

微生物净化废气中氮氧化物的研究

罗永明^{1,2}, 宁平¹, 李蓉涛¹, 张守君³, 黄建洪¹, 赵宾¹

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 浙江大学 催化研究所, 浙江 杭州 310028; 3. 云南省环境保护局, 云南 昆明 650034)

摘要: 首先介绍了我国氮氧化物的污染现状及其对人体和环境造成的严重危害, 简单阐述生物技术在环境污染物处理过程中的发展. 最后, 介绍了生物技术处理废气当中的氮氧化物所需要的脱氮菌和原理, 并详细阐述了国内外利用生物技术净化废气中氮氧化物的研究进展和现状以及该技术主要存在的问题.

关键词: 氮氧化物; 生物技术; 脱氮菌; 原理与应用

中图分类号: X5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)05-0112-03

Study on Purifying Nitrogen Oxides Emitted from Exhaust Gases by Microbiology

LUO Yong-ming^{1,2}, NING Ping¹, LI Rong-tao¹

ZHANG Shou-jun³, HUANG Jian-hong¹, ZHAO Bin¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Institute of Catalysis, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;

3. Yunnan Environmental protection Agency, Kunming 650034, China)

Abstract: Current pollution situation of nitrogen oxides in China and damage caused by nitrogen oxides on environmental and human being health were first elucidated. The development of biotechnology for environmental pollutant abatement was briefly introduced. The species of denitrifying bacteria and principles were depicted. In the end, the application and the progress of nitrogen oxides removing with microbiology in the global range were expounded, and the serious problems of biotechnology on removing nitrogen oxides in the exhaust gas were pointed out in detail.

Key words: nitrogen oxides; biotechnology; denitrifying bacteria; principles and applications

0 前言

21世纪, 生命科学将成为新一轮自然科学革命的中心. 生物技术是当今国际上重点的高技术领域, 大力发展生物技术及推广生物技术的应用已成为世界各国经济发展的重点, 生物技术在污染控制方面具有其他方法无可比拟的优越性, 因而日益收到人们的青睐.

氮氧化物(NO_x)是造成大气污染的主要污染源之一, 它的排放会给环境和生活带来严重危害, 已引起人们的日益关注. 随着世界各国工业化进程的快速发展, 人类活动向大气中排放的氮氧化物(燃烧过程产生的废气中 NO 占整个 NO_x 的 90% 以上^[1,2])越来越多. 据 1994 年美国环保局统计, 全球人类活动年均释放 NO_x 的量为 30 百万 t (millions of metric tons)^[3]. 我国大气受 NO_x 污染十分严重, 统计数据表明, 氮氧化物已成为北京、广州、上海、武汉、杭州、合肥、大连、深圳、珠海 9 个城市的主要污染物^[4]. 在我国成都和上海都曾发生过光化学烟雾^[5], 这对我国空气污染敲响了警钟.

收稿日期: 2003-08-29. 基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(项目编号: 2001EQ005).

第一作者简介: 罗永明(1972~), 男, 在读博士研究生. 主要研究方向: 大气污染控制. Email: yongmingluo99@yahoo.com.cn.

NO 是通过以下途径或方式影响环境与人类健康^[6]: ① 直接氧化即 NO 氧化生成 NO₂, NO₂ 直接对人体健康产生影响, Armor. J. N^[7]报道, 人在 NO₂ > 0.05 × 10⁻⁶ 的环境中停留 24 h 就会影响健康; 当 NO₂ 浓度在 20 ~ 50 × 10⁻⁶ 时, 会对眼睛产生强烈的刺激作用; 当 NO₂ 浓度达到 150 × 10⁻⁶ 时, 可立即引起呼吸系统疾病, 甚至导致生命危险. ② NO₂ 进一步氧化或者与其他物质作用影响人类健康或环境, 一方面 NO₂ 与空气中的 H₂O, O₂, O₃ 及 OH 等反应生成 HNO₂ 和 HNO₃ 等物质, 形成酸沉降或酸雨, 危害森林、农作物、水生生物、名胜古迹和建筑物等; 另一方面与空气中的其他物质结合或反应生成硝酸盐颗粒物, 在一定程度上降低大气能见度. ③ 形成光化学烟雾, 在适当的气候和强烈紫外线照射条件下, NO 与碳氢化合物发生一系列链式大气化学反应, 生成臭氧、PAN 和醛类等多种毒性更大的二次污染物, 对人体健康和农作物产生严重影响. 此外, 平流层中的氮氧化物会对臭氧层产生破坏作用, 而 N₂O 也是加剧全球温室效应的主要气体之一.

鉴于大气当中氮氧化物浓度日益增加和其对环境和人类健康严重的危害作用, 当前世界各国, 特别是发达国家高度重视对 NO_x 的排放控制, 许多国家已制定了严格的 NO_x 排放标准. 如何有效地消除 NO_x 已成为目前国际环境保护中一个令人普遍关注的重要课题.

利用微生物处理废水和固体废物已有比较悠久的历史(如微生物在废水处理领域的应用已有 100 多年的历史), 而利用微生物法处理废气的研究开始于 20 世纪 80 年代. 自 20 世纪 80 年代初荷兰和德国的研究人员发现微生物在净化大气中的污染物具有良好的效果, 随后该方法引起美国、日本和欧美许多国家的重视^[8]. 目前, 该方法已经成为世界各国净化工业废气研究的重点之一, 研究主要集中在有机废气、臭气和氮氧化物净化处理三个方向和领域.

利用微生物净化氮氧化物(NO_x)废气的思路是建立在利用微生物净化有机废气、臭气以及用微生物进行废水反硝化脱氮获得成功的基础上^[9].

1 微生物净化氮氧化物废气的原理及脱氮菌

微生物处理氮氧化物与微生物处理挥发性有机物及臭气有较大的不同. 主要是由于氮氧化物是无机气体, 其构成不含碳元素, 因此不能提供微生物正常生长所必须的碳元素. 用微生物净化氮氧化物的原理是: 适宜的脱氮菌在有外加碳源条件下, 利用氮氧化物作为氮源, 将 NO_x 还原成无害的氮气, 而脱氮菌本身获得生长繁殖. 其中, 容易溶于水的成分如 NO₂ 先溶于水形成 NO₃⁻ 及 NO₂⁻ 再被微生物还原成氮气, 而对于不溶于水的成分如 NO 则是被微生物吸附在其表面后直接被微生物还原成氮气^[10].

适用于净化废气中 NO_x 的微生物有异养和自养两大类. 异养脱氮菌如表 1 所示, 其中有些是专性好氧菌, 有些是兼性厌氧菌, 他们利用有机基质分别在好氧、厌氧和缺氧的条件下进行脱氮. 另外还有少数专性和兼性自养菌也能利用不同基质(有机或者无机基质)进行脱氮. 如硫杆菌属(*thiobacillus*)中的脱氮硫杆菌(*thiobacillus denitrificans*)可以利用无机基质进行脱氮.

2 国内外的研究进展和现状

国内外利用生物法净化废气中的氮氧化物的研究工作主要是针对氮氧化物中不易溶于水的一氧化氮而进行的, 微生物法净化氮氧化物的工艺存在两种类型即悬浮生长系统和附着生长系统^[12].

悬浮生长系统是指微生物及营养物质存在于液相当中, 气体当中的氮氧化物通过与悬浮液接触溶解(或者被微生物吸附)后转移到液相当中而被微生物所净化. K. H. Lee^[13]等人用脱氮硫杆菌(*thiobacillus*

表 1 异养脱氮菌[11]

Tab.1 Heterotrophin denitrification bacteria

种属名	中译名
<i>Achromobacter</i>	无色杆菌属
<i>Alcaligenes</i>	产碱杆菌属
<i>Bacillus</i>	杆菌属
<i>Chromobacterium</i>	色杆菌属
<i>Corynebacterium</i>	棒杆菌属
<i>Halobacterium</i>	盐杆菌属
<i>Hyphomicrobium</i>	生丝微菌属
<i>Micrococcus</i>	微球菌属
<i>Moraxella</i>	莫拉氏菌属
<i>Propionibacterium</i>	丙酸杆菌属
<i>Pseudomonas</i>	假单胞菌属
<i>Spirillum</i>	螺菌属
<i>Xanthomonas</i>	黄单胞菌属

denitrificans)进行了这方面的研究工作,实验结果显示,入口NO浓度为 $4\ 800 \times 10^{-6}$,通过微生物处理,出口氮氧化物的浓度降低到小于 200×10^{-6} .同时,K.H.Lee^[14]等人又利用异养性脱氮菌(*Paracoccus denitrificans*和*Pseudomonas denitrificans*)进行实验,得到了类似的实验结果.

附着生长系统是指废气经过增湿以后进入生物滤床,废气中的氮氧化物通过滤层时,从气相转移到生物膜的表面并被微生物净化.爱德何国家工程实验室的研究人员开发了用脱氮菌还原烟道气中的氮氧化物的工艺^[15].他们利用绿脓假单胞脱氮菌(*Pseudomonas denitrificans*)进行实验,当滤层的温度为 $30 - 45^{\circ}\text{C}$,pH为 $6.5 - 8.5$,烟气在滤层的停留时间为1 min时,进口氮氧化物的浓度为 250×10^{-6} ,氮氧化物的转化率可以达到99%.

悬浮生长系统和附着生长系统在净化氮氧化物方面各有优缺点:前者相对后者来说,微生物的环境条件及操作条件容易控制,但因烟气中的NO所占比例较大,而NO不易溶于水从而导致NO的净化效率不高.

国内有浙江大学环境资源学院施耀教授,四川大学环境工程系蒋文举教授和昆明理工大学环境科学与工程学院孙佩石教授在开展该方面的实验室研究工作.

3 主要存在的问题

自20世纪80年代以来,虽然国内外在利用微生物技术控制废气中的氮氧化物进行了大量的研究工作,但目前的研究工作仍然处于实验室阶段,实现工程应用还有一距离.主要由于以下几方面的原因:①通常烟道气的气量较大、流速快,导致微生物与烟气的接触时间短;②烟气当中一氧化氮的含量高,约占整个氮氧化物的90%以上,而一氧化氮又基本不溶于水,气液传质速度慢,很难进入液相,因而难被微生物净化;③烟道气的温度一般较高,且不同烟道气的成分差别很大,对低碳元含量的烟道气需要外加碳元,导致工艺复杂;④微生物的吸附能力差,使得NO的实际净化效率低.

4 结 论

综上所述,微生物技术处理废气当中的氮氧化物具有良好的前景,也存在巨大的挑战.

参考文献:

- [1] 郝吉明,马广大.大气污染控制工程[M].北京:高等教育出版社,1989.61.
- [2] 王建新,傅立新,黎维彬.汽车排气污染治理及催化转化器[M].北京:化工出版社,2000.14~14.
- [3] Armor.J.N.Catalytic solutions to reduce pollutants[J].Catal Today,1997,(38):163.
- [4] 叶代启.烟气中氮氧化物污染的治理[J].环境保护科学,1999,26(4):1.
- [5] 郭伊均,陈盛梁.汽车排气污染及控制对策[J].重庆环境科学.1997,19(3):9~13.
- [6] 罗永明.稀燃汽油机氮氧化物催化净化的研究:[学位论文][D].北京:清华大学环境系.2002.
- [7] Armor.J.N.Environmental catalysis[J].Applied catalysis B:Environmental,1992,(1):221~225.
- [8] 毕列锋,李旭东.微生物净化含NO_x废气[J].环境工程,1998,16(3):37~39.
- [9] 吴中标,大气污染控制技术[M],北京:化学工业出版社,2002.316~319.
- [10] 吴中标,大气污染控制工程[M],北京:科学出版社,2002.359~361.
- [11] 徐亚同.废水反硝化除氮[J].上海环境科学,1994,13(10):8~12.
- [12] 童志权,工业废气净化与利用[M],北京:化工出版社,2001.320~321.
- [13] K.H.Lee and K.L.Reduction of nitric oxide to elemental nitroen[J].Appl.Biochem.Biotechnol.,1990,24/25:441~445.
- [14] Ramesh Shanmugasundram, Cheng - Ming Lee and KerryL.Reduction of nitric oxide by denitrifying[J].Appli.Biochem, Biotchnol.,1993,39~40:727~737.
- [15] Joni,M.Barnes et al.Rcmoval of nitrogen oxides from gas strems using biofiltration[J].J.Hazard.Mater.,1995.41(2-3):315~316.