



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105985909 A

(43) 申请公布日 2016. 10. 05

(21) 申请号 201510046935. 8

(22) 申请日 2015. 01. 29

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化工
科学研究院

(72) 发明人 荣峻峰 朱俊英 纪洪波 周旭华
黄绪耕

(51) Int. Cl.

C12N 1/12(2006. 01)

B01D 53/84(2006. 01)

C12P 7/06(2006. 01)

C12P 21/00(2006. 01)

C12P 7/64(2006. 01)

C10L 1/02(2006. 01)

C10L 5/40(2006. 01)

权利要求书2页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称

一种生产微藻生物质与工业废气脱硝的联合
方法及系统

(57) 摘要

本发明涉及一种生产微藻生物质与工业废气脱硝的联合方法及系统，其中的方法包括：(1) 养殖微藻的步骤；(2) 从藻液中分离出微藻以得到微藻和碱性残液的步骤；(3) 从微藻中提取生物质的步骤；和 (4) 利用碱性残液将工业废气中的 NO_x 转化为硝盐，并用其为微藻养殖过程提供氮源的步骤。本发明构筑了一种减排工业废气污染物与生产微藻生物质的循环经济模式。

1. 一种生产微藻生物质和工业废气脱硝的联合方法,包括以下步骤:
 - (1) 养殖微藻的步骤;该步骤中,依靠微藻代谢使该步骤结束时的藻液呈碱性;
 - (2) 从步骤(1)收获的藻液中分离出微藻以得到微藻和碱性残液的步骤;
 - (3) 从步骤(2)得到的微藻中,提取油组合物、蛋白质、碳水化合物、核酸、色素、维生素、生长因子之一或其任意组合的步骤;
和
 - (4) 下述的步骤(A)、步骤(B)之一或二者的组合;
 - (A) 用步骤(2)得到的碱性残液吸收工业废气中的NO_x,用吸收NO_x后的溶液为步骤(1)的养殖微藻过程提供氮源的步骤;
 - (B) 将工业废气中的NO_x转化为硝酸和/或亚硝酸,将步骤(2)得到的碱性残液与所述硝酸和/或亚硝酸混合,用该混合溶液为步骤(1)的微藻养殖过程提供氮源的步骤。
2. 根据权利要求1所述的方法,(1)中的养殖方式为异养培养和/或光能兼养。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所使用的有机碳源选自糖、有机酸、有机酸盐、醇、纤维素水解物和与淀粉水解物中的至少一种。
4. 根据权利要求2或3所述的方法,其特征在于,将所用的有机碳源的浓度控制在0.1g/L藻液~30g/L藻液。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,养殖方式为光能自养或光能兼养时,光强为1000~200000勒克斯。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,养殖方式为光能自养或光能兼养时,用含CO₂的气体作为无机碳源。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述含CO₂的气体为经过净化处理的工业废气,或者为不含有SO_x和NO_x的工业废气。
8. 根据权利要求1~7任一所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的为微藻提供氮源的溶液中,以氮原子计,含氮化合物的量为0.1~400mmol/L。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的工业废气为不含有SO_x的工业废气或经过脱硫处理的工业废气。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在养殖微藻后期,不提供或少提供CO₂或pH调节剂,依靠微藻代谢碱金属营养盐使养殖结束时的藻液呈碱性;所述的碱金属营养盐为碱金属硝酸盐、碱金属亚硝酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属磷酸盐、碱金属磷酸氢盐之一或它们的组合。
11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)的养殖过程中,向藻液中加入EM菌。
12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,EM菌的加入量为1×10⁶个/L藻液~9×10⁸个/L藻液,优选为1×10⁷个/L藻液~5×10⁸个/L藻液。
13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的微藻为绿藻或蓝藻。
14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,培养温度为15~40℃,藻液pH值为6~11。
15. 一种生产微藻生物质和工业废气脱硝的系统,该系统包括:
 - (1) 用于养殖微藻的光能自养单元、光能兼养单元、异养培养单元之一或者它们的任意

组合；

- (2) 用于将收获的藻液分离成微藻和碱性残液的分离单元；
- (3) 用于从微藻中，提取油组合物、蛋白质、碳水化合物、核酸、色素、维生素、生长因子之一或其任意组合的提取单元；
- (4) 用(2)中碱性残液吸收工业废气中的NO_x的脱硝单元、将工业废气中的NO_x转化为硝酸和/或亚硝酸的脱硝单元之一或二者的组合；

(5) 下述的物料输送途径(A)、物料输送途径(B)之一或二者的组合；

- (A) 用于将(2)中的碱性残液与(4)中获得的硝酸和/或亚硝酸混合并输送至(1)中养殖单元的物料输送途径；
- (B) 用于将(2)中的碱性残液输送至(4)中碱液脱硝单元的物料输送途径，和用于将所述碱液脱硝单元中吸收NO_x后的溶液输送至(1)中养殖单元的物料输送途径。

16. 一种利用生物质发酵生产乙醇的方法，其特征在于，原料由权利要求1的方法制得。

17. 一种生产蛋白质纤维的方法，其特征在于，原料为权利要求1的方法制得的蛋白质。

18. 一种生产生物燃料的方法，其特征在于，原料为权利要求1的方法制得的油组合物。

19. 根据权利要求18所述的方法，其特征在于，通过选自蒸馏、抽提、加氢、裂化、异构化、叠合的组合工艺，将油组合物加工成汽油燃料、柴油燃料和喷气燃料中的一种或几种。

20. 一种生产生物燃料的系统，包括：

- (1) 选自蒸馏单元、抽提单元、加氢单元、裂化单元、异构化单元、叠合单元的组合；
- (2) 权利要求15中定义的系统；
- (3) 用于将(2)中获得的油组合物输送至(1)中单元的物料输送途径。

一种生产微藻生物质与工业废气脱硝的联合方法及系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产微藻生物质与工业废气脱硝的联合方法及系统。

背景技术

[0002] 能源与环境是人类社会可持续发展所面临的重要课题。一方面,支撑人类现代文明的化石能源不可再生,开发替代能源迫在眉睫;另一方面,利用化石能源时所产生的废气与污水,已经对环境造成了严重的影响,这些问题需要有统筹协调的解决方案。

[0003] 微藻是种类繁多且分布极广的水生低等植物,它们通过高效的光合作用,将光能转化为脂肪或淀粉等碳水化合物的化学能,被誉为“阳光驱动的活化工厂”。利用微藻生产生物能源和化学品有望同时达到“替代化石能源、净化废气与污水”的双重目的。

[0004] 工业废气中的氮氧化物 (NOx) 是主要的大气污染物之一,其不仅会产生光化学烟雾和酸雨,还会导致严重的温室效应,是大气雾霾的主要诱因,因此工业废气的脱硝问题日益受到人们的重视。催化还原法 (SCR) 与非催化还原法 (SNCR) 是目前常用的废气脱硝方法,这两种方法均将 NOx 还原成低价值的氮气,没有达到资源化利用 NOx 的目的。碱液吸收法的工艺流程和设备相对简单,并且可以将 NOx 转化成有用的亚硝酸盐和 / 或硝酸盐,但该方法存在以下的不足:碱液浓度不能太高,否则会在吸收 NOx 过程中出现结晶,造成吸收塔的堵塞,而在低碱浓度下,必然会增加提取硝盐的能耗。硝酸吸收法是另一类已工业应用的废气脱硝方法,该方法用硝酸水溶液吸收 NOx,可以获得更多的硝酸。硝酸吸收法更适合硝酸制造企业,对于其他企业而言,硝酸的存储以及吸收工艺的经济性存在问题。

[0005] 氮是微藻生长过程中消耗最快、最易缺乏的营养元素之一。大量消耗的氮肥对养殖微藻而言是昂贵的,如果能将养殖微藻与工业废气脱硝结合起来,一方面可以利用 NOx 为微藻生长提供氮肥,从而降低养殖微藻的成本;另一方面又可以净化废气、减少 NOx 的排放,产生更大环境效益。已有一些文献公开了“将工业废气直接通入微藻养殖器进行脱硝方法”,然而这些方法均存在以下难以解决的问题:①利用微藻进行工业废气脱硝必须解决限制其商业化的一些问题,比如养殖微藻需要光照和温暖的气候条件,而天气变化必然导致微藻脱硝效率的变化,“直接通入工业废气”将难以匹配废气排放工况与微藻养殖工况,造成两段工艺互相影响,无法满足实际生产的减排要求;②一氧化氮 (NO) 是 NOx 的主要成分,而 NO 在水中的溶解度极低,因此“直接通入工业废气”无法解决 NOx 中大量 NO 不溶于水而难以吸收的问题。

[0006] 自然界中,微藻与细菌之间存在着复杂的生态关系,对于特定的微藻和细菌,可能相互促进,也可能相互抑制。养殖微藻的一个已知的困难是,水和空气中存在大量的有害细菌,这些有害细菌不利于微藻的生长,严重时会导致养殖失败。采用开放体系养殖微藻时,不可能实现无菌状态,被细菌污染的风险较高;采用封闭的养殖体系并进行严格的灭菌可实现无菌状态,然而对于大规模养殖微藻而言,这种方法的成本过于昂贵。

[0007] 化工工业所产生的 NOx 数量巨大,如果要用微藻固定工业废气中的 NOx,就需要使微藻固定 NOx 的速率与工业排放 NOx 的速率相匹配,并尽量减少微藻培养装置的占地面积。

通常,光能自养的效率小于 $30\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$, 室外大规模培养的效率一般低于 $10\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$, 以这样的效率进行工业废气脱硝会占用大量的土地, 因此有必要进一步提高微藻的养殖效率。添加有机碳源进行异养培养或光能兼养是加速微藻生长的可行方法, 然而在添加有机碳源后, 藻液极易遭受有害细菌的污染, 导致细菌的生长显著快于微藻的生长, 从而导致微藻养殖失败。

[0008] 规模化养殖微藻需要大量的水, 如果不对其进行循环利用, 则会大大增加养殖成本。已知大多数微藻不能适应高浓度的铵盐溶液, 比如硫酸铵在现有技术中常常被用作微藻的抑制剂; 而用硝盐为微藻提供氮源, 将难以对养殖用水循环利用, 原因在于金属离子会在养殖水体中不断累积, 导致其盐度逐渐升高, 而高盐度通常对微藻的生长有明显的抑制作用。

发明内容

[0009] 针对前述现有技术的不足, 本发明提供了一种生产微藻生物质与工业废气脱硝的联合方法及系统, 其主要内容如下。

[0010] 1. 一种生产微藻生物质和工业废气脱硝的联合方法, 包括以下步骤:

[0011] (1) 养殖微藻的步骤; 该步骤中, 依靠微藻代谢使该步骤结束时的藻液呈碱性(优选 pH 值 >8 , 更优选 pH 值为 $9 \sim 11$);

[0012] (2) 从步骤(1)收获的藻液中分离出微藻以得到微藻和碱性残液的步骤;

[0013] (3) 从步骤(2)得到的微藻中, 提取油组合物、蛋白质、碳水化合物、核酸、色素、维生素、生长因子之一或其任意组合的步骤(优选为提取油组合物、蛋白质、淀粉、纤维素之一或其任意组合的步骤);

[0014] 和

[0015] (3) 下述的步骤(A)、步骤(B)之一或二者的组合;

[0016] (A) 用步骤(2)得到的碱性残液吸收工业废气中的 NO_x , 用吸收 NO_x 后的溶液为步骤(1)的养殖微藻过程提供氮源的步骤;

[0017] (B) 将工业废气中的 NO_x 转化为硝酸和 / 或亚硝酸(优选硝酸和可选的亚硝酸), 将步骤(2)得到的碱性残液与所述硝酸和 / 或亚硝酸(优选硝酸和可选的亚硝酸)混合, 用该混合溶液为步骤(1)的微藻养殖过程提供氮源的步骤。

[0018] 2. 根据 1 所述的方法, 养殖方式为异养培养和 / 或光能兼养。

[0019] 3. 根据 2 所述的方法, 其特征在于, 所使用的有机碳源选自糖、有机酸、有机酸盐、醇、纤维素水解物和与淀粉水解物中的至少一种; 优选葡萄糖、果糖、乙酸、乙酸钠、乳酸、乙醇、甲醇、纤维素水解物和纤维素水解物中的至少一种, 更优选葡萄糖。

[0020] 4. 根据 2 或 3 所述的方法, 其特征在于, 将所用的有机碳源的浓度控制在 0.1g/L 藻液 $\sim 30\text{g/L}$ 藻液, 优选 1g/L 藻液 $\sim 30\text{g/L}$ 藻液, 更优选控制在 2g/L 藻液 $\sim 10\text{g/L}$ 藻液。

[0021] 5. 根据 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 养殖方式为光能自养或光能兼养时, 光强为 $1000 \sim 200000$ 勒克斯。

[0022] 6. 根据 1 所述的方法, 其特征在于, 养殖方式为光能自养或光能兼养时, 用含 CO_2 的气体作为无机碳源。

[0023] 7. 根据 6 所述的方法, 其特征在于, 所述含 CO_2 的气体为经过净化处理的工业废

气,或者为不含有 SO_x 和 NO_x 的工业废气。

[0024] 8. 根据 1 ~ 7 任一所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的为微藻提供氮源的溶液中,以氮原子计,含氮化合物的量为 0.1 ~ 400mmol/L,优选为 10 ~ 300mmol/L,更进一步优选为 20 ~ 200mmol/L。

[0025] 9. 根据 1 ~ 8 中任一所述的方法,其特征在于,所述的工业废气为不含有 SO_x 的工业废气或经过脱硫处理的工业废气。

[0026] 10. 根据 1 ~ 9 中任一所述的方法,其特征在于,在养殖微藻后期,不提供或少提供 CO₂ 或 pH 调节剂,依靠微藻代谢碱金属营养盐使养殖结束时的藻液呈碱性;所述的碱金属营养盐为碱金属硝酸盐、碱金属亚硝酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属磷酸盐、碱金属磷酸氢盐之一或它们的任意组合(优选碱金属硝酸盐和 / 或碱金属亚硝酸盐,和可选的碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属磷酸盐、碱金属磷酸氢盐之一或它们的任意组合)。

[0027] 11. 根据 1 ~ 10 中任一所述的方法,其特征在于,步骤(1)的养殖过程中,向藻液中加入 EM 菌。

[0028] 12. 根据 11 所述的方法,其特征在于,EM 菌的加入量为 1×10^6 个 / L 藻液 ~ 9×10^8 个 / L 藻液,优选为 1×10^7 个 / L 藻液 ~ 5×10^8 个 / L 藻液。

[0029] 13. 根据 1 ~ 12 任一所述的方法,其特征在于,所述的微藻为绿藻或蓝藻,优选小球藻、栅藻、单针藻或螺旋藻。

[0030] 14. 根据 1 ~ 13 任一所述的方法,其特征在于,培养温度为 15 ~ 40℃,藻液 pH 值为 6 ~ 11。

[0031] 15. 一种生产微藻生物质和工业废气脱硝的系统,该系统包括:

[0032] (1) 用于养殖微藻的光能自养单元、光能兼养单元、异养培养单元之一或者它们的任意组合;

[0033] (2) 用于将收获的藻液分离成微藻和碱性残液的分离单元;

[0034] (3) 用于从微藻中,提取油组合物、蛋白质、碳水化合物、核酸、色素、维生素、生长因子之一或其任意组合的提取单元(优选为提取油组合物、蛋白质、碳水化合物之一或其任意组合的提取单元);

[0035] (4) 用碱液吸收工业废气中的 NO_x 的脱硝单元、将工业废气中的 NO_x 转化为硝酸和 / 或亚硝酸的脱硝单元之一或二者的组合;

[0036] (5) 下述的物料输送途径(A)、物料输送途径(B)之一或二者的组合;

[0037] (A) 用于将(2)中的碱性残液与(4)中获得的硝酸和 / 或亚硝酸混合并输送至(1)中养殖单元的物料输送途径;

[0038] (B) 用于将(2)中的碱性残液输送至(4)中碱液脱硝单元的物料输送途径,和用于将所述碱液脱硝单元中吸收 NO_x 后的溶液输送至(1)中养殖单元的物料输送途径。

[0039] 16. 一种利用生物质发酵生产乙醇的方法,其特征在于,原料由 1 的方法制得,(优选为由 1 的方法制得的碳水化合物,更优选为由 1 的方法制得的淀粉和 / 或纤维素)。

[0040] 17. 一种生产蛋白质纤维的方法,其特征在于,原料为 1 的方法制得的蛋白质。

[0041] 18. 一种生产生物燃料的方法,其特征在于,原料为 1 的方法制得的油组合物。

[0042] 19. 按照 18 所述的方法,其特征在于,通过选自蒸馏、抽提、加氢、裂化、异构化、叠

合的组合工艺,将油组合物加工成汽油燃料、柴油燃料和喷气燃料中的一种或几种。

[0043] 20. 一种生产生物燃料的系统,包括:

[0044] (1) 选自蒸馏单元、抽提单元、加氢单元、裂化单元、异构化单元、叠合单元的组合;

[0045] (2) 15 中定义的系统;

[0046] (3) 用于将 (2) 中获得的油组合物输送至 (1) 中单元的物料输送途径。

[0047] 本发明取得了如下的技术效果。

[0048] 根据本发明,养藻所产生的碱性养藻残液对工业废气中的 NO_x 吸收效率更高。

[0049] 根据本发明,微藻养殖与工业废气脱硝是两个相对独立的过程,避免了因废气排放与微藻养殖工况不同而造成的相互影响,避免了大量 NO 不溶于水而难以吸收的问题,这两个过程依靠采收微藻的碱性残液联系起来,不需要额外的碱性吸收液或碱性中和液就能利用工业废气中的 NO_x 为微藻提供氮源,这使得本发明的方法养殖成本更低。

[0050] 本发明避免了金属离子的累积问题,使养殖水体得以循环利用。

[0051] 根据本发明,特定的微藻,比如小球藻、栅藻、单针藻或螺旋藻,它们可以同时代谢 NO³⁻ 和 NO²⁻,可以耐受高氮浓度的环境,还能靠自身的代谢在养殖后期迅速提高藻液的 pH 值,养殖这些微藻可以进一步提高转化 NO_x 的效率。

[0052] 根据本发明,简化了工业废气脱硝的工艺步骤,提高了其工艺过程的经济性,比如,对于碱液吸收法,不需要额外的碱性吸收液和硝盐提取步骤;对于将 NO_x 固定为酸的方法,不需要大型的储酸容器,同时不需要额外的碱性中和液即可将硝酸 / 亚硝酸转化成更高价值的硝盐,为养殖微藻所用。

[0053] 根据本发明,在使用有机碳源加速微藻生长时(异养培养或光能兼养),不需要进行消毒灭菌(不进行蒸汽灭菌和不使用杀菌剂),而是通过在藻液中加入 EM 菌,有效地抑制了有害细菌的繁殖,从而使本发明具有更大的优势。

[0054] 根据本发明,在藻液中加入 EM 菌后,微藻以极高的效率消耗无机氮源,使本发明十分适合于工业废气脱硝。

附图说明

[0055] 图 1 为光能自养的微藻生长曲线。

[0056] 图 2 为光能兼养的微藻生长曲线。

[0057] 图 3 为以硝盐为氮源的微藻生长曲线。

[0058] 图 4、图 5 为添加大量有机碳源的微藻生长曲线。

[0059] 图 6 为 NO_x 吸收工艺的示意图。

[0060] 图 7、图 8 为以 NO_x 固定液为氮源的微藻生长曲线。

[0061] 图 9 为无光异养的条件下,添加 EM 菌的微藻生长曲线。

[0062] 图 10 为 NO_x 吸收率随时间的变化曲线。

具体实施方式

[0063] 以下详细说明本发明的具体实施方式,但是需要指出的是,本发明的保护范围不受这些具体实施方式的限制,而是由权利要求书来确定。

[0064] 除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。

[0065] 在本说明书的上下文中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

[0066] 本发明所公开的所有特征可以任意组合，这些组合应被理解为本发明所公开的内容，除非本领域技术人员认为该组合明显不合理。本说明书所公开的数值点，不仅包括具体公开的数值点，还包括各数值范围的端点，这些数值点所任意组合的范围都应被视为本发明已公开的范围，不论本文中是否一一公开了这些数值对。

[0067] (一) 生产微藻生物质和工业废气脱硝的联合方法

[0068] 1. 一种生产微藻生物质和工业废气脱硝的联合方法，包括以下步骤：

[0069] (1) 养殖微藻的步骤；该步骤中，依靠微藻代谢使该步骤结束时的藻液呈碱性（优选 pH 值 >8，更优选 pH 值为 9 ~ 11）；

[0070] (2) 从步骤(1)收获的藻液中分离出微藻以得到微藻和碱性残液的步骤；

[0071] (3) 从步骤(2)得到的微藻中，提取油组合物、蛋白质、碳水化合物、核酸、色素、维生素、生长因子之一或其任意组合的步骤（优选为提取油组合物、蛋白质、淀粉、纤维素之一或其任意组合的步骤）；

[0072] 和

[0073] (3) 下述的步骤(A)、步骤(B)之一或二者的组合：

[0074] (A) 用步骤(2)得到的碱性残液吸收工业废气中的 NO_x，用吸收 NO_x后的溶液为步骤(1)的养殖微藻过程提供氮源的步骤；

[0075] (B) 将工业废气中的 NO_x转化为硝酸和 / 或亚硝酸（优选硝酸和可选的亚硝酸），将步骤(2)得到的碱性残液与所述硝酸和 / 或亚硝酸（优选硝酸和可选的亚硝酸）混合，用该混合溶液为步骤(1)的微藻养殖过程提供氮源的步骤。

[0076] 根据本发明，养殖方式可以是光能自养（在光照下，仅利用无机碳源比如 CO₂生长）、异养培养（异养培养是指仅利用有机碳源生长）或光能兼养（光能兼养是指，在光照下同时利用无机碳源比如 CO₂和有机碳源生长）。

[0077] 微藻生长需要必要的条件，比如适宜的温度，充足的光照（光能自养或光能兼养），足够的水、CO₂以及氮肥、磷肥等营养物质，调控藻液中的溶解氧、pH 值在合适的范围内等。尽管对于不同的微藻，这些条件不尽相同，但这些都是本领域已知的。

[0078] 一般而言，培养温度为 15 ~ 40℃，较佳的温度为 25 ~ 35℃；藻液 pH 值为 6 ~ 11，较佳的藻液 pH 值为 7 ~ 9。光能自养或光能兼养时，光强为 1000 ~ 200000 勒克斯，较佳的光强为 5000 ~ 150000 勒克斯。

[0079] 本发明对微藻的种类没有限制。根据本发明，优选养殖那些适于产油的微藻，这样既可以获得生物能源，又可以减排废气污染物。

[0080] 尽管异养培养或光能兼养会因使用有机碳源而增加部分养殖成本，但其养殖效率也大为提高，使后续加工过程得以简化，因此如果能够避免无菌养殖，就能够避免消耗大量

蒸汽对系统进行严格灭菌处理,从而大幅降低养殖成本。根据本发明,特别优选那些能异养培养或光能兼养的微藻,比如小球藻、栅藻、螺旋藻或单针藻。令人惊讶的是,以异养培养或光能兼养方式培养这些微藻时,只要加入一定数量的EM菌,即使不进行消毒灭菌,养殖也会顺利进行,微藻的生长速率大大加快,即使水源含有大量有害细菌和/或敞开养殖,结果也是如此;而不加入EM菌时,异养培养或光能兼养通常会失败。

[0081] 根据本发明,所述的异养培养或光能兼养中,优选不进行灭菌操作(不进行蒸汽灭菌和不加入杀菌剂),而是加入EM菌。

[0082] 根据本发明,进行异养培养或光能兼养时,可用的有机碳源包括但不限于糖、有机酸、有机酸盐、醇、纤维素水解物和淀粉水解物中的至少一种;比如可选自葡萄糖、果糖、乙酸、乙酸钠、乳酸、乙醇、甲醇、纤维素水解物和纤维素水解物中的至少一种,较佳的选择是葡萄糖。

[0083] 根据微藻生物量的增长情况以及培养液中营养物质的消耗情况,需要及时补充不足的营养物质。根据本发明,任何补加营养物质的方式都是可用的,比如分段补加或连续补加,只要能将营养物质的量控制在合适的范围内即可。

[0084] 根据本发明,进行异养培养或光能兼养时,一般将有机碳源的浓度控制在0.1g/L藻液~30g/L藻液,优选控制在1g/L藻液~30g/L藻液,更优选控制在2g/L藻液~10g/L藻液。有机碳源可以一次性加入,也可以分多次加入。

[0085] 所述的EM菌(Effective Microorganisms)属于现有技术,其主要由属于光合菌群、乳酸菌群、酵母菌群、革兰氏阳性放线菌群、发酵系的丝状菌群的几十种微生物组成,是一种市售的活菌制剂。所述的EM菌既可根据已有知识自行配制,也可以通过商购获得,使用前需根据已有知识或商购制剂的说明进行发酵。

[0086] 根据本发明,发现EM菌具有两种功能,一是能促进微藻的生长;二是能抑制对微藻有害的细菌繁殖。应该理解到,本发明的目的是获得微藻生物质,因此EM菌的用量应满足加速微藻生长的需要,既不能因用量过少而不起作用,又不能因用量过大而与微藻竞争消耗过多的营养物质。任何EM菌的加入方式(比如一次性加入或分多次加入)及任何的EM菌用量都是可用的,只要能满足加速微藻生长的需要。

[0087] 根据本发明,EM菌的加入量优选为 1×10^6 个/L藻液~ 9×10^8 个/L藻液;更优选为 1×10^7 个/L藻液~ 5×10^8 个/L藻液。

[0088] 步骤(2)中,优选依靠微藻代谢使养殖结束时藻液的pH值>8,更优选依靠微藻代谢使养殖结束时藻液的pH值为9~11。

[0089] 本发明人通过大量试验发现,对于光能自养或光能兼养的养殖方式,当微藻代谢碱金属硝酸盐、碱金属亚硝酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属磷酸盐、碱金属磷酸氢盐之一或其任意组合时,如果在微藻的养殖过程中不向藻液中通入CO₂或者不加入pH调节剂,则藻液的pH值会上升,特别当微藻代谢碱金属硝酸盐、碱金属亚硝酸盐或其组合时,藻液pH值呈现较快的上升趋势。一般养殖微藻的pH值为6~11,当培养液含有上述营养物质时,为了避免培养液的pH值超出微藻生长所允许的范围,本发明优选至少用含CO₂的气体为微藻的养殖过程提供部分碳源,通过控制含CO₂的气体的通入量,可以方便地将藻液的pH值控制在合适的范围内。如上所述,对于光能自养或光能兼养的养殖方式,当微藻的培养液中含有碱金属硝酸盐、碱金属亚硝酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属

磷酸盐、碱金属磷酸氢盐之一或其任意组合时,如果在微藻的养殖过程中,不提供或少提供 CO₂(或 pH 调节剂),则藻液的 pH 值呈现上升的趋势。利用这一现象,可以在养殖微藻后期,不提供或少提供 CO₂(或 pH 调节剂),依靠微藻代谢使养殖结束时的藻液呈碱性,这样就可以利用分离出微藻的碱性残液吸收废气中的 NO_x 或者中和固定 NO_x 后的酸液,并随后用其为养殖微藻提供必需的氮源。

[0090] 对于异养培养的养殖方式,也可以采用与上述养殖方式后期所采用的相同的手段,使养殖结束时的藻液呈碱性。但根据本发明,在异养养殖微藻后期提供光照,能加速这一调节藻液呈碱性的过程。

[0091] 根据本发明,前述的各种碱金属营养盐优选为钠和 / 或钾的碱金属营养盐。

[0092] 发明人发现,利用分离出微藻后的碱性残液可以高效率地吸收废气中的 NO_x 或者中和固定 NO_x 后的酸液,得到含有 NO₃ 和 / 或 NO₂ 的溶液,该溶液可以直接为下一批微藻养殖提供氮源,在该氮源被微藻代谢后,会再次使藻液呈碱性,通过这样一种模式可以在微藻养殖培养液与工业废气脱硝过程的吸收液或中和液之间实现封闭的循环,从而将“微藻养殖”与“工业废气脱硝”有机地联系起来,不仅可以利用微藻将氮污染物高效率地转化成有用的生物质,而且使“微藻养殖”与“废气脱硝”成为两个相对独立的过程,避免了二者的相互影响。

[0093] 碱液吸收法是一种成熟的废气脱硝工艺,关于利用碱性水溶液吸收废气 NO_x 的研究也很多,本发明可以采用这些已有方法中的任何一种。已知地,为了使 NO 吸收完全,可在碱液吸收塔前增设氧化塔,利用废气中的余氧或添加臭氧将 NO 氧化为 NO₂,为碱液吸收法提供最适宜的氧化度 (NO₂/NO 摩尔比)。适于不同情况的催化氧化催化剂都是本领域已知的,比如用活性炭、活性碳纤维、高硅 Na-ZSM-5 分子筛或全硅 β 分子筛为催化剂在常温下将 NO 氧化成 NO₂。

[0094] 根据本发明,步骤 (A) 采用碱液吸收法吸收固定 NO_x,用于吸收固定废气 NO_x 的吸收液采用微藻养殖过程中获得的碱性残液,并且不设置这些现有碱液吸收工艺的提取硝盐步骤,而是将吸收 NO_x 后获得的溶液直接为养殖微藻提供氮源。

[0095] 根据本发明,步骤 (B) 可采用任何已有的方法将工业废气中的 NO_x 转化为硝酸和 / 或亚硝酸,比如硝酸吸收法、以水与有机亚砜组成的乳液吸收 NO_x 的方法或用硝化菌固定 NO_x 的方法。

[0096] 有些微藻不能够代谢 NO₂,当养殖这些微藻时,需要选择适当的固定 NO_x 的方法,以使 NO_x 大部分或全部转化为 NO₃。根据本发明,已知适当的方法都是可用的,比如以较高浓度硝酸为吸收剂的氧化吸收法、以双氧水和硝酸为吸收剂的氧化吸收法或者用硝化菌固定 NO_x 的方法。

[0097] 根据本发明,优选养殖那些能同时代谢 NO₃ 和 NO₂ 的微藻,比如本发明筛选出的小球藻、单针藻、栅藻或螺旋藻,此时不存在转化 NO₂ 的问题。

[0098] 根据本发明,优选能够耐受高碱环境的微藻,养殖这些微藻可以进一步提高碱性残液的 pH 值,进而提高与硝酸和 / 或亚硝酸反应或者吸收 NO_x 的效率。发明人经过大量试验,筛选出以下能够耐高碱环境的微藻,比如小球藻、单针藻、栅藻或螺旋藻,这些微藻能够在 pH 为 9 ~ 11 的环境下健康生长。

[0099] 根据本发明,优选那些在不通入 CO₂(或 pH 调节剂) 时能够依靠自身代谢迅速提

高藻液 pH 值的微藻，养殖这些微藻可以进一步提高养殖微藻过程的效率。发明人经过大量试验，筛选出以下能够迅速提高藻液 pH 值的微藻，如小球藻、单针藻、栅藻或者螺旋藻，上述微藻能够在 1 ~ 24 小时内将藻液的 pH 值提高到 9 ~ 11，使藻液满足高效与硝酸和 / 或亚硝酸反应或者吸收固定 NO_x 的要求。

[0100] 优选的情况下，步骤 (3) 中所述的为微藻提供氮源的溶液中，以氮原子计，含氮化合物的量为 0.1 ~ 400mmol/L，优选为 10 ~ 300mmol/L，更进一步优选为 20 ~ 200mmol/L。

[0101] 工业废气中除了含有 NO_x 外，可能还含有其他污染物比如 SO_x，本领域技术人员通过简单的试验（比如通过测定 NO_x 吸收率或者测定微藻生长速率的变化程度），就能够确认废气中是否含有或者过量地含有对本发明的联合方法产生显著影响的污染物。发明人发现，当工业排放的烟气中的 SO_x 含量较高时，会降低碱性残液对 NO_x 的吸收效率。根据需要，本领域技术人员也可以通过常规已知的技术手段，将废气中的 SO_x 降低至不显著影响本发明的联合方法实施的水平。一般工业排放的烟气，尤其是燃煤烟气中含有大量 SO_x，因此对于这些工业废气，需要在本发明的废气脱硝前，将其含有的 SO_x 去除。

[0102] 根据本发明，所述的工业废气优选为不含有 SO_x 或经过脱硫处理（脱除废气中的 SO_x）的工业废气。

[0103] 应该理解到，本发明中的“微藻养殖”与“工业废气脱硝”是两个相对独立的过程，所述含 CO₂ 气体的主要功能是为微藻生长提供碳源，其基本不含有 SO_x 和 NO_x，或者其含有的 SO_x 和 / 或 NO_x 不足以影响本发明的实现。所述含 CO₂ 的气体可以为经过净化处理（脱除废气中的 SO_x 和 NO_x）的工业废气，或者为不含有 SO_x 和 NO_x 的工业废气。

[0104] (二) 养殖微藻和工业废气脱硝的系统

[0105] 一种生产微藻生物质和工业废气脱硝的系统，该系统包括：

[0106] (1) 用于养殖微藻的光能自养单元、光能兼养单元、异养培养单元之一或者它们的任意组合；

[0107] (2) 用于将收获的藻液分离成微藻和碱性残液的分离单元；

[0108] (3) 用于从微藻中，提取油组合物、蛋白质、碳水化合物、核酸、色素、维生素、生长因子之一或其任意组合的提取单元（优选为提取油组合物、蛋白质、碳水化合物之一或其任意组合的提取单元）；

[0109] (4) 用碱液吸收工业废气中的 NO_x 的脱硝单元、将工业废气中的 NO_x 转化为硝酸和 / 或亚硝酸的脱硝单元之一或二者的组合；

[0110] (5) 下述的物料输送途径 (A)、物料输送途径 (B) 之一或二者的组合；

[0111] (A) 用于将 (2) 中的碱性残液与 (4) 中获得的硝酸和 / 或亚硝酸混合并输送至 (1) 中养殖单元的物料输送途径；

[0112] (B) 用于将 (2) 中的碱性残液输送至 (4) 中碱液脱硝单元的物料输送途径，和用于将所述碱液脱硝单元中吸收 NO_x 后的溶液输送至 (1) 中养殖单元的物料输送途径。

[0113] 根据本发明，(1) 中的任一种单元的数目可以为一个或多个；既可以是开放式的养殖、封闭式的养殖之一，也可以是二者的组合。所述的光能自养单元可选自池塘、跑道池、光生物反应器之一或它们的组合，优选为池塘或跑道池。所述的光能兼养单元和异养培养单元均优选为光生物反应器。

[0114] 根据本发明，一种优选的实施方式是，(1) 中至少有一个光能自养单元，并且还有

光能兼养单元、异养培养单元之一或二者的组合。该实施方式用于同时进行工业废气脱硝和减排 CO₂。

[0115] 根据本发明，另一种优选的实施方式是，(1) 中为光能兼养单元、异养培养单元之一或二者的组合。该实施方式主要用于进行工业废气脱硝。

[0116] 根据本发明，(2) 中的分离单元可以为任意现有的用于将藻液分离成微藻和养藻残液的分离单元，比如采用絮凝、离心、过滤、沉降等方式之一或它们的组合来分离藻液的单元；优选采用沉降方式来分离藻液的单元。

[0117] 根据本发明，(3) 的提取单元可以采用现有已知的那些。

[0118] 根据本发明，(4) 中用碱液吸收工业废气中的 NO_x 的脱硝单元，既可以是仅以碱液为吸收剂的脱硝单元，也可以是以碱液为部分吸收剂的脱硝单元，比如以碱液 / 有机亚砜乳液为吸收剂的脱硝单元。

[0119] 根据本发明，(4) 中将工业废气中的 NO_x 转化为硝酸和 / 或亚硝酸的脱硝单元，既可以是化学脱硝单元，比如以硝酸为吸收剂的脱硝单元、以水 / 有机亚砜乳液为吸收剂的脱硝单元，以双氧水和硝酸为吸收剂的脱硝单元；也可以是生物脱硝单元，比如利用硝化菌转化固定 NO_x 的脱硝单元。

[0120] 根据本发明，(4) 中的脱硝单元优选为任何设置于化工装置，特别是炼油装置、石油化工装置、煤化工装置、生物化工装置的脱硝单元。

[0121] 根据本发明，(1)、(2)、(3) 中的全部单元优选地理位置相近，比如在半径 100 公里、50 公里、10 公里或 5 公里的范围以内。

[0122] 根据本发明，(4) 中所述的物料输送途径可以是管道、车辆比如汽车或火车，优选管道输送。

[0123] (三) 生产生物燃料的方法

[0124] 一种生产生物燃料的方法，该方法的原料来源于 1 中步骤 (3) 的油组合物。

[0125] 根据前述生产生物燃料的方法，通过选自蒸馏、抽提、加氢、裂化、异构化、叠合的组合工艺，将油组合物加工成汽油燃料、柴油燃料和喷气燃料中的一种或几种。

[0126] 所述的油组合物主要由烃和 / 或油脂（脂肪酸甘油酯）组成，其可以通过先后或同时对微藻进行破壁、抽提来获得。所述的破壁可使用现有的技术手段完成，比如利用热、机械力、碱、酸、酶之一或它们的组合来进行破壁。所述的抽提可以采用有机溶剂比如己烷进行抽提，或采用 CO₂ 进行超临界抽提。

[0127] 当所述的油组合物含有对某种后续加工不利的物质时，可以采用但不限于加氢来将这些物质脱除，比如加氢脱氧、加氢脱氮、加氢脱金属等。

[0128] 所述的裂化可以是热裂化、催化裂化比如流化催化裂化、加氢裂化、蒸汽裂解或水热裂解。

[0129] 以所述的油组合物或者该油组合物与石油烃的混合物为原料，通过蒸汽裂解可获得低碳烯烃或更长碳链的 α - 烯烃。比如使用管式裂解炉，在裂解炉出口温度为 760 ~ 860 °C、稀释蒸汽与裂解原料的质量比为 0.10 ~ 0.50 的条件下，可生产 C₂ ~ C₄ 的低碳烯烃；在裂解炉出口温度为 560 ~ 680 °C 的条件下，可生产 C₆ ~ C₂₄ 的混合 α - 烯烃，特别是高价值的 C₆ ~ C₁₂ 的 α - 烯烃。

[0130] 利用催化裂化，同样可以获得低碳烯烃，比如丙烯。

[0131] 利用转酯化工艺 (transesterification) 可将脂肪酸甘油酯转化成脂肪酸甲酯。通常生物柴油为 C14 ~ C18 的脂肪酸甲酯, 根据实际的需要, 可选择设置蒸馏单元, 以获得适宜的馏分用作生物柴油。根据实际需要, 可选择采用加氢或调合等手段, 提高生物柴油的稳定性。该生物柴油既可以单独使用, 也可以与常规柴油混合使用。

[0132] 也可以通过对所述油组合物进行脱氧和加氢的组合处理工艺来获得柴油燃料, 比如先在高温和氢气存在下对该油组合物进行脱氧处理, 然后再通过加氢使双键饱和。

[0133] 通过费托合成, 可以获得超低硫含量的燃料, 比如汽油燃料、柴油燃料、喷气燃料等。

[0134] 通过上述工艺的组合, 可以脱除油组合物中的有害杂质、获得轻烃, 对该轻烃进一步裂化、异构化或叠合即可获得汽油燃料。

[0135] (四) 生产生物燃料的系统

[0136] 一种生产生物燃料的系统, 包括:

[0137] (1) 选自蒸馏单元、抽提单元、加氢单元、裂化单元、异构化单元、叠合单元的组合;

[0138] (2) 15 中定义的系统;

[0139] (3) 用于将 (2) 中获得的油组合物输送至 (1) 中单元的物料输送途径。

[0140] 根据本发明, (1)、(2) 中的全部单元优选地理位置相近, 比如在半径 100 公里、50 公里、10 公里或 5 公里的范围以内。

[0141] 根据本发明, (3) 中所述的物料输送途径可以是管道、车辆比如汽车或火车, 优选管道输送。

[0142] 本发明构筑了一种减排工业废气污染物与生产微藻生物质的循环经济模式。利用工业排放的废气中的 NO_x 来作为培养液中的氮源, 在减排污染物的同时, 获得了有价值的微藻生物质。在这样一个循环经济的模式中, 治理工业废气的部分成本用于培养微藻, 工厂减少了废气、废水排放和对环境的污染, 形成了封闭的循环, 出口只有微藻生物质。

[0143] 下面通过实施例详细说明本发明。

[0144] 藻液光密度值 (OD₆₈₀ 值) 测定: 光密度值用分光光度计测定, 以蒸馏水作对照, 测定藻液在波长 680nm 处的吸光值, 作为微藻浓度的指标。

[0145] 溶液氮含量的测定: 采用 ICS3000 型离子色谱仪 (美国 Dionex 公司) 测定水溶液中的 NO₃⁻ 含量或者 NO₂ 含量, 仪器配有 EG40 淋洗液自动发生器、电导检测器和变色龙色谱工作站; IonPac AS11-HC 型分离柱 (250mm × 4mm i. d.) ; IonPac AG11 型保护柱 (50mm × 4mm i. d.) ; ASRS-ULTRA 阴离子自身抑制器。淋洗液: KOH 溶液; 流速为 1mL/min; 淋洗液浓度: 30mmol/L; 进样量为 60 μL; 柱温为 30℃; 抑制电流 100mA; 外标法峰面积定量。

[0146] 细菌计数: 按以下步骤进行细菌计数

[0147] 1. 样品洗涤: 吸取 1ml 样品, 用 1×PBS 洗涤 2~3 次; 2. 初步分离: 根据藻类和细菌离心力的不同, 首先用 1000rpm 离心 2min, 初步分离藻类 (细菌在上清液中, 藻类呈沉淀); 如果藻类含量较高时, 再次重复; 3. 收集上清, 此时上清中的藻类数量可忽略不计, 8000rpm 离心 5min, 弃上清; 4. 用 500μl 细菌破膜剂重悬沉淀, 室温反应 15min; 5. 8000rpm 离心 5min, 用 1×PBS 洗涤 2 次菌液; 6. 加入 100μl 1×PBS 重悬菌体, 加入 5μl PI 染液母液, 室温反应 30min; 7. 荧光显微镜下观察细菌并计数, 4 个大方格内细菌数量最高为 1000

个,大于 1000 个时,稀释菌液一定倍数重新计数;8. 计算公式:

[0148] 所测溶液中细菌密度=计数结果 /4× 稀释倍数 ×4×10⁴个 /ml

[0149] 主要试剂耗材:

[0150]

所用试剂耗材	生产厂家
PI Viability Staining Solution	四正柏 Cat No. FXP002
破膜剂	锐尔康 Cat No. REK3004
磷酸缓冲液 (10×PBS, pH7.4, 细胞培养级, 无菌)	锐尔康 Cat No. REK3013
细胞爬片	NEST

[0151] 主要仪器:

[0152]

所用仪器	生产厂家
计数板	上海精密仪器
荧光显微镜	Olympus BX-51

[0153] 微藻的培养基:培养基成分见表 1~表 4。

[0154] 表 1 培养基 BG11

[0155]

组分	组成, mg/L
K ₂ HPO ₄ • 3H ₂ O	40
NaNO ₃	1500
Na ₂ CO ₃	20
MgSO ₄ • 7H ₂ O	75
CaCl ₂ • 2H ₂ O	36
柠檬酸	6
柠檬酸铁铵	6
EDTA 二钠	1
微量元素 A5	1

[0156] 表 2 微量元素 A5

[0157]

组分	组成, mg/L
H ₃ BO ₃	2860
MnCl ₂ • 4H ₂ O	1810
ZnSO ₄ • 7H ₂ O	222
CuSO ₄ • 5H ₂ O	79
NaMoO ₄ • 5H ₂ O	390
Co(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O	50

[0158] 表 3 异养培养基

[0159]

组分	组成, g/L
KNO ₃	10
Na ₂ HPO ₄ • 12H ₂ O	8.8
KH ₂ PO ₄	0.3

[0160]

MgSO ₄ • 7H ₂ O	0.2
CaCl ₂ • 2H ₂ O	0.02
Fe-EDTA 溶液	1mL
微量元素	3.5mL
Fe-EDTA 溶液: FeSO ₄ • 7H ₂ O 15g/L 和 EDTA 1.4g/L	

[0161] 表 4 微量元素

[0162]

组分	组成, g/L
H ₃ BO ₃	2.86
MnCl ₂ • 4H ₂ O	0.11
ZnSO ₄ • 7H ₂ O	9.22
CuSO ₄ • 5H ₂ O	1.00

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.10
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.90

[0163] EM 菌 :实施例中所用的益生菌为康源绿洲生物科技有限公司生产的如金益生菌, 使用前按其说明进行激活处理, PH<4。

[0164] 实施例 1

[0165] 本实施例用于说明“添加 EM 菌对微藻光能自养的影响”。

[0166] 采用 BG11 培养基 (按表 1 添加营养成分, 培养液不进行灭菌处理) 培养小球藻 (来自中国石化微藻藻种库, 编号 Chlorella sp. RIPP-1), 控制温度为 20~30℃之间, 通入压缩空气与 CO₂培养, 当藻液 PH>10 时通入 CO₂, 当藻液 PH<7.5 时停止通入 CO₂。培养过程中采用自然日光培养, 白天光照强度最高可达 60000 勒克斯, 每天检测藻液的 OD₆₈₀值, 连续培养 14 天后收获, 培养结束前 1 天停止通入含 CO₂的混合气, 结束养殖后, 通过离心分离得到藻泥与养藻残液。微藻的生长曲线见图 1, 图 1 中的两个试验的区别仅在于: 其中一个试验不添加 EM 菌, 另一个试验按 3.6×10^6 个 /L 藻液的添加量添加 EM 菌。对于添加 EM 菌的试验, 养殖过程中监测藻液的细菌计数 $<6.7 \times 10^6$ 个 /mL 藻液, 测得养殖结束时藻液 pH 自然升高到 9.8。从图 1 中可见, 在光能自养条件下, 添加 EM 菌促进了微藻的生长。

[0167] 实施例 2~5 用于说明“光能兼养中, EM 菌添加量对微藻培养的影响”。

[0168] 实施例 2

[0169] 采用 BG11 培养基 (按表 1 添加营养成分, 培养液不进行灭菌处理) 培养小球藻 (来自中国石化微藻藻种库, 编号 Chlorella sp. RIPP-1), 培养过程加入 2g/L 的葡萄糖, 控制温度为 20~30℃之间, 通入压缩空气与 CO₂培养, 当藻液 PH>10 时通入 CO₂, 当藻液 PH<7.5 时停止通入 CO₂。培养过程中采用自然日光培养, 白天光照强度最高可达 60000 勒克斯, 每天检测藻液的 OD₆₈₀值, 微藻的生长曲线见图 2。其中 EM 添加量为 3.6×10^6 个 /L 藻液, 养殖过程中监测藻液的细菌计数 $<8 \times 10^6$ 个 /mL 藻液, 连续培养 14 天后收获, 培养结束前 1 天停止通入 CO₂烟气, 并使藻液 pH 自然升高到 9.4, 然后结束养殖, 离心分离得到藻泥与养藻残液。

[0170] 实施例 3

[0171] 本实施例与实施例 2 的区别仅在于: EM 添加量为 1.8×10^7 个 /L 藻液。养殖过程中监测藻液的细菌计数 $<1 \times 10^7$ 个 /mL 藻液, 测得培养结束时藻液的 pH 自然升高到 9.3。微藻的生长曲线见图 2。

[0172] 实施例 4

[0173] 本实施例与实施例 2 的区别仅在于: EM 添加量为 3.6×10^7 个 /L 藻液。养殖过程中监测藻液的细菌计数 $<2 \times 10^7$ 个 /mL 藻液, 测得培养结束时藻液的 pH 自然升高到 8.9。微藻的生长曲线见图 2。

[0174] 实施例 5

[0175] 本实施例与实施例 2 的区别仅在于: EM 添加量为 7.2×10^7 个 /L 藻液。养殖过程中监测藻液的细菌计数 $<5.8 \times 10^7$ 个 /mL 藻液, 测得培养结束时藻液的 pH 自然升高到 8.7。微藻的生长曲线见图 2。

[0176] 对比例 1

[0177] 本对比例与实施例 2 的区别仅在于 :不添加 EM 菌。养殖过程中监测藻液的细菌计数最高达到了 1.2×10^8 个 /mL 藻液, 测得培养结束时藻液的 pH 自然升高到 7.9。微藻的生长曲线见图 2。

[0178] 从图 2 中可见, 在光能兼养条件下, 添加 EM 菌促进了微藻的生长。

[0179] 实施例 6 ~ 8 用于说明“微藻对硝酸盐和亚硝酸盐的代谢”。

[0180] 实施例 6

[0181] 采用 BG11 培养基 (按表 1 添加营养成分, 培养液不进行灭菌处理) 培养小球藻 (来自中国石化微藻藻种库, 编号 Chlorella sp. RIPP-1), 控制温度为 20 ~ 30℃ 之间, 通入压缩空气与 CO₂ 培养, 当藻液 PH>10 时通入 CO₂, 当藻液 PH<7.5 时停止通入 CO₂。培养过程中采用自然日光培养, 白天光照强度最高可达 60000 勒克斯, 每天检测藻液的 OD₆₈₀ 值, 连续培养 14 天。微藻的生长曲线见图 3。

[0182] 实施例 7

[0183] 本实施例与实施例 6 的区别仅在于 :将培养基中 1.5g/L 的硝酸钠替换成 1.35g 亚硝酸钠与 0.15g 硝酸钠。微藻的生长曲线见图 3。

[0184] 实施例 8

[0185] 本实施例与实施例 7 的区别仅在于 :培养微藻为单针藻 (来自中国石化微藻藻种库, 编号 Monoraphidium dybowskii. RIPP-50)。微藻的生长曲线见图 3。

[0186] 从图 3 可见, 采用所选育的微藻藻种, 可以同时利用硝酸盐和亚硝酸盐较好地生长。

[0187] 实施例 9 ~ 16 用于说明“在大量添加有机碳源的情况下, EM 菌对微藻代谢无机氮源的影响”。

[0188] 实施例 9

[0189] 首先采用 BG11 培养基 (按表 1 添加营养成分, 培养液不进行灭菌处理) 培养小球藻 (来自中国石化微藻藻种库, 编号 Chlorella sp. RIPP-1); 当 OD₆₈₀ 值为 4 时, 按表 3 规定量补加一次异养培养基营养成分。控制温度为 20 ~ 30℃ 之间, 通入压缩空气与 CO₂ 培养, 当藻液 PH>10 时通入 CO₂, 当藻液 PH<7.5 时停止通入 CO₂。培养过程中采用自然日光培养, 白天光照强度最高可达 60000 勒克斯, 添加 2g/L 的葡萄糖, 并按 2.9×10^7 个 /L 藻液的量添加 EM 菌, 每天检测藻液的 OD₆₈₀ 值; 培养 1 天后再次加入 10g/L 的葡萄糖, 并按 3.6×10^7 个 /L 藻液补加 EM 菌; 培养至第 5 天时再次补加葡萄糖 10g/L, 养殖过程中监测藻液的细菌计数最高为 9.7×10^6 个 /mL 藻液, 连续培养 8 天后收获, 最后一次加入葡萄糖后停止通入 CO₂, 结束养殖时藻液 PH 值为 8.6, 离心分离得到藻泥与养藻残液。分析养藻残液中的 NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 的总含量 <10 μ g/g。微藻的生长曲线见图 4。

[0190] 实施例 10

[0191] 本实施例与实施例 9 的区别仅在于 :培养微藻为单针藻 (来自中国石化微藻藻种库, 编号 Monoraphidium dybowskii. RIPP-50)。养殖过程中监测藻液的细菌计数最高达到了 4.6×10^7 个 /mL 藻液, 测得培养结束时藻液的 pH 自然升高到 8.2, 分析养藻残液中的 NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 的总含量 <200 μ g/g。微藻的生长曲线见图 4。

[0192] 实施例 11

[0193] 本实施例与实施例 9 的区别仅在于以下方面 :第一次的 EM 菌添加量为 7.9×10^7

个 /L 藻液,不添加第二次的 EM 菌 ;并且第二次添加的葡萄糖量为 30g/L,不添加第三次葡萄糖。养殖过程中监测藻液的细菌计数最高为 2.6×10^7 个 /mL 藻液,测得培养结束时藻液的 pH 自然升高到 8.2,分析养藻残液中的 NO_3^- 与 NO_2^- 的总含量 <10 $\mu\text{g/g}$ 。微藻的生长曲线见图 4。

[0194] 实施例 12

[0195] 本实施例与实施例 11 的区别仅在于 :培养微藻为单针藻 (来自中国石化微藻藻种库,编号 Monoraphidium dybowskii. RIPP-50)。养殖过程中监测藻液的细菌计数最高达到了 5.2×10^7 个 /mL 藻液,测得培养结束时藻液的 pH 自然升高到 7.8,分析养藻残液中的 NO_3^- 与 NO_2^- 的总含量 <200 $\mu\text{g/g}$ 。微藻的生长曲线见图 4。

[0196] 对比例 2

[0197] 本对比例与实施例 9 的区别仅在于 :不添加 EM 菌。监测培养过程中藻液细菌计数最高为 13.6×10^8 个 /mL 藻液,测得培养结束时藻液的 pH 自然升高到 7.2。微藻的生长曲线见图 4。

[0198] 从图 4 中可见,添加 EM 菌大大促进了微藻的生长并迅速消耗了无机氮源。

[0199] 实施例 13

[0200] 首先采用 BG11 培养基 (按表 1 添加营养成分,培养液不进行灭菌处理) 培养小球藻 ;当 OD₆₈₀ 值为 4 时,按表 3 规定量补加一次异养培养基营养成分。控制温度为 20 ~ 30℃ 之间,通入压缩空气与 CO₂ 培养,当藻液 PH>10 时通入 CO₂,当藻液 PH<7.5 时停止通入 CO₂。培养过程中采用自然日光培养,白天光照强度最高可达 60000 勒克斯,小球藻接种后首先在光照自养条件下培养 2 天,然后添加 2g/L 的葡萄糖,并按 1.8×10^8 个 /L 藻液的量添加 EM 菌,每天检测藻液的 OD₆₈₀ 值 ;培养 3 天后再次加入 10g/L 的葡萄糖,并按 1.8×10^8 个 /L 藻液补加 EM 菌 ;培养 2 天后再次补加葡萄糖 10g/L,养殖过程中监测藻液的细菌计数最高为 2.9×10^7 个 /mL 藻液,连续培养 14 天后收获,最后一次加入葡萄糖后停止通入 CO₂,结束养殖时藻液 PH 值为 9.2,离心分离得到藻泥与养藻残液。分析养藻残液中的 NO_3^- 与 NO_2^- 的总含量 <10 $\mu\text{g/g}$ 。微藻的生长曲线见图 5。

[0201] 实施例 14

[0202] 本实施例与实施例 13 的区别仅在于以下方面 :不添加第二次的 EM 菌 ;并且第二次添加的葡萄糖量为 30g/L,不添加第三次葡萄糖。养殖过程中监测藻液的细菌计数最高为 2.9×10^7 个 /mL 藻液,测得培养结束时藻液的 pH 自然升高到 9.3,分析养藻残液中的 NO_3^- 与 NO_2^- 的总含量 <10 $\mu\text{g/g}$ 。微藻的生长曲线见图 5。

[0203] 实施例 15

[0204] 本实施例与实施例 13 的区别仅在于 :BG11 培养基中 NaNO₃ 替换为 KNO₃,并且 KNO₃ 添加量为 0.5g/L。养殖过程中监测藻液的细菌计数最高为 1.3×10^7 个 /mL 藻液,测得结束养殖时藻液的 PH 值为 9.4,分析养藻残液中的 NO_3^- 与 NO_2^- 的总含量 <10 $\mu\text{g/g}$ 。微藻的生长曲线见图 5。

[0205] 实施例 16

[0206] 本实施例与实施例 14 的区别仅在于 :BG11 培养基中的 NaNO₃ 替换为 KNO₃,并且 KNO₃ 添加量为 0.5g/L。养殖过程中监测藻液的细菌计数最高为 1.7×10^7 个 /mL 藻液,测得结束养殖时藻液的 PH 值为 9.3,分析养藻残液中的 NO_3^- 与 NO_2^- 的总含量 <10 $\mu\text{g/g}$ 。微藻

的生长曲线见图 5。

[0207] 从图 5 中可见,以硝酸钾或硝酸钠作为氮源,添加 EM 菌均促进了微藻的生长。

[0208] 实施例 17 ~ 18 用于说明“利用养藻获得的碱性残液吸收 NO_x 并用吸收 NO_x 后的溶液继续养殖微藻的情况”。

[0209] 实施例 17

[0210] 采用 O₃辅助法吸收 NO_x。

[0211] 采用 NO₂与 NO 的混合气模拟实际烟气,以压缩空气为载气,NO_x 流量为 0.3L/min,含 O₃的气体来自青岛欣美净化设备有限公司生产的 XM-Y 型移动臭氧发生器,流量为 1L/min,混合空气后使总流量达 150L/h,测量入口与出口气体的 NO_x 浓度,以下式计算 NO_x 吸收率;

[0212] NO_x 吸收率 = (1 - 出口 NO_x 浓度 / 入口 NO_x 浓度) × 100% ;

[0213] 其中入口 NO_x 的总浓度基本稳定在 620mg/m³(其中 NO 含量约为 600mg/m³, NO₂含量约为 20mg/m³)

[0214] 流程图见图 6,其中吸收塔直径 100mm,高 700mm,塔底部装有筛孔状气体分布器,其中盛放 3L 实施例 16 产生的养藻残液。操作时将 NO_x 混合气体直接通入吸收塔,吸收 22h 停止操作,将碱塔内的养藻残液取出,测定其中的 NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 的总含量为 5900 μg/g。

[0215] 利用 NO_x 吸收液养殖微藻。

[0216] 将上述 NO_x 吸收液作为微藻培养液,除氮源外的其他营养物质按 BG11 培养基提供,养殖小球藻,养殖方法的其余部分同实施例 16,养殖过程中监测藻液的细菌计数最高为 1.8×10^7 个 /mL 藻液,连续培养 14 天后收获,最后一次加入葡萄糖后停止通入 CO₂,结束养殖时藻液 PH 值为 9.1,离心分离得到藻泥与养藻残液。分析养藻残液中的 NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 的总含量 <10 μg/g,从图 7 中可见,采用 NO_x 吸收液为养殖营养液,添加 EM 菌后可促进了微藻的生长,再一次将藻液中的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 吸收掉,并恢复到碱性,从而可以进一步作为废气脱硝的碱性吸收液。

[0217] 实施例 18

[0218] 按实施例 17 的方法吸收 NO_x,不同之处仅在于:吸收塔中盛放实施例 10 得到的 3L 养藻残液。吸收 22h 后,将碱塔内的养藻残液取出,测定其中的 NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 的总含量为 5800 μg/g。

[0219] 利用 NO_x 吸收液养殖微藻。

[0220] 将上述 NO_x 吸收液作为微藻培养液,除氮源外的其他营养物质按 BG11 培养基提供,养殖单针藻,养殖方法的其余部分同实施例 10,养殖过程中监测藻液的细菌计数最高为 9.2×10^6 个 /mL 藻液,连续培养 8 天后收获,最后一次加入葡萄糖后停止通入 CO₂ 烟气,结束养殖时藻液 PH 值为 8.7,离心分离得到藻泥与养藻残液。分析养藻残液中的 NO₃⁻ 与 NO₂⁻ 的总含量 <200 μg/g,从图 8 中可见,采用 NO_x 吸收液为养殖营养液,添加 EM 菌后可促进了微藻的生长,再一次将藻液中的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 吸收掉,并恢复到碱性,从而可以进一步作为脱硝的碱性吸收液。

[0221] 实施例 19 用于说明“EM 菌对微藻无光异养的影响”。

[0222] 实施例 19

[0223] 本实施例与实施例 9 的区别仅在于:在无光条件下培养。测得结束养殖时藻液的

pH 值为 7.7。微藻的生长曲线见图 9。

[0224] 对比例 3

[0225] 本对比例用于说明“EM 菌对 NO_x 的吸收同化情况”。

[0226] 本对比例与实施例 9 的区别仅在于以下方面：单纯培养 EM 菌；培养前对培养液进行灭菌处理；培养基仍采用 BG11（表 1），但 NO₃ 的初始浓度为 6900ug/g；培养 14 天。分析培养结束时的 NO₃ 和 NO₂ 总含量为 5600ug/g。可见，EM 菌在生长过程中对无机氮源的消耗速率远低于微藻。

[0227] 实施例 20

[0228] 本实施例用于说明用碱性养藻残液吸收 NO_x。

[0229] 取实施例 14 的碱性养藻残液 3L；分析该碱性养藻残液中的钾、钠离子浓度，配制与其具有相同钾离子浓度和钠离子浓度的水溶液 3L，配对阴离子为 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻，所配制的水溶液 pH 值为 9.27，与实施例 14 的碱性养藻残液的 pH 值基本相同。分别以上述的碱性养藻残液和配制的水溶液为吸收液，采用实施例 17 的方法吸收 NO_x，对 NO_x 的吸收效率曲线见图 10。

[0230] 由图 10 可见，养藻残液对 NO_x 的吸收率明显高于配制的碱液。

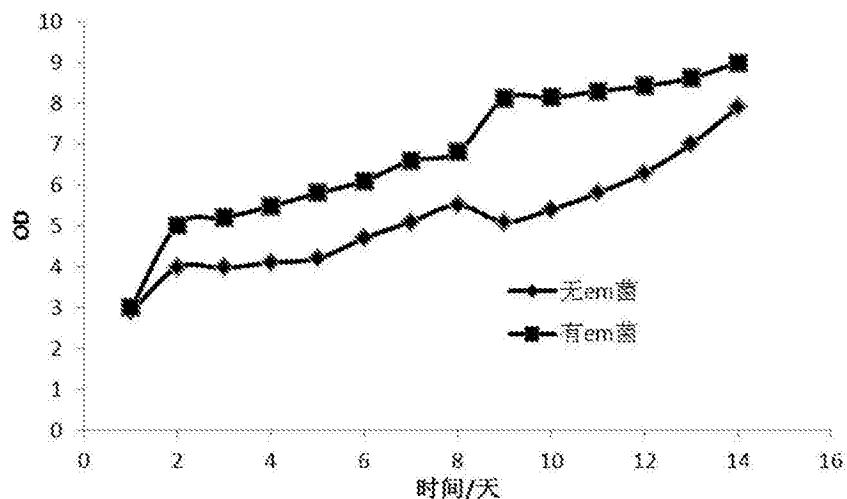


图 1

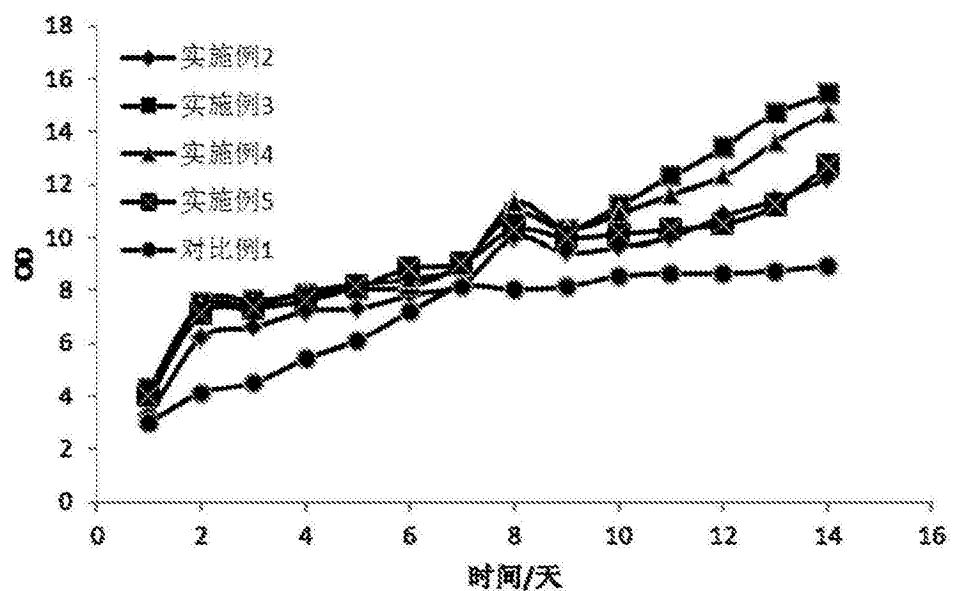


图 2

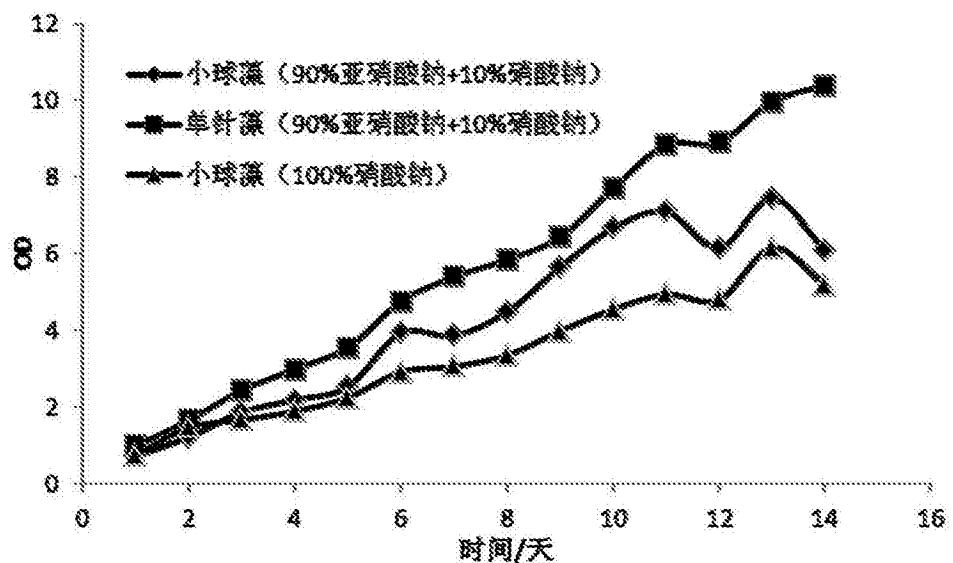


图 3

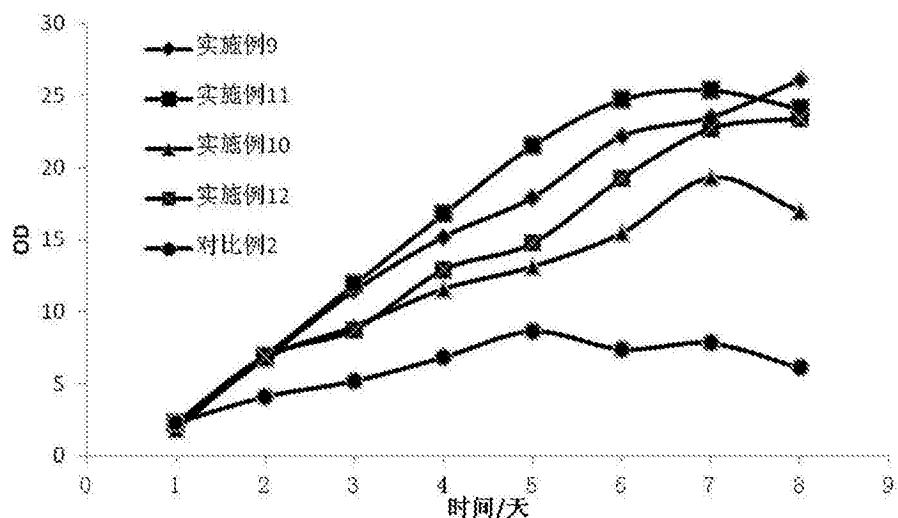


图 4

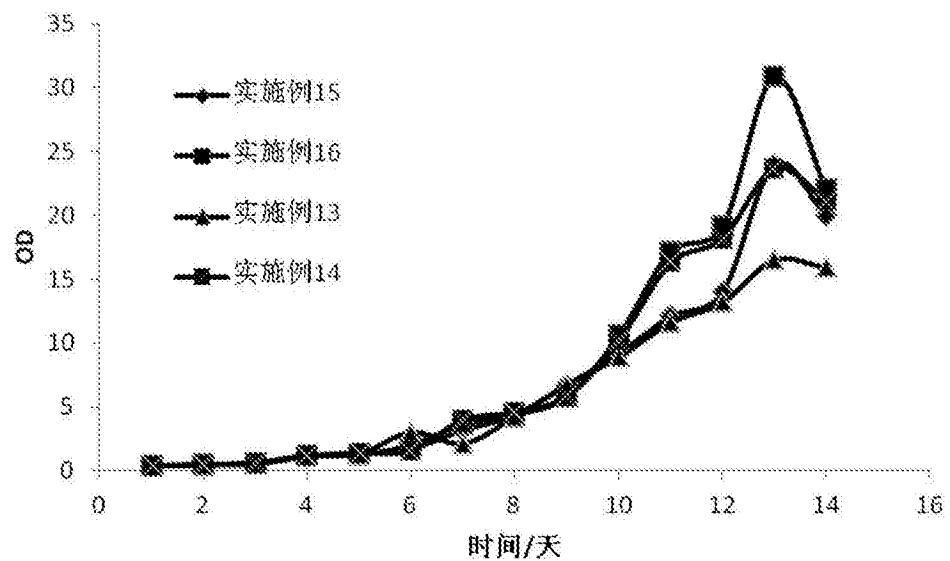


图 5

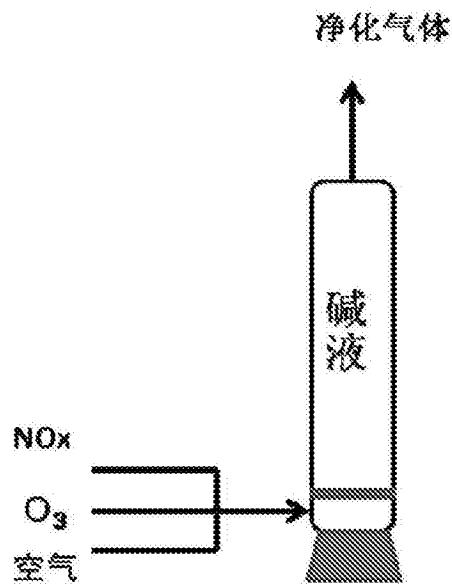


图 6

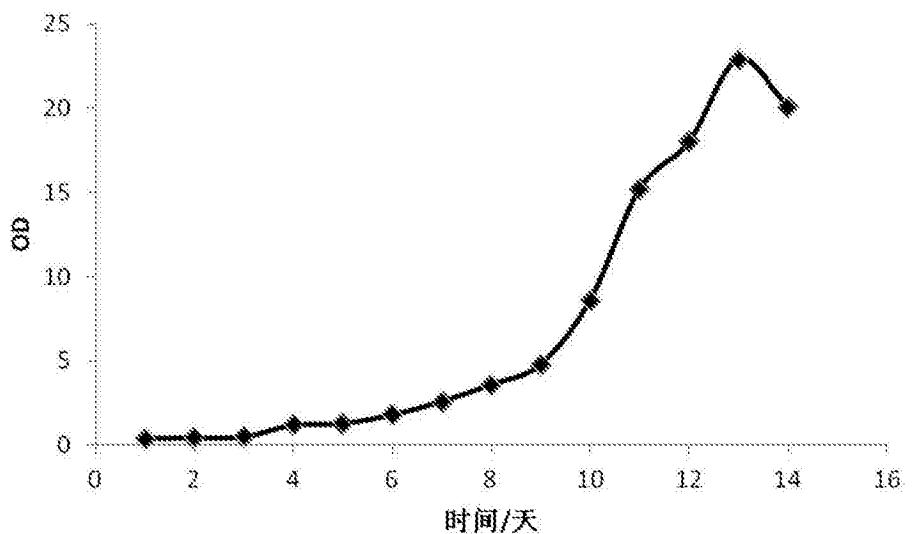


图 7

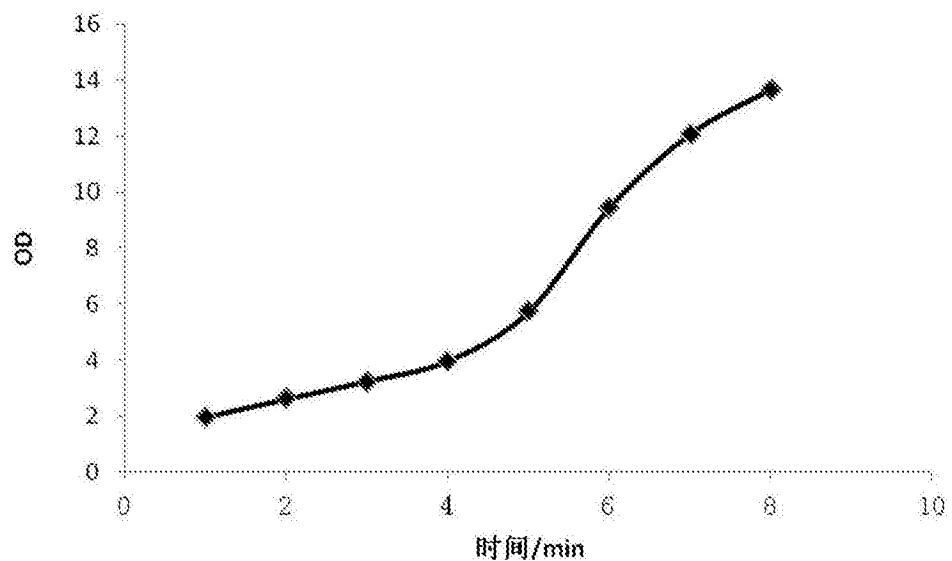


图 8

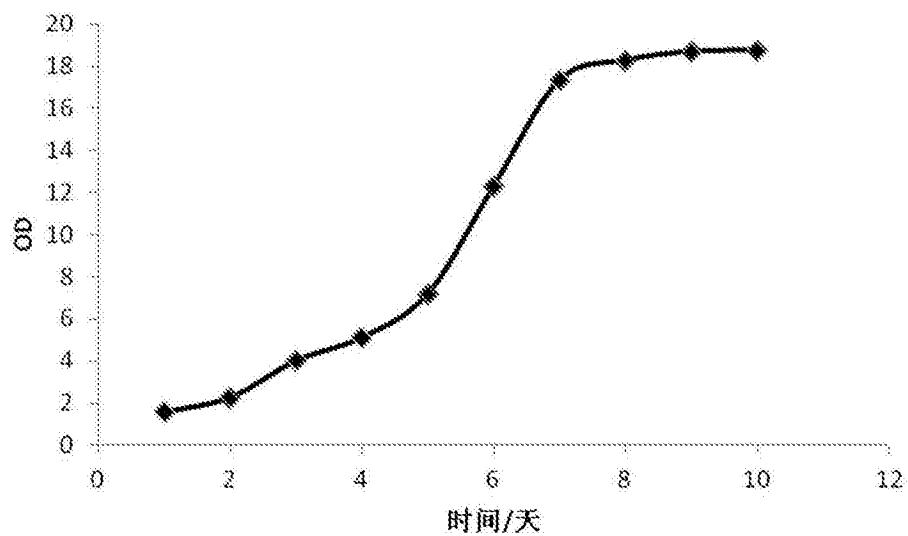


图 9

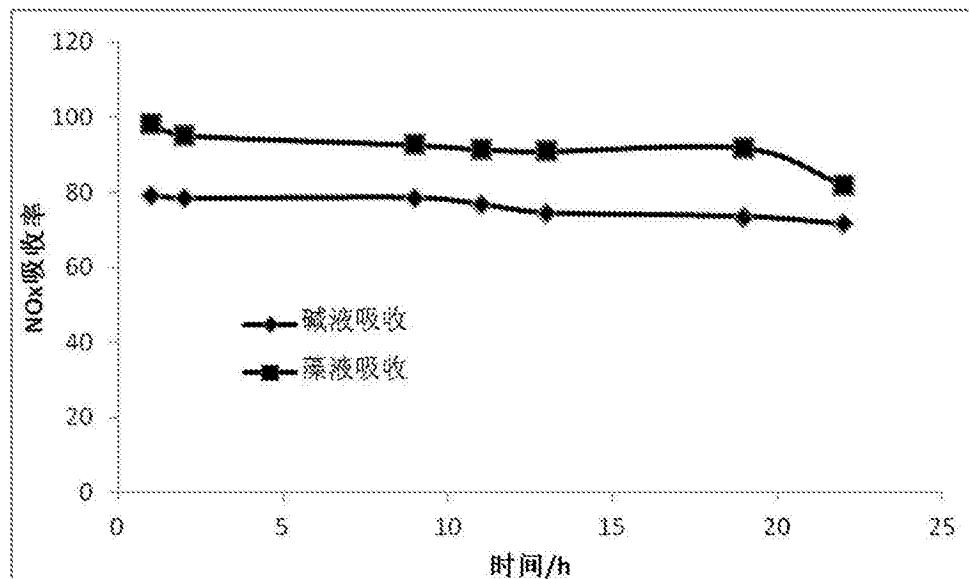


图 10