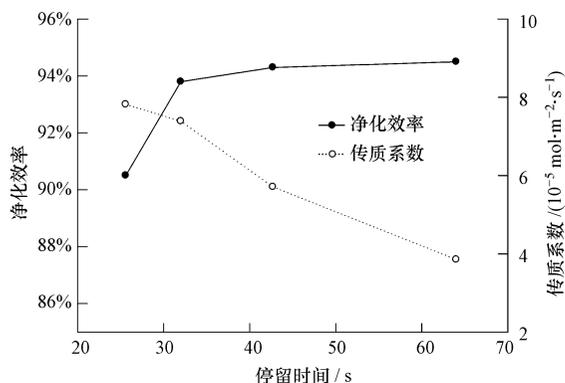


图3 停留时间对 NO 净化效率与传质系数的影响曲线

Fig. 3 Effect of residence time on degrading efficiency and coefficient of mass transfer

3.3 液体喷淋量对 NO 生物净化效率与传质系数的影响

循环液给微生物提供正常代谢所必需的氮、磷及其他一些微量元素,以及适度的湿度,有利于微生物生存与代谢。在相对稳定的实验条件下:NO 进气体积分数为 $69 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$, 气体流量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 液体 pH 值为 7.4, 考察液体喷淋量的范围为 $1 \sim 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 所得液体喷淋量对净化效率与传质系数的影响曲线如图 4 所示。膜生物反应器对 NO 的净化效率随着液体喷淋量增大而增大, 并在液体流量为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 净化效率出现峰值, 喷淋量的增大有利于带走生物膜上的微生物代谢产物, 使得气相与生物膜之间的浓度梯级增大, 生物膜更有效的对 NO 进行吸附吸收和降解。当喷淋量大于 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 净化效率不升反降。从吸附-生物膜理论(孙珮石等, 1999)可知, 过大的液体喷

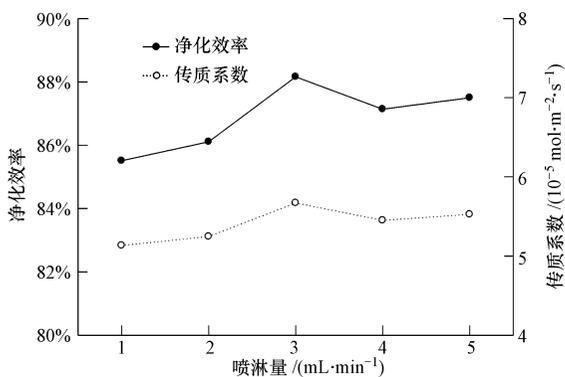


图4 喷淋量对净化效率与传质系数的影响曲线

Fig. 4 Effect of spray rate on degrading efficiency and coefficient of mass transfer

淋量会在膜的表面形成较大的液膜, 影响生物膜对 NO 有效吸附, 以 NO-生物膜为主的传质过程被转换为 NO-液相为主的传质过程, NO 不溶于水, 因而 NO 的净化效果降低。适宜的液体喷淋量能为生物代谢提供适宜的湿度环境与足够的营养物质, 同时又不被液膜阻碍 NO-生物膜之间的传质, 实现高效传质和高效 NO 净化。

3.4 循环液 pH 值对 NO 生物净化效率与传质系数的影响

循环液 pH 值是对膜生物反应器 NO 净化效率有着重要影响的因素, 会对微生物的生物活性产生影响, 从而对 NO-生物膜和 NO-液相两者的传质过程都会产生影响。实验使用 NaOH 或 HCl 溶液调节循环液的 pH 值。在 NO 进气体积分数为 $96 \times 10^{-6} \sim 117 \times 10^{-6}$, 气体流量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 液体流量为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的实验条件下, 考察循环液 pH 值在 6.2 ~ 7.7 之间对净化效率与传质系数的影响, 结果如图 5 所示。随着 pH 值增大, 膜生物反应器对 NO 的净化效率逐渐提高, 当 pH 值为 7.4 时, NO 净化效率最大, 净化效率为 91.8%, 微生物活性高, 传质系数大。在 pH 值大于 7.4 时, NO 净化效率有明显的下降。在膜生物反应器系统中同时存在着硝化菌和反硝化菌, 其中硝化细菌适宜的 pH 值范围约为 7.2 ~ 8.5 (Jiang *et al.*, 2009), 而反硝化细菌适宜的 pH 值范围约为 6.5 ~ 7.5 (叶蔚君等, 2008), 因为 7.4 处于硝化细菌与反硝化细菌适宜 pH 值范围的交集里, 故合理出现净化效率的峰值。同时, 膜生物反应器中的生物膜所处的微环境会不断吸附、吸收和降解 NO, 由于硝化作用产生 NO_3^- , 以致生物膜上的 pH 值比循环液中的 pH 值略低, 由此推断膜

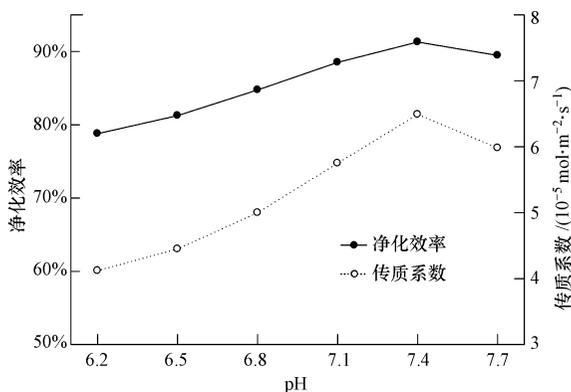


图5 循环液 pH 对净化效率与传质系数的影响曲线

Fig. 5 Effect of pH on degrading efficiency and coefficient of mass transfer

生物反应器中的微生物所处微环境的适宜 pH 值范围为 7.2 ~ 7.4, 而循环液 pH 值应维持在 7.4.

3.5 进气负荷对 NO 生物净化效率与传质系数的影响

当膜生物反应器连续正常稳定运行, 调节相对稳定的实验操作条件, 考察进气浓度对净化效率与传质系数的影响. 实验条件: 进气速率为 $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 循环液 pH 为 7.4, 液体流量为 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, NO 进气浓度对净化效率与传质系数的影响曲线如图 6 所示. 在 NO 进气体积分数低于 50×10^{-6} 时, 净化效率超过 90%, 随着体积分数增大, 净化效率降低, 当进气体积分数为 100×10^{-6} 左右时, 净化效率为 83%, 因为当 NO 进气体积分数升高时, 气相边界层增厚, 气相边界层阻力增大, 部分 NO 没能及时被生物膜捕获; 进气体积浓度在 $100 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 范围内, 随着进气体积分数增大, 净化效率缓慢上升, 这是因为膜组件最大的起到平均扩散 NO 的作用, NO 能通过膜孔与生物膜界面充分接触, 净化效率与传质系数都显著提升. 进气体积分数约为 200×10^{-6} 时, 净化效率大于 90%. 当进气体积分数进一步加大, 膜生物反应器的生化去除量有限, 部分 NO 未能与生物膜发生反应即离开膜生物反应器, 导致 NO 净化效率和传质系数下降.

本实验中中空纤维膜生物反应器在较短的 EBRT 实现了较高的 NO 去除效率, 去除负荷达到 $30.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. 表 1 总结了国内外相关文献与本实验的重要参数比较. 由表 1 可见, 比较传统生物方法如生物滴滤床、生物转鼓和生物过滤床, 膜生物反应器的 EBRT 缩短 50% 以上, 有效地缩小了反应器的体积, 净化效率与去除负荷即脱硝量也比一般的传统

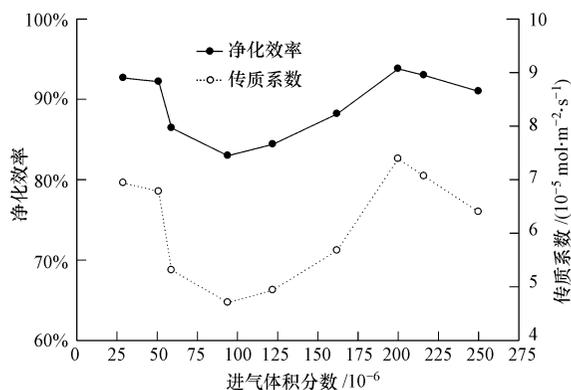


图 6 NO 进气浓度对净化效率与传质系数的影响曲线

Fig. 6 Effect of concentration on degrading efficiency and coefficient of mass transfer

生物方法高, 并且系统运行时, 循环液能较准确调节在 7.2 ~ 7.4 之间, 有利于微生物降解作用. 采用生物堆肥法净化 NO 的效率低, 且系统不稳定, pH 值也难以控制. 故传统生物方法 NO 气液传质速率慢、EBRT 较大, 净化效率波动大, 生物净化能力一般. 采用化学络合吸收结合生物转化法强化 NO 传质 (Zhang *et al.*, 2008), 去除负荷只能达到 $18.78 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. 但该方法存在络合物再生困难. 而中空纤维膜生物反应器具有较好净化 NO 性能, 并且潜在着巨大的生物净化能力, 不溶于水且难降解的废气污染物可考虑膜生物反应器进行处理. 同时, 由于膜生物反应中膜组件的气体过膜压力大, 膜生物反应器的阻力降较大, 需要对气体进行增压处理. 实验表明采用膜生物反应器去除 NO 是可行的, 净化效率高, EBRT 短, 去除负荷较大, 易于控制, 使微生物有较佳的活性, 具有较好的应用前景.

表 1 本实验结果与国内外文献结果的比较

Table 1 Comparison with results of references

| 工艺形态 | 温度/℃ | pH | 阻力降 /Pa | 运行时间 /d | 进气浓度 /($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) | EBRT /s | 去除负荷 /($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) | 净化效率 | 来源 |
|------------|----------------|-----------|---------|---------|-----------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------|-------|-------------------------------|
| 生物堆肥 | 22 ~ 37 | 7.0 | — | 49 | 670 | 16 | 95.00 | 64% | Flanagan <i>et al.</i> , 2002 |
| 生物滴滤床 | 30.0 ± 0.5 | 7.2 ~ 8.5 | <1167 | 120 | 536 | 90 | 19.00 | 90% | Jiang <i>et al.</i> , 2009 |
| 生物过滤床 | 23 | 6.0 | — | 175 | 335 | 60 | 17.11 | 93% | Woertz <i>et al.</i> , 2001 |
| 生物转鼓 | 28 | 6.5 ~ 7.5 | 250 | 12(启动) | 709 | 65 | 39.50 | 97.9% | 张海杰等, 2006 |
| 络合吸收-生物过滤床 | 50.0 ± 0.5 | — | — | 40 | 315 | — | 18.78 | 80% | Zhang <i>et al.</i> , 2008 |
| 中空纤维膜生物反应器 | 16 ~ 29 | 7.2 ~ 7.4 | 8310 | 100 | 268 | 32 | 30.20 | 93.8% | 本实验 |

3.6 反应过程机理推测

图 7 为膜生物反应器利用中空纤维膜传质的示意图. 膜材料与生物膜的结合体将气相与液相分隔两侧, O_2 和 NO 通过膜孔扩散到生物膜, 被生物膜利

用与吸收. 在 O_2 的传输过程中, 在扩散 O_2 的膜孔周围容易形成好氧区域, 但是在没有足够 O_2 扩散的区域容易形成局部厌氧环境, 独特的生物膜微环境里同时生长着好氧微生物和厌氧微生物, 并且在适宜

的微环境下都有着较高的活性。

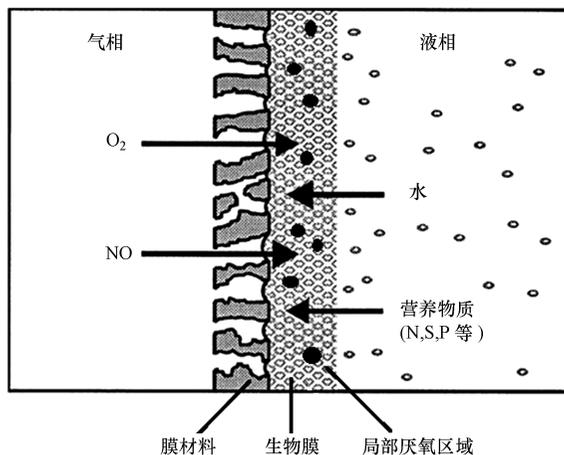
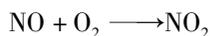


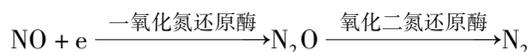
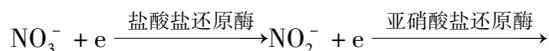
图7 膜生物反应器的传质示意图

Fig. 7 Schematics of mass transfer of membrane bioreactor

NO 气体的净化需要通过膜扩散与生物膜降解共同作用下完成. 第一步是实现 NO 的捕获与转化. NO 气体透过中空纤维膜的膜孔扩散到附着生长的生物膜, 扩散过程中, 一部分 NO 被空气中的 O_2 氧化为 NO_2 , 另一部分 NO 被生物膜捕获, 好氧环境中的亚硝化细菌将 NO 被氧化成 NO_2^- , 进而被硝化细菌氧化 NO_3^- (陈建孟等, 2005).



第二步是在微生物作用下将第一步的转化产物实现无害的转化或利用. 在生物膜局部厌氧区域中生长着反硝化菌, 一部分 NO_3^- 被微生物利用, 同化反硝化(合成代谢)将 NO_3^- 还原成有机氮化物, 成为菌体; 另一部分 NO_3^- 被微生物转化, 异化反硝化(分解代谢)将 NO_3^- 转化为 N_2 . 在微生物的硝化作用与反硝化作用下, 最终达到脱硝目的.



同时, 另有研究表明, 细菌反硝化酶系和有氧呼吸系统同时存在, O_2 不是抑制反硝化酶活性和反硝化酶生成的直接因素 (Okuno *et al.*, 2000), 在好氧环境中, NO 被生物膜吸附, 有可能被直接还原为 N_2 .



4 结论 (Conclusions)

1) 膜生物反应器 2 周内能较快完成挂膜, 并实现 100 d 长时间高效稳定运行. 在闲置 38 d 后, 系统能在 2 d 内快速启动并恢复.

2) 在适当的操作条件下, NO 的净化效率可达 93.8%, 去除负荷为 $30.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. 实验条件: 液体 pH 值为 7.4, 气体停留时间为 32 s, 液体流量 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 其对应的膜传质系数为 $7.39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

3) 膜生物反应器实现了高效 NO 气体废气的净化, EBRT 短, 去除负荷大. 但膜生物反应器依然受进气浓度, 液体喷淋量, 循环液 pH 值等因素影响, 适当调节参数, 能使系统达到更佳的净化效果.

4) 膜材料的结构为微生物生长提供了独特的微环境, 加上膜扩散与生物膜降解共同作用, NO 实现无害的转化为 N_2 和被微生物自身代谢利用, 烟气达到脱硝目的.

参考文献 (References):

- Chen J, Jiang Y F, Chen J M, *et al.* 2009. Dynamic model for nitric oxide removal by a rotating drum biofilter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2/3): 1047-1052
- 陈建孟, Lance H, 陈浚, 等. 2003. 自养型生物过滤器硝化氧化一氧化氮 [J]. *环境科学*, 24(2): 1-6
- 陈建孟, 马建锋, 王家德, 等. 2005. 生物滤床中一氧化氮的好氧去除过程研究 [J]. *环境科学学报*, 25(11): 1436-1442
- Flanagan W P, Apel W A, Barnes J M. 2002. Development of gas phase bioreactors for the removal of nitrogen oxides from synthetic flue gas streams [J]. *Fuel*, 81(15): 1953-1961
- Jiang R, Huang S B, Chow A T, *et al.* 2009. Nitric oxide removal from flue gas with a biotrickling filter using *Pseudomonas putida* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2/3): 432-441
- 蒋文举, 毕列锋, 李旭东. 1999. 生物法废气脱硝研究 [J]. *环境科学*, 20(3): 34-37
- Kim D J, Kim H. 2005. Degradation of toluene vapor in a hydrophobic polyethylene hollowfiber membrane bioreactor with *Pseudomonas putida* [J]. *Process Biochemistry*, 40(6): 2015-2020
- Kumar A, Dewulf J. 2008. Continuous operation of membrane bioreactor treating toluene vapors by *Burkholderia vietnamiensis* G4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 140(1/3): 193-200
- Li W, Liu N, Cai L L, *et al.* 2011. Reduction of Fe(III) chelated with citrate in an NOx scrubber solution by *Enterococcus* sp. FR-3 [J]. *Bioresource Technology*, 102(3): 3049-3054
- Okuno K, Hirai M, Sugiyama M, *et al.* 2000. Microbial removal of

- nitrogen monoxide (NO) under aerobic conditions [J].
Biotechnology Letters, 22(1) : 77-79
- 孙珮石, 杨显万, 谢蕴国, 等. 1999. 生物法净化低浓度挥发性有机废气的动力学问题探讨[J]. *环境科学学报*, 19(2) : 153-158
- Woertz J R, Kinney K A, Szanislo P J. 2001. A fungal vapor phase bioreactor for the removal of nitric oxide from waste gas streams[J].
Journal of the Air and Waste Management Association, 51(6) : 895-902
- 修光利, 张晓峰, 赵康, 等. 2010. 中空纤维膜生物反应器处理二甲苯废气[J]. *环境工程学报*, 4(10) : 2287-2292
- 叶蔚君, 魏在山, 郑期展. 2008. 生物滴滤塔处理低浓度氮氧化物[J]. *化工进展*, 27(8) : 1265-1268
- 张海杰, 罗阳春, 王家德, 等. 2006. 生物转鼓反硝化净化一氧化氮废气[J]. *中国环境科学*, 26(3) : 262-265
- Zhang S H, Cai L L, Mi X H, *et al.* 2008. NO_x Removal from simulated flue gas by chemical absorption-biological reduction integrated approach in a biofilter[J]. *Environmental Science & Technology*, 42(10) : 3814-3820
- Zhao Y, Liu Z J, Liu F X, *et al.* 2011. Cometabolic degradation of trichloroethylene in a hollow fiber membrane reactor with toluene as a substrate[J]. *Journal of Membrane Science*, 372(1/2) : 322-330