

固定化微生物技术净化废气的研究进展

何杰¹, 赵佳佳², 陈东之¹, 陈建孟¹

(1. 浙江工业大学 生物与环境工程学院, 浙江杭州 310032;

2. 杭州市环境监测中心站, 浙江杭州 310007)

摘要: 固定化微生物技术是一种新型的污染物治理技术。由于其具有微生物密度高、微生物流失量少、产物易分离以及耐毒性强等优点, 固定化微生物技术广泛应用于环境污染治理。阐述了固定化微生物技术在治理 NH_3 、 H_2S 、 SO_2 、VOCs 等废气的研究进展, 并提出了其存在的问题和未来的发展方向。

关键词: 固定化; 废气; 微生物

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2010)05-0004-04

RECENT DEVELOPMENTS IN WASTE GAS PURIFICATION BY IMMOBILIZED MICROORGANISM

HE Jie¹, ZHAO JIA-jia², CHEN Dong-zhi¹, CHEN Jian-meng¹

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China ;2. Hangzhou Environmental Monitoring Centre , Hangzhou 310007, China)

Abstract: Immobilized microorganism is a kind of novel biotechnology in pollutant treatment. Due to that it has many advantages, such as a higher concentration of biomass, less loss of microorganism, easier product separation and stronger anti-position, the immobilized microorganism technology is widely application in environmental pollution treatment. This paper summarized the studies on the application of immobilized microorganism technology in waste gas purification, such as NH_3 , H_2S , SO_2 , VOCs and so on. Additionally, the existing problems and the developmental trends in immobilized microorganism technology are proposed.

Keywords: immobilization; waste gas; microorganism

0 引言

大气污染已成为威胁人类生存的重要问题之一。微生物法由于具有治理效果好、成本低、二次污染少等优点, 目前已被广泛应用于废气治理中。但一般生物法由于受限于耐毒性小、受环境因素影响大、易流失等缺陷而在实际的废气处理中难以获得大规模应用; 而固定化微生物技术因其具有微生物密度高、反应速度快、微生物流失量少、

产物易分离、易于控制、耐毒性强以及易于管理维护等优点, 越来越引起人们的广泛关注。

固定化微生物技术是指通过化学或物理的手段将游离微生物细胞定位于限定的空间区域内, 使微生物保持活性并可反复利用。目前它已成为轻化工业、环境保护、食品工业、医药卫生的研究热点, 并且在工业上已有一定的应用^[1]。20世纪90年代开始, 研究者把固定化微生物技术应用于废气的治理, 目前固定化微生物技术在废气治理领域已成为热点之一^[2]。自2001年以来, 韩国、日本、中国台湾在这方面研究较多, 中国的同济大学、昆明理工大

学等少数机构也有一定的研究^[3],这表明固定化微生物技术在环保领域将拥有广阔的工业化前景。

1 固定化微生物技术处理废气的研究进展

固定化微生物技术在治理许多废气如 H_2S 、氨气、VOCs 等方面都有报道,下面将按污染物类别,分别阐述了固定化微生物技术在这些废气治理方面的研究进展。

1.1 治理 NH_3 废气

氨气是一种无色会发出恶臭的气体,是导致环境恶化的关键性大气污染物之一,寻求有效的氨气治理方法迫在眉睫。徐晓军等^[4]利用海藻酸钠作为包埋剂固定化混合优势菌种,并把固定化颗粒填入生物滴滤反应器中去治理 NH_3 和 H_2S ,得出反应器的最佳运行条件为:气体流量 $1.0\text{ m}^3/\text{h}$ 、循环液喷淋量 8.88 L/h 、进气 H_2S 质量浓度低于 51.85 mg/m^3 、进气 NH_3 质量浓度低于 57.21 mg/m^3 ,在此条件下的出气都可满足 GB14554-93《恶臭污染物排放标准》中的一级标准和二级标准。 NH_3 和 H_2S 的最大容积负荷为 $634.1\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 和 $699.6\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。Nisola 等^[5]利用生物洗涤剂对氨气进行吸收和硝化,反应器由一个泡罩塔(吸收氨气)和一个填充床(硝化)组成。填充床中填入的是固定化了包含硝化细菌的活性污泥聚氨酯泡沫塑料(PUF),在泡罩塔中氨气的吸收率可以达到 99%,在填充床中的降解量可达 $35.66\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,最大负荷量为 $700\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。通过回收再利用洗涤液可以加强硝化作用和减少二次水污染。Kim 等^[6]利用实验室规模的生物过滤器治理不同负荷的氨气,反应器中填充的是由海藻酸钠(SA)和聚乙烯醇(PVA)包埋的固定化颗粒。当进口氨气的负荷量为 $0.05\sim 6\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 时,氨气的去除率为 78%~100%,并且在运行了 70 d 后固定化细胞无破损和断裂,依旧没有运行问题。由此可见,反应器启动速度快、二次污染少、效率高等优点使得固定化微生物技术在治理氨气中拥有很大的潜力。

1.2 治理 H_2S 废气

恶臭气体之一的硫化氢因污染源广泛、对环境及人体有较大的危害等已经引起了人们的广泛关注^[7]。马艳玲等^[8]利用海藻酸钠包埋脱氮硫杆菌制成固定化颗粒填入生物固定床内,以净化低浓度的 H_2S 废气。结果表明当生物固定床进口 H_2S 浓度小于等于 60 mg/L ,流速在 $35\sim 70\text{ L/h}$ 时

H_2S 的脱除率可达 90% 以上。Duan 等^[9]以颗粒活性炭作为固定化载体并将其填入生物过滤器中治理 H_2S 。他将经过高温热治理后的颗粒活性炭浸入菌液中,并通入低浓度的 H_2S 气体,固定化一个星期。他的生物过滤器分为两部分,一个填充的是生物活性炭(BAC),另一个则是普通活性炭。结果表明,当容积负荷是 $1\ 600\text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ (87 ppmv) 时,BAC 的去除量是 $181\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,去除率是 94%。当进气浓度低于 30 ppmv 时去除率可达 94%,此时的气体停留时间是 2s,低于之前大部分报道过的生物治理法,同时证明了生物活性炭的去除率远远高于普通活性炭。李晶等^[10]利用自制的功能化大孔聚氨酯交联载体(FPU)固定化微生物,并将其填入生物滴滤塔中脱除 H_2S ,结果表明系统所允许的最大容积负荷为 $114\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, H_2S 的去除率保持 80% 以上,FPU 载体与活性炭一样都具有吸附和解吸的作用,但比起活性炭来 FPU 价格更加的便宜,性价比更高,是一种很有应用潜力的固定化载体。Kim 等^[11]应用聚乙烯醇和海藻酸钠包埋细菌并填入生物过滤器治理 H_2S ,结果表明当 H_2S 进气浓度为 $6\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 时,降解效率最高可以达到 99%,当进气浓度是 $13\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 时,最大的去除量可以达到 $8\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。此外,还有 MA 等^[12]人用活性炭固定化细菌降解 H_2S 并对其动力学进行了研究,CHA 等^[13]利用 SiO_2 作固定化载体降解 H_2S 并且降解率效果很好。可以看出利用固定化微生物技术治理 H_2S 具有非常广阔的应用前景。

1.3 治理 VOCs 废气

挥发性有机物质是在粉尘之后的第二大类污染物,挥发性有机气体的去除已成为大气污染控制领域的研究热点。陈雪松等^[14]将湿菌体加入到海藻酸钠中混合均匀后,涂抹在丝网填料上,并浸入氯化钙溶液中进行固定化。并将此固定化填料装入生物滴滤塔中对甲苯和乙酸乙酯进行降解,结果显示,在甲苯进口浓度在 288 mg/m^3 ,去除负荷 $80.9\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 以下时,去除效率可达到 82% 以上;在乙酸乙酯进口浓度在 485 mg/m^3 ,去除负荷 $148\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 以下时,去除效率可达 90% 以上。Chang 等^[15]利用三醋酸纤维素固定化微生物降解三甲胺。他把固定化颗粒装入生物过滤器中,治理结果显示当进气浓度低于 27.2 mg/h ,停留时间为 5.3 min 时,降解效率可以高于 90%,反应器的最

大负荷量可以达到 95.5 mg/h,并且反应器在保持一定降解率不变的情况下,可以忍耐一定程度的冲击负荷。Madan 等^[16]将微生物固定在中空纤维膜中,利用膜反应器去除空气中的甲苯,甲苯和氧气可以通过含水的多孔聚砜膜到达在膜表面的生物膜,并得到降解,结果显示当停留时间为 16s 时,甲苯的去除率可以达到 84%,并研究了评估高流速下甲苯去除效率的数学模型。赵康等^[17]人也对海藻酸钠固定化活性污泥反应器治理丙酮废气的数学模型进行了研究。

1.4 治理 SO₂ 废气

烟气脱硫是环保领域的研究热点之一,而生物脱硫是目前较新的脱硫技术。生物脱硫因其成本低、装置简单、能耗省等优点,使得生物脱硫技术非常具有工业应用前景^[18]。曹桂萍等^[19]利用正交实验确定了海藻酸钠包埋细胞的最佳条件,并研究了固定床生化反应器对低浓度 SO₂ 的去除能力。结果表明,在无喷淋液体、气体停留时间为 5s、SO₂ 入口浓度低于 7 mg/L 时,SO₂ 的去除率可以达到 90%,最大生化去除量为 240 mg/(L·h),并且固定化细胞的降解能力可以通过向反应器中通入空气并喷淋液体的方式在 2 h 内得到恢复。Punjai 等^[20]利用卡拉胶和聚合多孔 BIO-SEP 颗粒吸附固定化微生物治理 SO₂,得出卡拉胶固定化对亚硫酸盐的最大耐受浓度是 2 000 mg/L,当大于这个浓度时,固定化颗粒就会分解。而聚合多孔 BIO-SEP 颗粒则具有很高的亚硫酸盐转化率,当流速为 16.5 mmol/hol 时转化率为 100%,而当流速提高到 20 mmol/hol 时,转化率为 95%。王燕燕等^[21]利用活性炭、海藻酸钠包埋菌体,后用戊二醛交联来固定化微生物。研究了固定化微生物和游离菌在净化低浓度 SO₂ 气体的宏观、微观反应速率,以及底物在固定化小球中的扩散传递模型。结果表明,传质控制是影响微生物催化活性的主要因素。他把固定化微生物与污染物的反应分为 3 步,外扩散、内扩散和被微生物菌体捕获,结果表明,底物浓度在固定化微生物小球中分布由外到内不断降低的原因是内扩散阻力。

除此之外,固定化微生物技术治理氮氧化物、甲硫醇、二氯甲烷、油烟废气等都有报道^[22,23,24,25]。目前用于治理废气的载体主要还是以传统载体为主,新型载体并不多见,造成这样的原因是由于传统载体的制作工艺较为成熟。活性炭等类型是具

有吸附和解吸的优势,可以物理吸附和生物降解同时进行,再加上它们制作简单,硬度高等优点是固定化技术治理废气的优良选择载体之一。而海藻酸钠、PVA 等类型载体的优势在于这类反应器启动更快、污泥少、菌体的活性好等优势,也是废气治理的良好载体。

2 结论

固定化微生物技术在医药、食品等行业已经有工业应用实例,但在环保领域,特别是废气治理领域还只是刚起步,需要做的工作还有很多。大量的研究显示,固定化微生物技术治理废气拥有反应器启动快、效率高、成本低、能耗省、无二次污染等适用于工业化的优点,但目前仍处于实验室研究阶段并没有大规模应用,由此可见,它还是有很多的缺陷与不足,有待各国学者们去加强改善。目前存在的问题和发展的方向如下:

(1)开发适用于工业化应用的载体,目前用于治理废气的载体都有各种各样的不足,例如机械强度不足、传质性能不佳等。所以开发一种新型的在各个方面都表现优良且价格低廉的载体是应用固定化微生物技术治理废气的关键性问题。

(2)筛选高效率的菌种。筛选高效率的菌种永远是研究者们的重要工作之一,我们可以将目前已存在的可以有效降解废气的菌种,利用高新技术如诱变育种、基因工程等手段获取高效的工程菌。使得不同的微生物可以联合在一起降解不同的污染物,或者一种微生物可以降解多种污染物。

(3)开发新型高效反应器。开发适用于固定化微生物去除废气的反应器与提高污染物的降解效率是直接相关的。可以尝试将一些物理的、化学的反应器与生物反应器联用,以便于提高污染物的去除率或者使得微生物能够更有效的处理污染物。

(4)固定化微生物技术传质动力学以及其他动力学模型的研究。固定化微生物技术尤其是在包埋法中,传质性能是极为重要的一个指标,它直接影响到微生物降解底物的降解量。所以研究固定化载体与底物之间的传质过程、细胞净化废气的反应机理等理论研究也是迫在眉睫的。

(5)解决一些工业化生产的实际问题。在工业化生产过程中,成本的维持和降解率的提高时两大关键性问题。这就要求我们应在运行设备管理

控制过程、设备系统的布置、维护运营费用、量化生产等方面更加注重。

参考文献

- [1] 朱启忠. 生物固定化技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 1~273.
- [2] 魏在山, 孙珮石. 固定化细胞处理废气的应用研究[J]. 环境与可持续发展, 2006, 1(1): 48~51.
- [3] 黎理, 荆国华. 固定化微生物技术在废气处理中的研究进展[J]. 四川环境, 2008, 27(2): 85~88.
- [4] 徐晓军, 余光辉. 固定化优势菌种处理 NH_3 和 H_2S 恶臭气体[J]. 化工环保, 2006, 26(1): 9~12.
- [5] Grace M. Nisola, Eulsang Cho. NH_3 gas absorption and bio-oxidation in a single bioscrubber system [J]. Process Biochemistry, 2009, 44: 161~167.
- [6] Jung Hoon Kim, Eldon R. Rene. Performance of an immobilized cell biofilter for ammonia removal from contaminated air stream [J]. Chemosphere, 2007, 68(2): 274~280.
- [7] 李晶, 倪晋仁. 填充大孔载体的生物滴滤塔脱除 H_2S 的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2007, 43(4): 572~577.
- [8] 马艳玲, 赵景联. 固定化脱氮硫杆菌净化硫化氢气体的研究[J]. 现代化工, 2004, 24(2): 30~33.
- [9] Huiqi Duan, Lawrence C.C. Koe, Rong Yan. Biological treatment of H_2S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter [J]. Water Research, 2006, 40: 2629~2636.
- [10] 李晶, 倪晋仁. FPU 固定化微生物吸附氧化 H_2S 的研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2007, 15(3): 308~316.
- [11] Jung Hoon Kim, Eldon R. Rene. Biological oxidation of hydrogen sulfide under steady and transient state conditions in an immobilized cell biofilter [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(3): 583~588.
- [12] MA Y L, Yang B L, Zhao J L. Removal of H_2S by *Thiobacillus denitrificans* immobilized on different matrices [J]. Bioresource Te-

chnology, 2006, 97(16): 2041~2046.

- [13] CHA, JIN-MYUNG. Hydrogen Sulfide Removal by immobilized *Thiobacillus novellas* on SiO_2 in a Fluidized Bed Reactor [J]. J. Microbiol. Biotechnol, 2007, 17(2): 320~324.
- [14] 陈雪松, 季文标. 固定化优势菌种处理有机废气的试验研究[J]. 能源环境保护, 2009, 23(4): 15~18.
- [15] Chang-Tang, Chang, Bor-Yann Chen. Biofiltration of trimethylamine-containing waste gas by entrapped mixed microbial cells [J]. Chemosphere, 2004, 55(5): 751~756.
- [16] Madan G, Parvatiyar. Biodegradation of toluene in a membrane biofilter [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 119(3): 17~24.
- [17] 赵康, 徐利行. 海藻酸钙凝胶固定化活性污泥反应器处理丙酮废气稳态模型的研究[J]. 环境防治与污染, 2008, 30(10): 34~39.
- [18] 宣群, 肖文彦. 降解低浓度二氧化硫废气的菌株分离及其固定化研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2003, 25(2): 157~160.
- [19] 曹桂萍, 黄兵. 固定化细胞法脱除二氧化硫[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2006, 34(1): 111~113.
- [20] Putjai T Selvaraj, Mark H. Little. Analysis of immobilized cell bioreactors for desulfurization of flue gases and sulfite/sulfate-laden wastewater [J]. Biodegradation, 1997, 8: 227~236.
- [21] 王燕燕, 夏锐. 生物法净化低浓度 SO_2 气体的生化反应过程控制因素研究[J]. 江西农业学报, 2008, 20(5): 113~116.
- [22] 牛何晶英. 固定化微生物处理氮氧化物废气的试验研究[D]. 广东, 2008. 1~75.
- [23] 袁志文, 何晶晶. 固定化微生物法处理含甲硫醇恶臭气体[J]. 上海环境科学, 200, 13(3): 108~111.
- [24] Chizuko M N, Hisayoshi I, Tanaka M et al. Biodegradation of dichloromethane by the polyvinyl alcohol-immobilized methylotrophic bacterium *Ralstonia metallidurans* PD11 [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 70(5): 625~630.
- [25] 徐健全, 茹江华. 固定化混合菌降解油烟废气的研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(4): 97~100.

(上接第 3 页)

对于深入理解其作为一门社会技术具有较强的学理意义, 对深入认识技术演变机理提供基础层面的理论逻辑点。

参考文献

- [1] 田鹏颖, 陈凡. 社会技术哲学引论. 从社会科学到社会技术[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2003: 19~22.
- [2] 田良. 环境影响评价研究. 从技术方法、管理制度到社会过程[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 2004: 160~161.
- [3] 尚金城, 包存宽. 战略环境影响评价导论[M]. 北京: 科学出版社, 2003:

26~28, 2, 111~112, 75~76.

- [4] 黄典剑, 李传贵. 突发事件应急能力评价. 以城市地铁为对象[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [5] 余谋昌. 自然价值论[M]. 西安: 陕西人民教育出版社, 2003: 63~65.
- [6] 夏保成. 美国公共安全管理导论[M]. 北京: 当代中国出版社, 2006.
- [7] 马克思, 恩格斯. 马克思恩格斯全集(第 42 卷)[M]. 北京: 人民出版社, 1979: 128.
- [8] Sorensen J, West N. 沿海环境影响评价指南[M]. 北京: 海洋出版社, 1997: 22~23, 94~95.