

MEMBRAN BİYOFİLM REAKTÖR KULLANILARAK BİYOLOJİK NO_x İNDİRGEMESİ

Faruk Can¹, Osman Cahit DEMİRCİ¹, Elif ERHAN², Bülent KESKİNLER¹, Pınar KUŞ^{1(*)}

¹ Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze/Kocaeli

² Üsküdar Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, Üsküdar/İstanbul

ÖZET

Özellikle atıksu arıtımında tercih edilen membran biyofilm reaktörler (MBfR), kompakt tasarımları ve yüksek biyokatalitik aktivitelerinden dolayı atık gaz arıtımında kullanılabilecek önemli bir potansiyele sahiptir. Azot oksitlerin sudaki düşük çözünürlükleri, biyolojik yöntemlerle arıtılmasının önünde önemli bir engel teşkil etmektedir. Ancak içi boşluklu lif membranlar aracılığıyla NO_x yüksek kütle transfer verimleriyle suya transfer edilebilmektedir. Bu yöntemle azot oksit (NO) gazı fiberler içerisinden reaktöre tek azot kaynağı olarak beslendiğinde, membran yüzeyinde oluşan biyofilm tarafından denitrifikasyon basamakları kullanılarak elementer azota (N₂) kadar indirgenmesini sağlanmaktadır. Elde edilen bulgular doğrultusunda uygulanabilir biyolojik NO_x kontrol teknolojisinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. İlk aşamada, 50 ml/dak akışla 500 ppm NO konsantrasyonuna sahip giriş gazı için yaklaşık %26'lık bir giderim verimi gözlenmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

biyolojik hava kirliliği kontrolü, membran biyofilm reaktör (MBfR), azot oksitler (NO_x), denitrifikasyon, biyofilm.

ABSTRACT

Membrane biofilm reactors (MBFR), which are usually preferred in wastewater treatment, have a great potential to be used in waste gas treatment due to their compact design and high biocatalytic activity. The low solubility of nitrogen oxides in water is a major obstacle for the biological treatment of NO_x. However, NO_x can be transferred to the water through hollow fiber membranes by high mass transfer efficiencies. When nitrogen oxide (NO) gas is fed as the only nitrogen source in the reactor through the lumen of the fibers, it is reduced to elementary nitrogen (N₂) by the biofilm formed on the membrane surface using denitrification process. The study aims developing an applicable biological NO_x control technology under the direction of the obtained results. On the basis of preliminary results, removal rate of 26% was observed for the inlet gas containing 500 ppm NO with a flow rate of 50 ml/min.

KEYWORDS

biological air pollution control, membrane biofilm reactor (MBfR), nitrogen oxides (NO_x), denitrification, biofilm.

(*) p.kus@gtu.edu.tr

1. GİRİŞ

Havadaki en önemli kirletici gazlardan olan azot oksitler (NO_x), yanma sürecinde yüksek sıcaklık bölgesinde oluşan azot oksit (NO) ile bunun daha ileri oksitlenme ürünü olan azot dioksit (NO₂) gazlarının toplamından oluşur. NO_x'lar asit yağışlarına katkılarının yanı sıra, fotokimyasal sisin oluşumunda da başlıca etkenlerden sayılırlar. Ayrıca NO₂ gerek insan sağlığı gerekse bitki örtüsünde doğrudan zehir etkisi yapan bir gazdır. NO_x gazları NO₂ eşdeğeri ile tanımlanır. Atmosferdeki yarılanma ömürleri kısa olup, antropojenik kaynakların olmadığı bir atmosferde 1 ppb'den daha az konsantrasyonda olması beklenir. Ancak şehirlerde bu konsantrasyon 300-1400 ppb değerlerine kadar yükselmektedir.

NO_x kaynakları sabit ve hareketli olarak gruplandırılabilir. Sabit kaynaklar; çeşitli tiplerde yakıtın kullanıldığı sanayi tesisleri (çimento fabrikaları, metal endüstrisi vd.), fosil yakıt kullanan elektrik santralleri, kimyasal ürün üreten ve kullanan çeşitli endüstriyel tesisler (gübre fabrikaları, yüzey kaplama ve baskı işleri) gibi nokta kaynaklarla tarımsal alanlarda gübre uygulamaları sırasında salınmasına neden olan alansal kaynakları kapsar. Yanma gazı atıklarını çevreye bırakan kara, deniz ve havadaki motorlu araçlar (özellikle üst troposferdeki başlıca NO_x kaynağı olan uçaklar) hareketli kaynaklardır. Antropojenik kaynakların dışında NO_x'ın topraktaki mikrobiyel aktivite ve atmosferdeki şimşek olayları gibi doğal kaynakları da bulunmaktadır. Dünya genelinde NO_x'ın en büyük kaynağı fosil yakıtların kullanımından gelmektedir (%50) ve doğal kaynaklar toplam NO_x bütçesinin %30'unu oluşturmaktadır.

1.1. NO_x arıtım teknolojileri

Yakma sonrası kontrol teknolojileri arasında en yaygın kullanılan prosesler seçici katalitik indirgeme (SCR) ve seçici katalitik olmayan indirgeme (SNCR) olup çeşitli kazan, rafineri ve katı atık yakma tesisleri gibi büyük yakma ünitelerinde kullanılır. SCR baca gazındaki NO_x'ın 350°C sıcaklıktaki bir katalizör yatağına amonyak enjeksiyonu ile gerçekleştirilir. Arıtım veriminin %90 üzerinde gerçekleştiği SCR teknolojisinin katalizör masrafı, yüksek işletim ve kurulum maliyeti ve gazın optimum reaksiyon tepkime sıcaklığına ayarlanması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Caton vd., 1995). SNCR'de ise amonyak veya üre gibi indirgeme bileşiği atık gaza enjekte edilir (Wark ve Warner, 1981). NO_xları azot gazı ile suya indirgeyen bu daha basit prostesteki en kritik nokta katalizör kullanılmadığı için daha yüksek sıcaklıkların (850-1100°C) sağlanması gerekliliğidir. Fırın ve kazanlardan kaynaklanan NO_x gideriminin SCR'ye göre daha düşük olduğu (%30-%66) SNCR teknolojisinde katalizör maliyeti olmamakla beraber istenilen yüksek sıcaklık atık gazın yeniden ısıtılmasını dolayısıyla artı bir maliyet gerektirmektedir (Srivastava vd., 2005). Literatürde ise SCR ve SNCR dışında başta absorpsiyon ve adsorpsiyon prosesleri olmak üzere laboratuvar, pilot veya küçük ölçekli NO_x giderim teknolojileri üzerinde çalışmalar bulunmaktadır. Son yıllarda NO_x'un biyolojik arıtım teknolojileri ile giderimi hususunda da az sayıda olmakla beraber çalışmalar yapılmaktadır.

Biyolojik atık gaz arıtım teknolojileri pilot ve laboratuvar ölçekte 90'lı yılların ortalarında başlamıştır. NO_xların biyolojik arıtımı ise oldukça yeni bir konudur. Aerobik şartlarda nitrifikasyon ve kimyasal oksidasyon ile NO_xların nitrate oksidasyonu sağlanabilir. İlk denemelerde, yüksek O₂ konsantrasyonlu aerobik şartlarda (>%17 O₂), NO giderimi toluenle muamele edilmiş silika pelet dolgululu bir biyofiltrede %97 mertebesinde başarılmıştır (Plessis vd., 1998). Ancak nitrifikasyon ile NO_x bileşikleri nitrat haline gelmesi, bu sefer sudaki nitratın

uygun bir şekilde bertarafını da dikkate alması gerekmektedir. Buna karşılık anoksik koşullarda NO_x denitrifikasyon prosesi yüksek bir verimle zararsız azot gazına indirgenmektedir. Oksitlenmiş formdaki azot, organik karbon varlığında elektron alıcısı görevi görmekte ve azot gazına kadar heterotrofik denitrifikasyon ile indirgenmektedir. Fakültatif heterotrofik bakteriler (nitrat, nitrit redüktaz vb.) enzimler yardımıyla oksijenin yokluğunda sırası ile nitrat redüktaz, nitrit redüktaz, nitrik oksit redüktaz ve nitroz oksit redüktaz enzimlerini kullanarak oksitlenmiş azot formlarını azot (N₂) gazına çevirmektedir.



Toprak kompostu içeren laboratuvar ölçekli bir biyofiltre çalışmasında denitrifikasyon ile NO₂ için %100'e yaklaşan bir giderim verimi elde edilmiştir (Okuno vd., 2000). Tüm bunlar biyolojik hava kirliliği kontrol teknolojilerinin NO_x kontrolü için gelecekte de artan oranlarda kullanılacağı göstermektedir.

Ancak biyofiltre ve dolgu biyofiltre uygulamalarının temelde iki önemli problem kaynağı bulunmaktadır: Atık gazın homojen bir biçimde dağılmaması ve aşırı biyokütlenin kontrol edilmesinde yaşanan sorunlar. Bu yüzden tipik yaş ayırıcı (scrubber) mantığıyla gazın sıvıya geçirildikten sonra biyolojik arıtma ünitesinde arıtılması şeklinde özetlenebilecek BioDeNO_x prosesleri geliştirilmiştir. Başka bir deyişle BioDeNO_x prosesi, NO'nun kimyasal absorpsiyonu ve biyolojik bir reaktörde NO'nun N₂'ye indirgenmesi prensiplerini kombine eder. Biyofiltrelerde gerçekleştirilen bu çalışmalarda NO'nun düşük çözünürlüğü (20 C'deki Henry sabiti =19.8 birim?) nedeniyle uzun temas süresine ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. NO'nun düşük çözünürlüğü sorununu aşmak üzere çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu sorun gazın geçirileceği sıvıya EDTAFe(II) çözeltisinin eklenmesiyle giderilmeye çalışılmıştır (Gambardella vd., 2005; Van der Maas vd, 2005,2009). Eklenen kelat yapıcı madde ile NO kompleks oluşturularak su faza geçişi kolaylaştırılmıştır. Ancak BioDeNO_x sisteminde oksijen gazı EDTAFe(II)'yi okside ederek reaktördeki EDTAFe(II) miktarının azalmasına neden olmaktadır. Bu da kelat yapıcı maddenin, gerekenden çok daha fazla miktarlarda kullanılmasını getirmektedir. Ayrıca oksijen varlığında oluşan radikaller EDTA'nın bozunmasına neden olarak kelat yapıcı madde kullanım miktarını artırmaktadır (Van der Maas vd, 2006).

1.2. Membran biyofilm reaktör

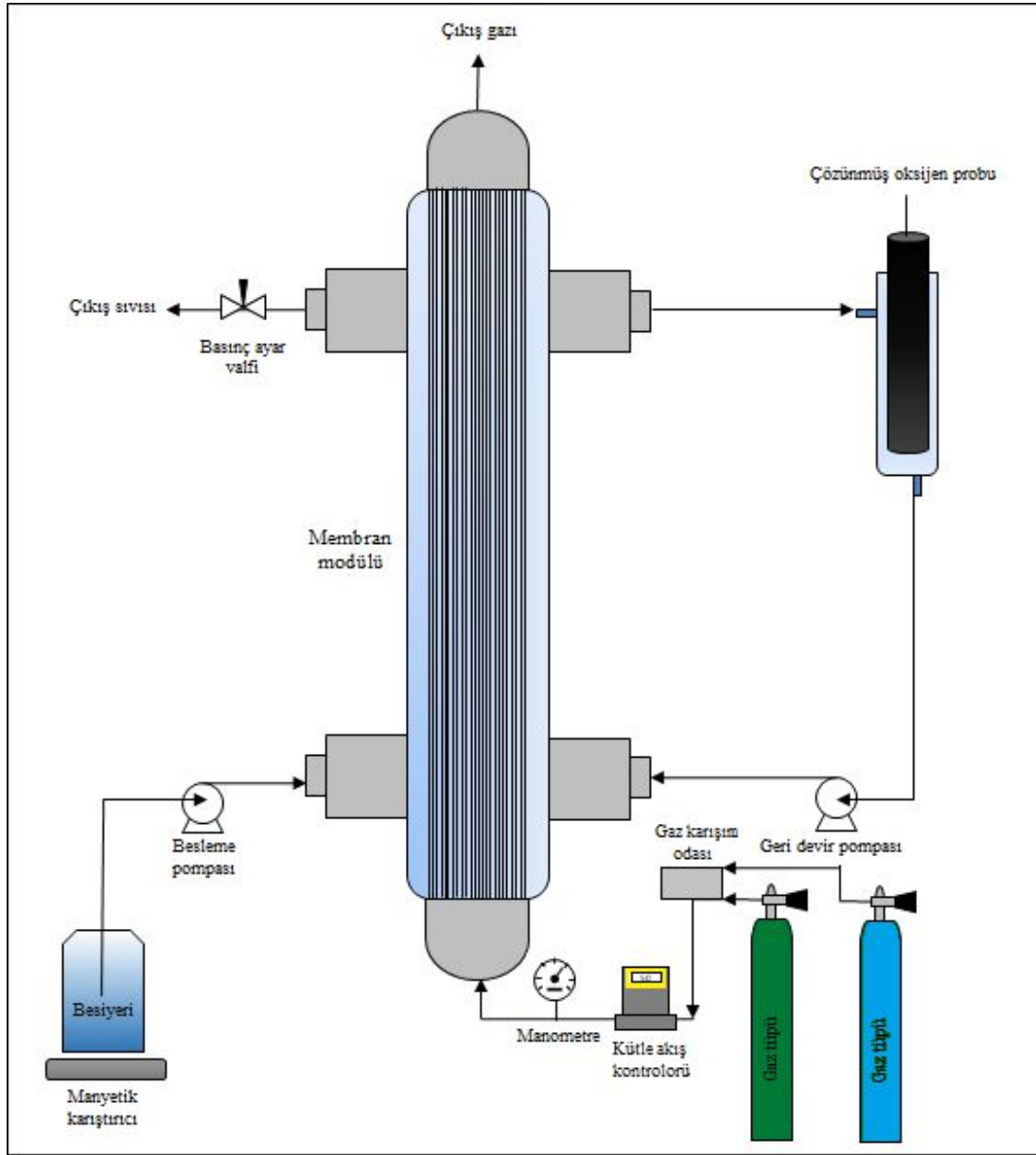
Membran biyofilm reaktörlerin (MBfR) NO_x gideriminde kullanılması ise çok yeni bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda NO, içi boşluklu lif membranlar tarafından sağlanan yüzey alanı ile suya daha verimli bir şekilde transfer edilirken, membranın dış yüzeyinde oluşan biyofilm tarafından indirgenmektedir. Bu sayede BioDeNO_x prosesinin aksine NO_x absorpsiyonu ve biyolojik katalizi için ayrı ayrı tanklar gerekmemektedir. Keskiner ve Ergas (2000) HFM biyoreaktör kullanarak nitrifikasyon aracılığıyla NH₃ arıtımını, Min vd. (2002) ise NO giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada, NO membran gözeneklerinden geçerek biyofilm tabakasına ulaşır orda nitrat ve diğer ürünlere dönerek arıtılmıştır (Min vd., 2002). NO gideriminin %74 olarak elde edildiği çalışmada giriş gazı olarak 100 ppm NO, 15% CO₂, 5% O₂, 75% N₂ kullanılmıştır. 20-55 °C arasında yapılan çalışmalarda sıcaklığın ve giriş gaz içeriğinin giderim verimine bir etkisi olmadığı görülmüştür. Kumar ve arkadaşları (2010) aynı şekilde HFM reaktör kullanarak nitrifikasyon prosesi ile %70 mertebesinde bir NO giderimi gerçekleştirmişlerdir. Söz konusu sistemde NO nitrifikasyon ile oksijen varlığında nitrate çevrilmektedir. Ancak bu arıtım

teknolojisinde nitrat reaktör çıkış sıvısında bulunduğundan bu çıkış suyunun ayrıca arıtımı gerekecektir. Başka bir deyişle nitrifikasyon ile NO_x giderimi ikincil arıtımı gerektirecek ürünler çıkarmaktadır. 2013 yılında Zhang ve arkadaşları (2013) HFM biyoreaktörleri kullanarak denitrifikasyon ile NO_x giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada HFM modülünün bir ucu kapatılarak tüm gazın membran liflerden geçmeye zorlanmasıyla %86'ya varan bir NO giderimi elde edilmiştir. Bu verim sistemin daha yüksek basınç altında işletilmesiyle sağlanmıştır. Çalışmada SO₂ arıtımı sonrasında gazda bulunabilecek SO₂ miktarlarının denitrifikasyona bir zarar vermediği rapor edilmiştir. Ancak çalışmada NO_x konsantrasyonları gerçek sistemde karşılaşılabilecek NO_x konsantrasyonlar aralığının (500-1000 ppm) üzerinde tutulmuştur. Sistemin daha düşük NO_x konsantrasyonlarında uygulanabilirliği incelenmemiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Membran biyofilm reaktör

Bu çalışmada Şekil 1'de şematik olarak gösterilen MBfR sistemi kullanılmıştır. Biyofilm oluşumunu desteklemek ve yüksek NO kütlesi transferi sağlamak için geniş yüzey alanına sahip hidrofobik PVDF içi boşluklu lif membran kullanılmıştır. Hazırlanan modül 15 fiber içermekte olup aktif uzunluğu 400 mm'dir. Fiberlerin iç ve dış çapları sırasıyla 0.8 ve 1.16 mm'dir. Etkin reaktör hacmi 50 mL'dir. Besleme çözeltisi biyoreaktör içerisine bir tanktan peristatik pompa ile 1200 mL/gün debide beslenmiş ve çıkış tankında toplanmıştır. Geri devir pompası reaktör içerisinde tam karışımı sağlayacak şekilde, sürekli olarak yüksek debide çalıştırılmıştır.



Şekil 1. Membran biyofilm reaktör (MBfR) şematik gösterimi.

2.2. Sentetik besiyeri

Biyoreaktöre beslenen besiyerinin içeriği (mg/L): sodyum asetat, 1282; NaNO_2 , 200; KH_2PO_4 , 417.4; K_2HPO_4 , 337; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100'dir ve 1 L besiyerine 1 mL iz element çözeltisi eklenmiştir. İz element çözeltisinin içeriği ise (mg/L): $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2000; $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 500; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1000; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 200; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 100; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100.

2.3. Analitik yöntemler

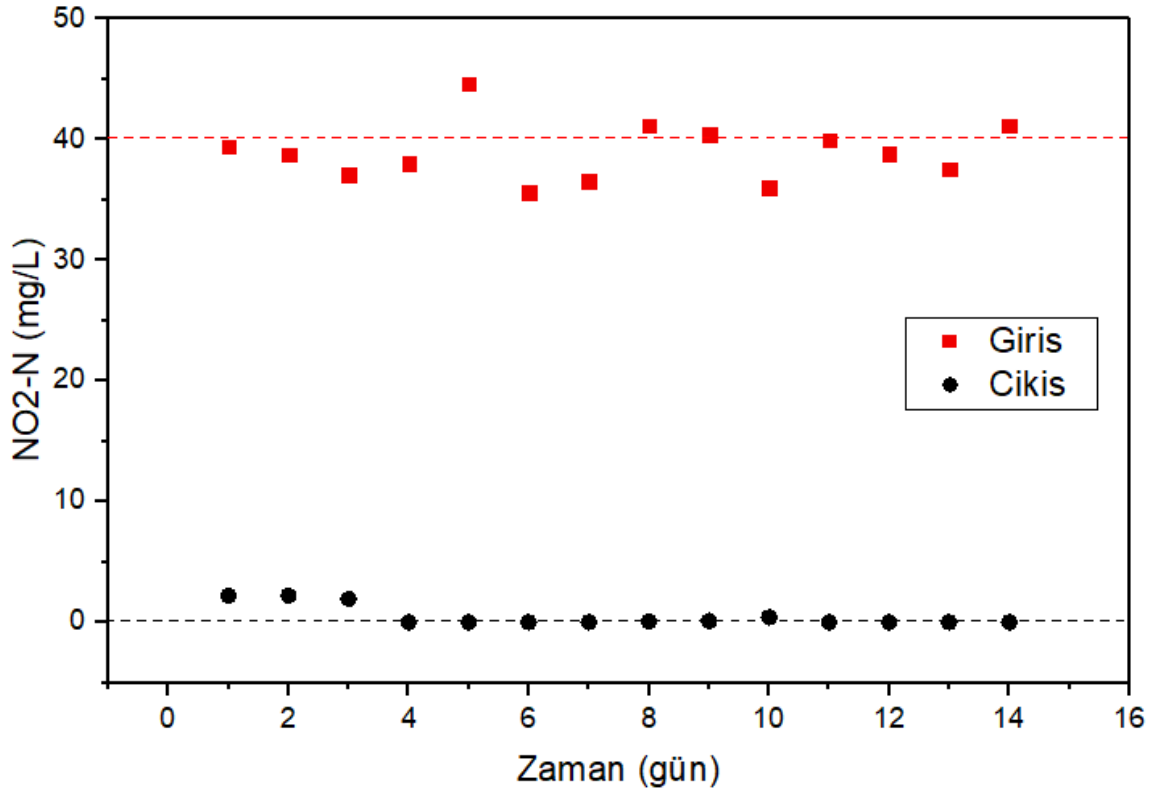
Giriş ve çıkış sıvısındaki nitrit (NO_2^-) ve nitrat (NO_3^-) iyon kromatografisi (Prominence HIC-SP, Shimadzu) ile Shim-pack IC-SA2 (4 mm i.d. x 250 mm uzunluk, Shimadzu) kolonu kullanılarak 1.8 mM Na_2CO_3 / 1.7 mM NaHCO_3 mobil fazında 1.0 mL/dak akış hızıyla 30 °C'de yürütülerek iletkenlik detektörüyle analiz edilmiştir. Giriş ve çıkış NO konsantrasyonu kemiluminesans NO/NO_x analizörü (Model 42i-HL, Thermo) ile takip edilmiştir. pH ve çözünmüş oksijen ise sırasıyla pH metre (Inolab pH 720, WTW) ve galvanik çözünmüş oksijen probu (ProfiLine Oxi 3205, WTW) kullanılarak belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. Membran biyofilm reaktörün devreye alınması

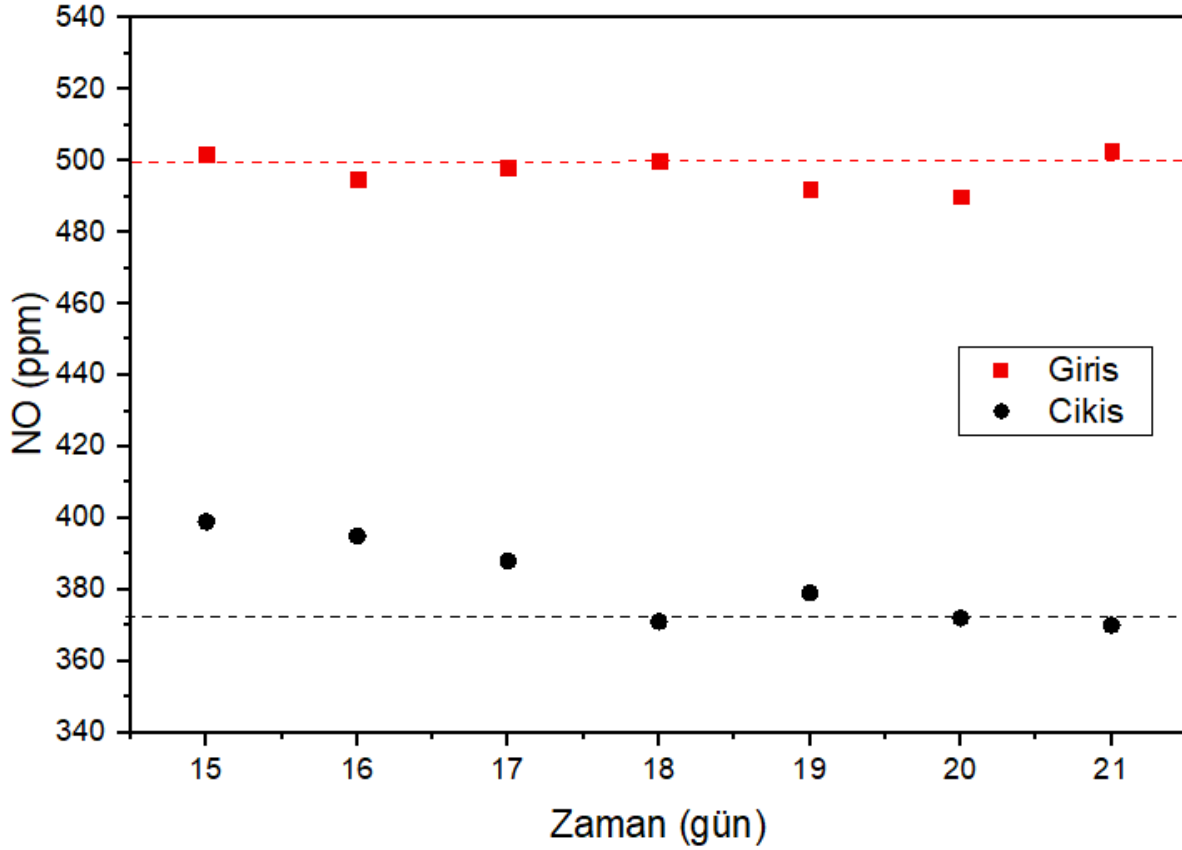
Reaktör, Gebze İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi (Gebze, Kocaeli)'nin anaerobik tankından alınan karışık kültür ile aşılacaktır. Reaktör içerisinde ilk 14 gün boyunca hazırlanan sentetik besiyeri sürekli dolaştırılarak membranların dış yüzeyinde biyofilm oluşması sağlanmıştır. 14 gün sonunda besleme pompası devreye alınarak sürekli akışlı sisteme geçilmiştir. Bu aşamada reaktöre henüz NO gazı verilmezken, tek azot kaynağı NaNO_2 olacak şekilde besleme yapılmıştır. Tür analizi sonuçlarına göre başlangıç aşamasında ortamda bulunan baskın türlerin fakültatif *Pseudomonas* sp. oldukları gözlenmiştir.

Giriş ve çıkış sıvısında $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ günlük olarak ölçülmüştür. Çözünmüş oksijen ve pH belirli aralıklarla takip edilmiştir. $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ tayininde analitik yöntem olarak iyon kromatografisi kullanılmış olup, tayin limiti (LOD) 0.25 mg $\text{NO}_2\text{-N/L}$ ve 0.38 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ olarak hesaplanmıştır. Reaktör hidrolik bekleme süresi (HRT) 1 saat olarak, 40 mg/L N ve 375 mg/L C başlangıç konsantrasyonlarında işletilmiştir. Şekil 2'de başlangıç aşamasındaki $\text{NO}_2\text{-N}$ giderim verimi gösterilmektedir ve %99'lük $\text{NO}_2\text{-N}$ giderim verimi elde edilerek çıkış $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonları 0-1 mg/L aralığında gözlenmiştir. Çıkış sıvısındaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu sıfıra yakın olarak (~0.1-0.2 mg/L) ölçülmüştür. Başlangıçtaki pH 7'den 8.20'ye yükselmesine rağmen hala optimum denitrifikasyon aralığı olan 7-8.5 içerisinde kalmıştır. Giriş ve çıkışta nitrat gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar biyoreaktör içerisinde denitrifikasyon şartlarının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 2. Devreye alma periyodunda biyoreaktördeki NO₂-N giderim verimi.

İkinci aşamada besiyeri ortamındaki NO₂-N kesilerek, reaktör fiberlerin içerisinde NO gazı beslenerek işletilmiştir. 50 ml/dak akış hızında 500 ppm NO gazı sürekli olarak geçirilmiştir. Gazın fiber içerisinde geçiş süresi 3.6 saniye olarak hesaplanmıştır. Gazın baloncuk şeklinde suya transferini engellemek amacıyla sıvı basıncı (0.3 bar) gaz basıncının (0.2 bar) biraz üzerinde tutulmuştur. Şekil 3’de reaktörün gaz çıkışındaki ve girişindeki NO konsantrasyonları takip edilerek başlangıçta 500 ppm seviyesindeki NO gazı 370 ppm seviyelerine indirgenerek yaklaşık %26’lık bir NO giderim verimi elde edilmiştir. Biyoreaktörün NO giderimi için kullanılabilir potansiyeli olduğu gözlenmiş, optimum şartların dağlanmasıyla daha yüksek giderim verimleri elde edilebilecektir.



Şekil 3. MBfR başlangıç NO giderim verimi.

4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Biyoreaktör içerisine yerleştirilmiş fiber membranların yüzeyinde oluşturulmuş biyofilm tarafından, NO gazının denitrifikasyon prosesi aracılığıyla indirgenerek gideriminin sağlandığı görülmektedir. Ancak gazın kısa bekleme süresi (3,6 saniye), 3 cm²'lik membran yüzey alanında bulunan biyofilmle yeterli temas süresini sağlamadığı öngörülmektedir. Verim artışı sağlamak üzere hem gazın temas süresini arttıracak şekilde daha düşük debilerde beslenmesi ya da fiber sayısının artırılması, hem de optimum denitrifikasyon şartlarının gözden geçirilerek reaktörün uygun sıcak şartlarında çalıştırılması gerektiği düşünülmektedir. Ayrıca baca gazlarında bulunması muhtemel O₂ ve SO₂'nin denitrifikasyona etkisi incelenecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 114Y125 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Caton, J. A., Narney, J. K., Cariappa, H. C., Laster, W. R., 1995. The selective non-catalytic reduction of nitric oxide using ammonia at up to 15% oxygen. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(3), 345-350.
- Gambardella, F., Alberts, M. S., Winkelman, J. G. M., Heeres, E. J., Alberts, M. S., Heeres, H. J., 2005. Experimental and modeling studies on the absorption of NO in aqueous ferrous EDTA solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(12), 4234-4242.
- Keskiner, Y., Ergas, S. J. (2000). Hollow fiber membrane bioreactor for aqueous and gas phase ammonia removal by nitrification. *Hazardous and Industrial Wastes*, 32, 857-866.
- Kumar, A., Ergas, S. J., Yuan, X., Fitch, M., Min, K. N., Dewulf, J., Van Langenhove, H., 2010. Modeling of a hollow fiber membrane biofilm reactor for nitric oxide removal: Model development and experimental validation. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 85(3), 423-428.
- Min, K. N., Ergas, S. J., Harrison, J. M., 2002. Hollow-fiber membrane bioreactor for nitric oxide removal. *Environmental Engineering Science* 19(6), 575-583.
- Okuno, K., Hirai, M., Sugiyama, M., Haruta, K., Shoda, M., 2000. Microbial removal of nitrogen monoxide (NO) under aerobic conditions. *Biotechnology Letters*, 22(1), 77-79.
- Plessis, C. A., Kinney, K. A., Schroeder, E. D., Chang, D. P., Scow, K. M., 1998. Denitrification and nitric oxide reduction in an aerobic toluene-treating biofilter. *Biotechnology and Bioengineering*, 58(4), 408-415.
- Srivastava, R. K., Hall, R. E., Khan, S., Culligan, K., Lani, B. W., 2005. Nitrogen oxides emission control options for coal-fired electric utility boilers. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55(9), 1367-1388.
- Van der Maas, P., Van den Bosch, P., Klapwijk, B., Lens, P., 2005. NOx removal from flue gas by an integrated physicochemical absorption and biological denitrification process. *Biotechnology and bioengineering*, 90(4), 433-441.
- Van der Maas, P., Van den Blink, P., Klapwijk, Utoma S., B., Lens, P., 2006. NO Removal in Continuous BioDeNOx Reactors: Fe(II)EDTA2 Regeneration, Biomass Growth, and EDTA Degradation, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 94(3), 575-584.

- Van der Maas, P., Van den Brink, P., Klapwijk, B., Lens, P., 2009. Acceleration of the Fe (III) EDTA⁻ reduction rate in BioDeNOx reactors by dosing electron mediating compounds. *Chemosphere*, 75(2), 243-249.
- Wark, K., Warner, C. F., 1981. Air pollution : its origin and control, Harper & Row, New York.
- Wei, Z. S., Huang, Q. R., Wang, J. B., Huang, Z. S., Chen, Z. Y., Li, B. R., 2016. Performance and mechanism of nitric oxide removal using a thermophilic membrane biofilm reactor. *Fuel Processing Technology* 148, 217-223.
- Wei, Z. S., Li, B. R., Wang, J. B., Huang, Z. S., He, Y. M., Chen, Z. Y., 2016. Coupling membrane catalysis and biodegradation for nitric oxide removal in a novel hybrid catalytic membrane biofilm reactor. *Chemical Engineering Journal* 296, 154-161.
- Zhang, X., Jin, R., Liu, G., Dong, X., Zhou, J., Wang, A., 2013. Removal of nitric oxide from simulated flue gas via denitrification in a hollow-fiber membrane bioreactor. *Journal of Environmental Sciences* 25(11), 2239-2246.