

# 烟气脱硫微生物培养操作条件及反应器启动工艺特性研究

王英刚<sup>1</sup>, 高丹<sup>1</sup>, 林静文<sup>1</sup>, 魏德洲<sup>2</sup>

(1. 沈阳大学生物与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110004;

2. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110044)

**摘要:** 用比浊法对氧化亚铁硫杆菌的培养条件进行研究, 得出其最佳培养操作条件为: 培养基瓶装量为 100 mL/250 mL, 接种量为 10% (30℃, pH 值 2.3)。用陶土颗粒为生物膜载体, 进行脱硫生物膜塔滴滤固定化启动工艺特性研究。实验结果表明, 通气量和液体流量是影响挂膜启动的生物膜的生长在塔中经历适应期、动力学增长期和稳定期, 循环液的  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化速率与吸光度具有明显的相关性, 同时压力损失和 pH 值也是作为挂膜启动完成的重要指标。挂膜 3 天后, 氧化亚铁硫杆菌的  $\text{Fe}^{2+}$  氧化率趋于稳定, 挂膜完成。连续运行 1 周后,  $\text{Fe}^{2+}$  氧化率保持在  $0.2 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h}^{-1})$ , 连续通入低浓度  $\text{SO}_2$  气体驯化后, 脱硫率可达到 90% 以上。

**关键词:** 烟气脱硫; 氧化亚铁硫杆菌; 启动; 生物膜反应器; 工艺

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)05-0040-04

## Study on operational conditions of microorganism cultivation for flue gas desulfurization and technological properties of bioreactor start-up

WANG Ying-gang<sup>1</sup>, GAO Dan<sup>1</sup>, LIN Jing-wen<sup>1</sup>, WEI De-zhou<sup>1</sup>

(1. College of Biological & Environmental Engineering, Shenyang University, Liaoning 110004, China;

2. College of Resource & Civil Engineering, Northeastern University, Liaoning 110044, China)

**Abstract:** The experiment on suitable cultivating conditions for *Thiobacillus ferrooxidans* by nephelometry are conducted. The optimal operational conditions are gotten as follows: 10% (V/V) of quality of inoculation, 2.3 of pH value, at 30℃, and with a culture medium of 100 mL in 250 mL conical flasks. The results of start-up with argil particle as carrier in biotrickling filter reveal the the course of biofilm growing involve 3 phases: lag, dynamical growth, and stabilization. In circulating liquid, oxidization rate of  $\text{Fe}^{2+}$  is related obviously with absorbency. In addition, pressure loss and pH value are also the main index of start-up accomplishment. The oxidization rate of  $\text{Fe}^{2+}$  begins to keep stable, and the start-up of biotrickling filter finishes after 3 days. And after a week's continuous running, the oxidization rate of  $\text{Fe}^{2+}$  can be kept at about  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , and the desulfurizing rate can be more than 90% after constant domesticating by lower density of  $\text{SO}_2$  which is pressed into the trickling filter.

**Key words:** stack gas desulfurization; *thiobacillus ferrooxidans*; start-up; bioreactor; process

氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*, T. F) 是应用最广泛的环境资源微生物之一, 是一种好氧化能自养微生物, 靠氧化基质中的  $\text{Fe}^{2+}$  为  $\text{Fe}^{3+}$  和低价态硫为硫酸根而获得能量<sup>[1-2]</sup>。由于该菌能够用于去除大气中的  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$  等气体, 并具有成本低、效率高、无二次污染等优点, 颇有应用前景<sup>[3-4]</sup>。目前利用氧化亚铁硫杆菌气体脱硫多是针对  $\text{H}_2\text{S}$  反应器的研究, 或以菌液形式吸收净化  $\text{SO}_2$  气体的研究<sup>[5-7]</sup>, 利用生物膜反应器进行  $\text{SO}_2$  脱硫研究则很少。笔者主要针对氧化亚铁硫杆菌最佳培养操作条

件及反应器内固定化工艺特性进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 菌种及培养基

微生物采用氧化亚铁硫杆菌。培养基为 9 K 液体培养基<sup>[2]</sup>: A 液包括  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  3.0 g, KCl 0.1 g,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.5 g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0.01 g, 蒸馏水 700 mL, 5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 mL; B 液为 14.78% 质量分数的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液 300 mL。将灭菌处理后的 A 液与 B 液在 1 000 mL 锥形瓶中混合

收稿日期: 2005-01-31

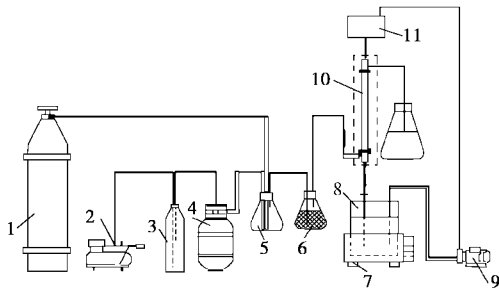
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50174014); 沈阳市环境工程重点实验室资助项目 (2004013)

作者简介: 王英刚 (1967-), 男, 博士, 副教授, 主要从事水污染治理和大气污染控制方面的研究, wyg0814@163.com。

摇匀(细菌培养在温度为30℃、初始pH值2.3条件下进行)。

## 1.2 实验装置

采用内径 $\Phi 40$  mm的有机玻璃制成的填料塔,内装黏土轻质陶粒,含SO<sub>2</sub>模拟烟气用动态气配法配制(见图1)。通过调节SO<sub>2</sub>气体和空气流量,可配制成含有不同SO<sub>2</sub>浓度的模拟烟气。由塔底进入生物膜填料塔,在上升过程中与润湿的生物膜接触而被净化,净化后的气体从塔顶排出。逆流操作,循环液体从塔顶喷淋到填料上,自上而下润湿填料层并由塔底排出,然后由循环泵打回高位箱循环使用。高位水槽用水位控制仪保持水头恒定,依靠阀门配合流量计来控制液体流量。实验气体流量为0.5~1.0 m<sup>3</sup>/h,喷淋量为10~20 L/h。



1—SO<sub>2</sub>钢瓶;2—空压机;3—油水分离器;4—气体缓冲罐;  
5—气体混合瓶;6—干燥器;7—电热恒温水浴锅;8—循环水槽;  
9—单相自吸泵;10—生物膜填料塔;11—高位槽

图1 实验装置示意

## 1.3 分析方法

pH值用pHS-25数显pH计检测;循环液吸光度(OD值)采用722S可见分光光度计测定<sup>[8]</sup>;Fe<sup>2+</sup>采用重铬酸钾容量法测定;滤塔的压力损失用YYT-200B倾斜管压差计来测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 微生物培养操作条件

#### 2.1.1 生长特性曲线

考虑到实验周期性较长以及氧化亚铁硫杆菌的特点,实验选用以吸光度(OD值)来测定菌液生长变化曲线<sup>[9]</sup>,图2为稀释10倍时的吸光度曲线。为了验证该方法的准确性,同时给出了细菌生长过程中Fe<sup>2+</sup>的变化及氧化速率曲线(图3)和Fe<sup>2+</sup>的氧化率曲线(图4)。

由图2可得出细菌生长的前14~15 h为氧化亚铁硫杆菌的生长延迟期,而后进入对数增长期,吸光度迅速提高,菌数急剧增多。由图3可见在对数生

长期28~30 h时Fe<sup>2+</sup>氧化速率达到最大值0.52 g/(L·h),并大约在36 h后进入稳定期,此时Fe<sup>2+</sup>几

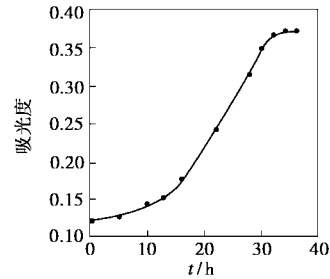
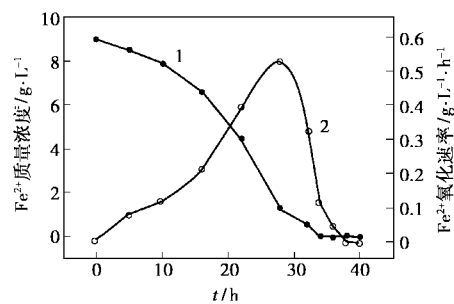


图2 细菌生长曲线(稀释10倍)



1—Fe<sup>2+</sup>质量浓度;2—Fe<sup>2+</sup>氧化速率

图3 细菌生长过程中Fe<sup>2+</sup>质量浓度及氧化速率变化

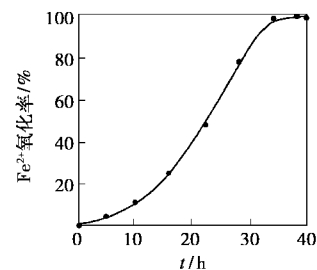


图4 培养基中Fe<sup>2+</sup>的氧化率变化

乎被完全消耗,同时图4中Fe<sup>2+</sup>的氧化率接近100%,图3中的吸光度也达到最大值0.37。可见图2吸光度曲线与图3、图4所显示的微生物生长变化的规律具有显著的一致性。

#### 2.1.2 接种量对菌的活性的影响

菌液的接种量直接影响到水的利用率和氧的供应这2个重要的环境因素<sup>[10]</sup>。为了试验的方便性,只选取5%、10%和15%(菌液体积与培养基体积之比,下同)3种接种量,从中选择最优值。在3个高温灭菌的250 mL的锥形瓶中分别加入100 mL培养基,接种菌液的量分别取5、10、15 mL, pH值调为2.3,30℃下在恒温振荡培养箱中振荡培养,测定结果如图5所示。

从图5中可以看出,随着接种量越大,生长越快

周期越短。当接种量取 5% 时, 延迟期为 24 h 左右, 而为 10% 和 15% 时, 延迟期较短, 分别在 5 h 和 13 h 左右进入对数生长期, 接种量不易过小。对比 10% 和 15% 接种量, 虽然前者的生长周期略长 (10% 接种量的培养基在 34 ~ 35 h 时到达稳定期, 而 15% 为 28 h 左右), 但接种量为 10% 的最大吸光度要明显高于 15% 的接种量, 这说明该培养基中菌液活性要好于 15% 接种量。因此综合考虑, 确定最佳接种量为 10%。

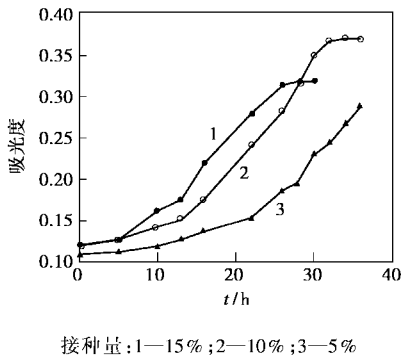


图 5 不同接种量对细菌生长的影响

### 2.1.3 培养基的量的影响

在 250 mL 锥形瓶中分别装入 50、100、150、200 mL 培养基, 接种量取 10%, 放入振荡培养箱中, 在 28℃ 的温度下振荡培养。由于培养基装量并非是影响生长周期的主要因素<sup>[11]</sup>, 为此在培养 22 h 后测其吸光度变化曲线, 如图 6 所示。从图 6 可以看出, 培养基的量为 50 mL 和 100 mL 时活性相近, 而 150 mL 和 200 mL 时活性明显下降, 因此培养基的量宜取 50 ~ 100 mL, 本实验中取 100 mL。

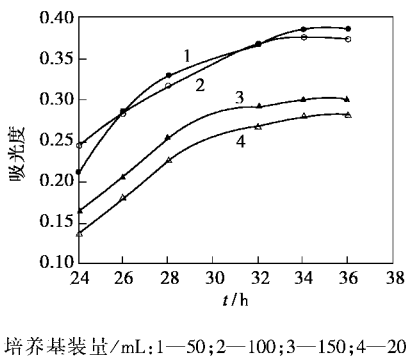


图 6 不同培养基装量对细菌生长的影响

## 2.2 反应器内挂膜启动实验

### 2.2.1 循环液中 Fe<sup>2+</sup> 的氧化速率与吸光度的相关性

循环液的吸光度是表明循环液浓度的重要指标, 同时 Fe<sup>2+</sup> 的氧化速率及吸光度的变化关系也能够较直接地反应塔内循环培养挂膜过程情况, 如

图 7 可见, 两者具有明显的相关性。在开始阶段, 在塔外接种培养<sup>[6]</sup> 并经历了由可逆-不可逆固着<sup>[11-14]</sup> 过程后, 开始逐渐适应塔内环境<sup>[12]</sup>, Fe<sup>2+</sup> 的氧化速率及循环液吸光度均较低, 持续大约 2 天左右, 生物膜进入了动力学增长期<sup>[12]</sup>, 在此阶段固着的微生物以最大氧化速率在载体表面增长。循环液的吸光度也达到 0.15, Fe<sup>2+</sup> 的氧化速率达到 0.18 g/(L·h) 以上, 此阶段 Fe<sup>2+</sup> 和液体中吸光度具有明显的相关性, Fe<sup>2+</sup> 的氧化是由循环液中悬浮微生物和生物膜共同完成的。3 天后生物膜生长进入稳定期<sup>[12]</sup>, 循环液的吸光度和 Fe<sup>2+</sup> 的氧化率基本保持稳定, 该阶段 Fe<sup>2+</sup> 的氧化主要由生物膜完成。

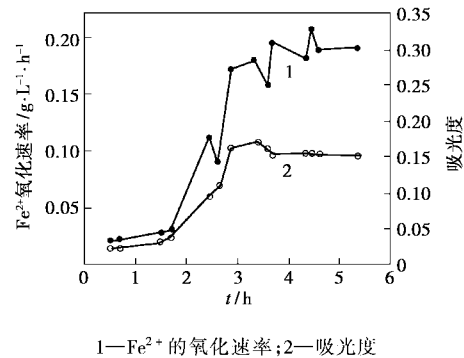


图 7 循环液中 Fe<sup>2+</sup> 的氧化速率与吸光度的相关性

### 2.2.2 塔内压力损失

由图 8 可见随着挂膜运行时间的增加, 填料的压降是持续增加的过程, 在挂膜初期的前 2 天, 压力损失相对较低, 不超过 60 Pa, 随着进入动力学生长期, 填料塔内压力损失显著提高, 说明填料表面的生物膜处于快速生长阶段, 进入到稳定期后, 填料塔内压力损失增长减缓, 但仍然处于上升趋势, 滤塔内的生物膜还在缓慢加厚。

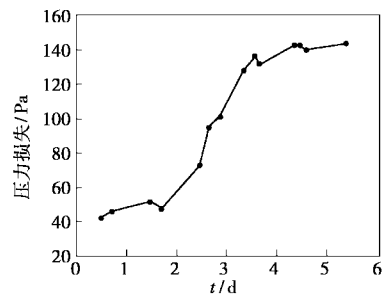
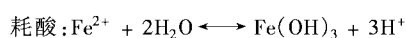
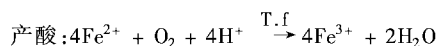


图 8 滴滤塔压力损失与挂膜时间的关系

### 2.2.3 挂膜过程循环液 pH 值的变化规律

图 9 为塔内挂膜过程 pH 值的变化规律。氧化亚铁硫杆菌生长过程为产酸和消耗酸的复杂过

程<sup>[15]</sup>,产酸与耗酸基本平衡。即



但由图8可见,循环液中的pH值在挂膜初期明显的上升趋势,由2.0增加到2.8左右。这是因为在挂膜初期是因为大量接触氧气,Fe<sup>2+</sup>在空气的作用下,缓慢地氧化为Fe<sup>3+</sup>,并释放出大量的OH<sup>-</sup>的缘故,即 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$ 。伴随着挂膜进程,pH值上升趋势有所减缓,进入稳定期后,pH值反而开始下降。这是因为随着生物膜的生长,产酸能力不断增强,产生了大量的H<sup>+</sup>,使pH值最终接近初始pH值。

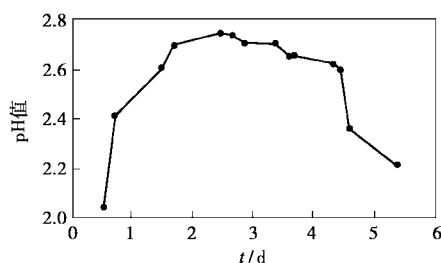


图9 循环液pH值与挂膜时间的关系

#### 2.2.4 驯化与脱硫启动

为了保证菌膜的生长需要,向滴滤塔中通入低浓度(300~500 mg/m<sup>3</sup>)的SO<sub>2</sub>气体,进行连续通气驯化。驯化结果表明,SO<sub>2</sub>的脱硫效果较好,达到90%以上;与此同时Fe<sup>2+</sup>的氧化速率维持在0.2 g/(L·h)左右,并连续保持1周,表明滴滤塔挂膜启动完成,可以进行后续的脱硫试验。

### 3 结论

用吸光度测定生长曲线,结果表明在培养温度

为28℃、初始pH值2.34下,接种量(体积分数)10%、培养基加入量100 mL/250 mL时,生长周期短,细菌的活性最佳。在滤塔内挂膜启动期,Fe<sup>2+</sup>的氧化速率与吸光度具有明显的相关性,同时压力损失和pH值也与启动过程的适应期、动力学长期和稳定期相一致,也是作为挂膜启动的重要指标。用低浓度的(300~500 mg/m<sup>3</sup>)的SO<sub>2</sub>气体进行通气驯化后,脱硫效率可达90%以上。

#### 参考文献

- [1] Temple K L, Colmer A R. [J]. J Bacteriol, 1951, 62: 605 - 611.
- [2] 郑士民, 颜望明, 钱新民. 自养微生物[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [3] 吴根, 任爱玲. [J]. 河北科技大学学报, 2001, 22(2): 19 - 21.
- [4] 石惠芳, 陈春涛, 刘启旺. [J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2002, 17(2): 100 - 103.
- [5] 黄兵, 李晓梅, 孙佩石. [J]. 环境科学与技术, 1999, (4): 17 - 21.
- [6] 赵春霞, 赵勇, 邸进申. [J]. 河北工业大学学报, 2001, 30(1): 104 - 107.
- [7] 王安, 张永奎, 陈华, 等. [J]. 重庆环境科学, 2001, 23(2): 37 - 39.
- [8] 钱存柔, 黄仪秀. 微生物实验教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [9] 李晓东. 生物膜法脱除烟气中SO<sub>2</sub>气体的试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2004, 12.
- [10] 罗林, 康瑞娟, 马晓楠, 等. [J]. 过程工程学报, 2001, 1(4): 365 - 368.
- [11] 张传福, 闵小波, 柴立元. [J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(5): 489 - 492.
- [12] 刘雨, 赵庆良, 郑兴灿. 生物膜法污水处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002.
- [13] Mozes N, Rouxhet P G. [J]. Microbial Biotechnol, 1985, 22: 92 - 97.
- [14] 田鑫, 廖强, 朱恂. [J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 834 - 840.
- [15] Mannivannan T, Sandhya S, Pandey R A. [J]. Science and Health, 1994, 29(10): 2045 - 2061. ■
- [16] Chemistry and Physics, 2003, 81: 39 - 44.
- [17] Qun Tang, Zhaoping Liu, Shu Li, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 259: 208 - 214.
- [18] Chandrappa G T, Steunou N, Cassaignon S, et al. [J]. Catalysis Today, 2003, 78: 85 - 89.
- [19] Wang Xun, Sun Xiaoming, Yu Dapeng, et al. [J]. Adv Mater, 2003, 15(17): 1442 - 1445.
- [20] Rao C N R, Deepak F L, Gundiah G. [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2003, 31: 5 - 147.
- [21] 刘泽, 李永祥, 吴冲若. [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 392 - 394.
- [22] Dell'Agli, Colantuono A, Mascolo G. [J]. Solid State Ionics, 1999, 123: 87 - 94.
- [23] Wang Y Q, Hu G Q, Duan X F, et al. [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 365: 427 - 431. ■

(上接第39页)

因此,无论是上述哪一种机制,OH<sup>-</sup>在氧化物纳米管的形成过程中都起到关键作用,这也是矿化剂浓度对纳米管的形成起重要作用的原因所在。

#### 参考文献

- [1] Iijima S. [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56 - 58.
- [2] Dong-Seok Seo, Jong-Kook Lee, Hwan Kim. [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 229: 428 - 432.
- [3] Dongling Ma, Schadler L S, Siegel R W, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(9): 1839 - 1841.
- [4] Chen Yungfang, Lee Chiyong, Yeng Mingyu, et al. [J]. Materials