

学校编码: 10384
学 号: 20620141151407

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微藻脱硝固碳净化烟气工艺研究

Study on denitrification and carbon fixation from flue gas
via microalgae

福建省科技计划项目 (2015Y0080)

陈弘俊

指导教师姓名: 贾立山 教授

企业导师姓名: 林鸿汉 高工

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2017 年 5 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

工业烟气排放导致的大气污染和温室效应已经严重威胁人类的生存发展。微藻净化烟气，成本低廉、操作简便、环境友好，是当前的研究热点之一。但该方法目前存在烟气脱硝固碳率低、微藻容易中毒失活等问题，限制了微藻净化烟气的工业化应用。基于这些问题，本论文对烟气的预处理工艺、微藻吸收工艺、藻液循环工艺等进行了研究，主要得到了以下结果：

(1) 烟气 NO 浓度为 500ppm 时，烟气流速 0.1vvm，使用 pH=10~11 的碱液吸收，和直接吸收工艺吸收率仅为 29% 相比，O₃/NO 的摩尔比为 1.5~2 的臭氧氧化预处理工艺，可以达到 90% 以上的 NO 吸收率，显著增强了系统对 NO 的吸收能力。

(2) 碱性废液（即采收后的螺旋藻培养液）吸收烟气，CO₃²⁻/HCO₃⁻ 缓冲对能够维持藻液 pH 值在适宜的碱性范围，避免了藻液的酸化，显著提高了螺旋藻细胞的环境适应能力和生物活性，在 10%~20% CO₂、0.5~1vvm 通气比的烟气条件下，螺旋藻细胞的生长情况仍维持与正常培养相近的水平，有效克服了烟气的抑制。

(3) 研究了生长环境不同的藻种脱硝固碳情况，结果表明，藻生长所需的 pH 值范围和藻对一氧化氮、二氧化碳的吸收转化能力差异，显著影响微藻脱硝固碳效率。

(4) 交替通气工艺显著提升了微藻的生物活性和脱硝固碳率。在柱式反应器中通入烟气（20% CO₂，500ppm NO，0.3vvm），12h 烟气和 12h 空气的交替通气所对应的最大生物量比连续通气高 9%。连续通气的脱硝率为 90%，固碳率为 2.8%，交替通气的脱硝率为 93%，固碳率为 6.7%。交替通气工艺使藻液 pH 保持在碱性范围，更有利于微藻的生长。

(5) 螺旋藻废液循环吸收烟气工艺既可节约用水，也是养藻废水的深度处理。经过 5 次循环后，废液中残留的无机碳离子浓度降低至原浓度的 18%，TN 降低为原浓度的 27%，TP 降低为原浓度的 30%。平均生物量可达 3.5g/L，在第 3 循环批次生物量可达 3.8g/L，与实验室正常培养的平均生物量相当。

(6) 设计了多层贴附式光反应器，烟气（20% CO₂，500ppm NO，0.3vvm）的脱硝率可达 97%，固碳率可达 10%，其中生物脱硝率 90%，生物固碳率 9%。

关键词：微藻；烟气；脱硝；固碳；光生物反应器

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Industrial flue gas emissions lead to air pollution and greenhouse effect that has been a serious threat to survival and development of the human. Purification of flue gas using microalgae with low cost, easy to operate and environment protection, becomes the current research hotspot. However, this method exists some problems, such as low carbon sequestration rate, microalgae is susceptible to deactivation, the process product and accumulate wastewater, and so on. Based on these problems, this paper focuses on the pretreatment process, microalgae absorption process, algae culture recycling process. The main results are as follows:

(1) When the flue gas contained 500ppm NO with 0.1vvm flow rate, using pH=10~11 alkali solution to absorb, the traditional process that alkaline solution absorbs NO only got absorption rate about 29%. As for NO pretreatment of ozone oxidation, More than 90% NO absorption rate can be achieved when the molar ratio of O₃/NO is 1.5~2.

(2) Absorption of flue gas using alkaline waste liquid (*Spirulina* culture medium after harvest), the CO₃²⁻/HCO₃⁻ buffer system was able to maintain the pH value of algae culture in the appropriate alkaline range, and get rid of the acidification of algae. The ability of environmental adaptation and biological activity of *Spirulina* was significantly improved. The cells maintained the ideal growth and carbon sequestration rate under the concentration of 10%~20% CO₂ and 0.5~1vvm flow rate of flue gas.

(3) The denitrification and carbon sequestration via microalgae in different growth environments were studied, which indicated that the differences of pH range and the ability of absorption and transformation of nitric oxide and carbon dioxide in algae significantly affected the efficiency of denitrification and carbon sequestration.

(4) The intermittent aeration process significantly enhanced the biological activity and denitrification carbon sequestration rate. The maximum biomass of 12h flue gas: 12h air intermittent ventilation was 9% higher than that of continuous ventilation when flue gas with 20% CO₂, 500ppm NO and 0.3vvm flow rate flew into

the bubble column reactor. The denitrification rate and the carbon sequestration rate of continuous aeration was about 90% and 2.8%, respectively. The denitrification rate and the carbon sequestration rate of intermittent aeration was about 93%, 6.7%, respectively.

(5) Circulating absorption of flue gas using *Spirulina* waste liquid, this process not only can save water, but also the deep treatment of the wastewater. The concentration of inorganic carbon ions, TN and TP in the wastewater was reduced to 18%, 27%, and 30% of the original concentration, respectively. The average biomass could reach 3.5g/L, and in the third cycle batch had the highest biomass 3.8g/L. The average biomass of the normal culture was 3.8g/L.

(6) A multi-layer reactor was designed, the denitrification rate and the carbon sequestration rate of flue gas (20%CO₂, 500ppm NO, 0.3vvm) is up to 97% and 10%, respectively, in which the biological nitrogen fixation rate was 90% and the biological carbon sequestration rate was 9%.

Keywords: Microalgae; Flue gas; Denitrification; Carbon sequestration; Photobioreactor

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 烟气脱硝固碳工艺概述	1
1.2.1 烟气脱硝工艺研究现状.....	1
1.2.2 烟气固碳工艺研究现状	3
1.2.3 烟气同时脱硝固碳工艺研究现状.....	4
1.3 微藻培养与应用	4
1.3.1 微藻简介	4
1.3.2 微藻应用	5
1.3.3 光生物反应器	6
1.4 微藻脱硝固碳净化烟气	9
1.4.1 稀释烟气	10
1.4.2 反应器串联.....	10
1.4.3 交替通气	10
1.4.4 改良培养液	10
1.5 本论文的研究意义和研究内容	10
第二章 实验部分	12
2.1 实验材料	12
2.1.1 主要试剂.....	12
2.1.2 仪器设备和材料.....	13
2.1.3 微藻培养液和室内保种.....	13
2.1.4 碱液、藻液、废液	15
2.2 实验方法	16
2.2.1 1L 立柱式光生物反应器	16

2.2.2 中试 20L 和 500L 光生物反应器	17
2.2.3 多层塔式固态光生物反应器	18
2.2.4 螺旋藻培养液的循环利用	19
2.3 分析方法	19
2.3.1 微藻生物量测定	19
2.3 生长速率、脱硝速率、固碳速率、脱硝率、固碳率的计算	19
2.3.3 培养液中无机碳浓度测定	20
2.3.4 培养液中氮浓度测定	20
2.3.5 培养液中磷浓度测定	20
2.3.6 藻细胞中碳含量和氮含量测定	20
2.3.7 臭氧浓度测定	20
第三章 微藻烟气脱硝研究	21
3.1 引言	21
3.2 结果与讨论	21
3.2.1 臭氧氧化吸收氮氧化物	21
3.2.1.1 pH 和 O ₃ /NO 摩尔比对 NO 氧化吸收的影响	21
3.2.1.2 温度对 NO 氧化吸收的影响	23
3.2.1.3 臭氧氧化和直接通气的 NO 吸收情况比较	23
3.2.2 螺旋藻生物脱硝研究	24
3.2.2.1 温度对螺旋藻生长和脱硝速率的影响	24
3.2.2.2 光强对螺旋藻生长和脱硝速率的影响	26
3.2.2.3 NO 浓度对螺旋藻生长和脱硝速率的影响	28
3.2.2.4 初始接种浓度对螺旋藻生长和脱硝速率的影响	29
3.2.2.5 气体流速对螺旋藻生长的影响	30
3.2.2.6 亚硝酸盐对螺旋藻生长的影响	32
3.2.3 盐藻生物脱硝研究	35
3.2.3.1 温度对盐藻生长和脱硝的影响	35
3.2.3.2 光强对盐藻生长和脱硝的影响	36
3.2.3.3 NO 浓度对盐藻生长和脱硝的影响	37

3.2.3.4 初始接种浓度对盐藻生长和脱硝的影响.....	38
3.2.3.5 通气速率对盐藻生长和脱硝的影响.....	39
3.3 本章小结	39
第四章 微藻烟气固碳研究	41
4.1 引言	41
4.2 结果与讨论	41
4.2.1 螺旋藻烟气固碳研究	41
4.2.1.1 螺旋藻碱性废液	41
4.2.1.2 不同温度对螺旋藻生长和固碳的影响	42
4.2.1.3 不同光照对螺旋藻生长和固碳的影响	43
4.2.1.4 CO ₂ 浓度对螺旋藻生长和固碳的影响.....	44
4.2.1.5 初始接种浓度对螺旋藻生长和固碳的影响	46
4.2.1.6 通气速率对螺旋藻生长和固碳的影响	47
4.2.2 盐藻烟气固碳研究.....	48
4.2.2.1 温度条件对盐藻生长和固碳影响	48
4.2.2.2 光强对盐藻生长和固碳影响	49
4.2.2.3 CO ₂ 浓度对盐藻生长和固碳影响.....	50
4.2.2.4 初始浓度和通气速率对盐藻生长和固碳影响.....	52
4.2.3 微藻脱硝和固碳最佳条件比较	52
4.2.3.1 螺旋藻脱硝和固碳最佳条件比较	52
4.2.3.2 盐藻脱硝和固碳最佳条件比较.....	53
4.2.4 盐藻中试放大固碳研究.....	53
4.2.4.1 中试期间气候和天气变化.....	53
4.2.4.2 海水培养基的优化	54
4.2.4.3 不同碳源的比较.....	56
4.2.4.4 盐藻同时固定二氧化碳和积累 β-胡萝卜素研究.....	56
4.3 本章小结	58
第五章 微藻烟气同时脱硝固碳研究	60
5.1 引言	60

5.2 结果与讨论	60
5.2.1 柱式反应器脱硝固碳研究	60
5.2.1.1 连续通气工艺	60
5.2.1.2 交替通气工艺	62
5.2.1.3 螺旋藻废液循环吸收烟气工艺	65
5.2.2 多层塔式固态反应器脱硝固碳研究	68
5.2.2.1 连续通气工艺脱硝固碳	68
5.2.2.2 交替通气工艺脱硝固碳	70
5.2.2.3 多层塔式固态反应器生物膜分析	72
5.3 本章小结	73
第六章 结论与建议	74
6.1 结论	74
6.2 建议	75
参考文献	76
在学期间研究成果	85
致谢	86

Contents	
Abstract(Chinese)	I
Abstract(English)	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background	1
1.2 Technologies for flue gas denitrification and carbon sequestration	1
1.2.1 Research status of flue gas denitration technologies	1
1.2.2 Research status of flue gas carbon sequestration technologies	3
1.2.3 Simultaneous denitrification and carbon sequestration process.....	4
1.3 Microalgae cultivation and applications	4
1.3.1 Microalgae introduction	4
1.3.2 Microalgae application	5
1.3.3 Photobioreactor	6
1.4 Microalgae purifying flue gas processes	9
1.4.1 The dilution of flue gas.....	10
1.4.2 Reactor in series	10
1.4.3 Intermittent ventilation	10
1.4.4 Improve culture medium	10
1.5 The research significance and research content of this paper	10
Chapter 2 Experimental part	12
2.1 Experimental materials	12
2.1.1 Main reagent	12
2.1.2 Equipment and materials	13
2.1.3 Microalgae culture medium and indoor conservation.....	13
2.1.4 Alkali liquid、 algal culture、 waste liquid.....	15
2.2 Experimental methods	16
2.2.1 1L cylindrical photobioreator	16

2.2.2 20L and 500L photobioreactor in Pilot experiment	17
2.2.3 Multi-layer solid-phase photobioreactor	18
2.2.4 Circulating utilization of <i>Spirulina</i> culture medium.....	19
2.3 Analysis methods.....	19
2.3.1 Microalgae biomass determination	19
2.3.2 Determination of growth rate, nitrogen fixation rate and carbon sequestration rate of microalgae	19
2.3.3 Determination of inorganic carbon concentration in culture medium ..	20
2.3.4 Determination of nitrogen concentration in culture medium	20
2.3.5 Determination of phosphorus concentration in culture medium.....	20
2.3.6 Determination of carbon and nitrogen content in algae cells	20
2.3.7 Ozone concentration measurement	20
Chapter 3 Study on denitrification by microalgae	21
3.1 Background	21
3.2 Results and discussion	21
3.2.1 Ozone oxidation of nitrogen oxides	21
3.2.1.1 Effects of molar ratio of O ₃ /NO and pH on the oxidation of NO.....	21
3.2.1.2 Effects of temperature on oxidation and absorption of NO	23
3.2.1.3 Comparison between ozone oxidation and direct ventilation.....	23
3.2.2 Study on biological denitrification by <i>Spirulina</i>	24
3.2.2.1 Effects of temperature on the growth and denitrification rate	24
3.2.2.2 Effects of light intensity on the growth and denitrification rate	26
3.2.2.3 Effects of NO concentration on the growth and denitrification rate ..	28
3.2.2.4 Effects of inoculum concentration on the growth and denitrification rate.....	29
3.2.2.5 Effects of gas flow rate on the growth of <i>Spirulina platensis</i>	30
3.2.2.6 Effects of nitrite on the growth of <i>Spirulina platensis</i>	32
3.2.3 Study on biological denitrification by <i>Dunaliella salina</i>	35
3.2.3.1 Effects of temperature on the growth and denitrification	35

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库