

固定化脱氮硫杆菌净化硫化氢气体的研究

马艳玲^{1,2} 赵景联¹ 杨伯伦¹

(1. 西安交通大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710049;

2. 西北大学生命科学学院, 陕西 西安 710049)

摘要:以海藻酸钙包埋脱氮硫杆菌制成的固定化微生物颗粒填充生物固定床,用以净化低浓度 H₂S 废气。实验研究了温度、pH 值、进气浓度及流速对反应体系中的 H₂S 脱除率的影响,测定了生物固定床中代谢物的种类及其含量。结果表明当进气口的质量浓度低于 6×10^{-5} mg/L、25 ~ 40℃、pH 值在 6.0 ~ 7.5 范围时,生物固定床对废气中 H₂S 的脱除率可达 90% 以上,在反应过程中 pH 值保持不变;进气口的流速对不同浓度的 H₂S 的影响较大,当进气口 H₂S 质量浓度为 3×10^{-5} mg/L 且流速在 35 L/h 时,脱除率高达 95% 以上。元素硫作为主要产物防止了生物固定床的酸化,并保证脱硫装置的稳定性。

关键词:生物固定床; H₂S; 固定化细胞; 脱氮硫杆菌

中图分类号: TQ530.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)02-0030-03

Biological elimination of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus denitrificans*

MA Yan-ling^{1,2}, ZHAO Jing-lian¹, YANG Bo-lun¹

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Life Science, Northwest University, Xi'an 710049, China)

Abstract: *Thiobacillus denitrificans* was immobilized with Ca-alginate to produce pellet packing materials for a packed column biological fixed bed that controls hydrogen sulfide emission. The effects of operating parameters such as temperature, pH value, inlet gas concentration and flow rate on the removal efficiency were studied. The kinds and contents of metabolic products in the biological fixed bed were measured. The results showed that the optimal temperature and pH value required to remove hydrogen sulfide were 25 ~ 40℃ and pH = 6.0 ~ 7.5, correspondingly the hydrogen sulfide removal efficiency greater than 90% if inlet H₂S concentration was below 6×10^{-5} mg/L, and pH value drop was insignificant in this fixed bed. The hydrogen sulfide removal efficiency was affected dramatically by the inlet gas concentration and flow rate. The biological fixed bed had a hydrogen sulfide removal efficiency remained above 95% when the inlet hydrogen sulfide concentration was below 3×10^{-5} mg/L at 35 L/h of flow rate. The element sulfur as a main product prevented acidification of the biological fixed bed, which maintained the stability of the operation.

Key words: biological fixed bed; hydrogen sulfide; immobilized cell; *Thiobacillus denitrificans*

自 20 世纪 50 年代“利用土壤微生物处理 H₂S 废气”专利^[1]问世以来,各国在生物氧化处理 H₂S 气体这一领域开展了广泛的研究,至 80 年代已有各类微生物去除 H₂S 装置在日本和德国开始应用并取得了显著效果^[2-3]。目前国内有以陶粒、软性填料、PVC 弹性填料进行生物膜脱除气体中 H₂S 的研究,但仍处在起步阶段^[4-6]。用海藻酸钠包埋固定化微生物法处理工业废气,是近几年发展起来的一种新技术^[7],该法能有效地脱除有害气体,具有工艺设备简单、管理维护方便、能耗少、运行费用低、二次污染少、去除有害成分效率较高等优点,成为工业废气治理的一个发展方向。自然界中能脱除 H₂S 的微生物

很多,如异养型的 *Pseudomonas putida*、*Xanthomonas* sp^[8-9],对质量浓度为 25 ~ 45 mg/L 的 H₂S 能有效脱除,但对更低浓度 H₂S 则去除效率低;而自养型的 *Thiobacillus* sp 能够被各种填充介质固定化用以脱除浓度不同 H₂S 废气。笔者以海藻酸钙包埋脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)制成的固定化微生物颗粒填充生物固定床,用以净化低浓度 H₂S 废气。

1 实验材料与方法

1.1 菌种及培养基

菌种由本实验室从含硫土壤中筛选分离得到的脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)。该菌为专性

收稿日期: 2003-11-19

基金项目: 西安交通大学行动计划环境学科重点建设项目(2000-1)

作者简介: 马艳玲(1975-),女,博士生,讲师;杨伯伦(1954-),男,教授,博士生导师,主要从事反应、分离及其相互耦合等方面的研究,通讯联系人, bolunyang@mail.xjtu.edu.cn。

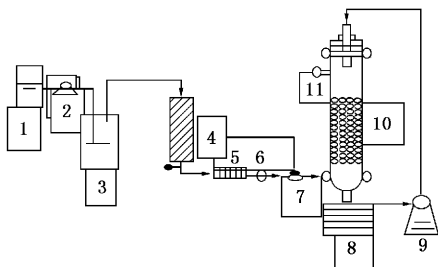
无机化能自养菌,可利用硫代硫酸盐、硫化物作为能源,在好气或厌气条件下可利用硝酸盐为氮源。其培养基组成为:Na₂S₂O₃·5H₂O 1.0 g, K₂HPO₄ 0.4 g, KNO₃ 0.4 g, NaHCO₃ 0.2 g, MgSO₄·7H₂O 0.12 g, NH₄Cl 0.1 g, FeSO₄·7H₂O 0.002 g, 蒸馏水 200 mL, 用 NaOH 调 pH 值至 7.0~7.6。上述试剂均为分析纯。

1.2 固定化细胞制备方法

取对数生长期的脱氮硫杆菌培养液 100 mL, 以 5 000 r/min 的速度离心 15 min, 收获菌泥, 与海藻酸钙胶体溶液充分混合, 用无菌的注射器以一定速度滴入 CaCl₂ 溶液中, 并同时以磁力搅拌器不断搅拌 CaCl₂ 溶液, 形成直径为 3 mm 左右的颗粒, 置于 4℃ 冰箱中钙化若干时间后倾去 CaCl₂ 溶液, 用无菌生理盐水洗涤珠体 2~3 次, 以无菌生理盐水浸泡, 保存于 4℃ 冰箱中备用^[10]。

1.3 脱硫试验装置

脱硫试验采用生物固定床进行微生物脱除 H₂S 的研究, 试验装置及流程如图 1 所示。在 H₂S 发生器中, 由 Na₂S 溶液与 H₂SO₄ 发生反应生成 H₂S, 生成的 H₂S 经流量计并由气泵吹入生物固定床中, 培养液由塔顶喷淋而下, 气液两相采用逆流操作。定期向循环液中加入培养液以满足微生物生长的需要。



1—Na₂S 贮液瓶; 2—蠕动泵; 3—H₂SO₄ 贮液瓶; 4—H₂S 贮存瓶;
5—气体流量计; 6—过滤器; 7—进气口; 8—培养基贮液瓶;
9—蠕动泵; 10—生物固定床反应器; 11—出气口

图 1 H₂S 脱除试验装置示意图

1.4 分析方法

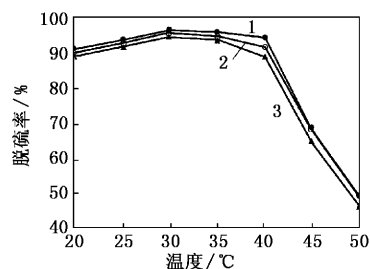
用酸度计测定溶液的 pH 值; 用碘量法测定 H₂S 的浓度^[11]; 用硫酸钡比浊分光光度法测定硫酸根的含量^[12]。

2 结果与讨论

2.1 温度对 H₂S 脱除的影响

在其他条件不变的情况下, 改变生物固定床内的温度 (20~50℃), 测定每个温度下 H₂S 的脱除率, 结果如图 2 所示。由图可见, 当温度在 25~40℃ 时,

无论进气口的 H₂S 浓度或高或低, 脱除率都在 90% 以上。然而, 当温度高于 40℃ 或低于 25℃ 时, 脱除率有所下降。尤其是当温度大于 40℃, 脱除率明显下降。主要原因在于生物固定床内的催化反应是靠微生物的酶催化完成的, 温度是保证酶活性的重要条件之一, 该菌对高温比较敏感。同时可以看出, 在 30℃ 时 H₂S 脱除率最大, 这与脱氮硫杆菌的最适生长温度一致。

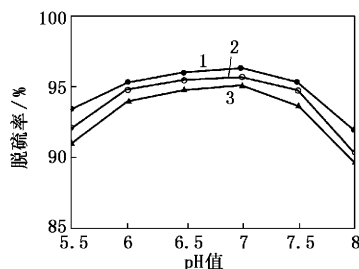


H₂S 质量浓度/mg·L⁻¹: 1—10; 2—30; 3—60

图 2 温度对 H₂S 脱除率的影响

2.2 pH 值对 H₂S 脱除的影响

在其他条件不变的情况下, 改变生物固定床内的 pH 值 (5.5~8.0), 测定不同 pH 值条件下 H₂S 的脱除率, 结果见图 3, 结果表明不同 pH 值对 H₂S 脱除率影响较小, 在 pH 值 5.5~8.0 范围内脱除率达到 90% 以上; 在 pH 值 7.0 时脱除率高达 95% 以上, 这与脱氮硫杆菌生长最旺盛有直接关系。而且在一个生长周期中, 生物固定床内的 pH 值几乎没有变化 (见图 4), 进一步说明 pH 值对 H₂S 的脱除率影响甚小。



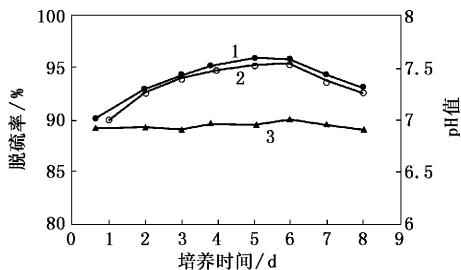
H₂S 质量浓度/mg·L⁻¹: 1—10; 2—30; 3—60

图 3 pH 值对 H₂S 脱除率的影响

2.3 流速和进气浓度对 H₂S 脱除率的影响

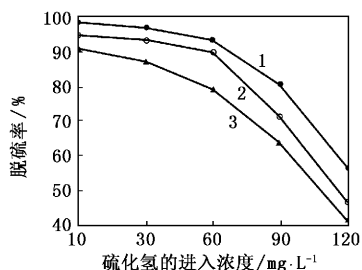
在一个培养周期内, 分别以不同流速 (35、70、120) 通入不同浓度的 H₂S 气体, 测定生物固定床中 H₂S 脱除率的大小, 结果见图 5。由图可知, H₂S 的脱除率随着流速和 H₂S 浓度的升高而降低。当 H₂S 质量浓度低于 60 mg/L 时, 流速为 35 L/h 和 70 L/h

的脱硫率变化不大;而再增加流速,脱硫率明显降低。在流速为 35 L/h,随着 H₂S 通入浓度的加大,脱硫率也受到明显的下降,如图 6 所示。



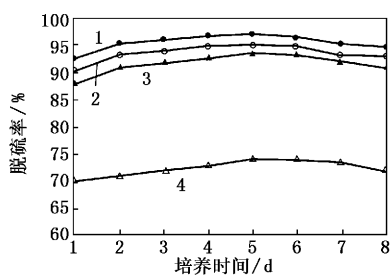
H₂S 质量浓度/mg·L⁻¹: 1—10; 2—60; 3—pH 值

图 4 H₂S 脱除率和 pH 值随培养时间的变化



流速/L·h⁻¹: 1—35; 2—70; 3—120

图 5 不同流速时脱除率随进气浓度的变化



H₂S 质量浓度/mg·L⁻¹: 1—10; 2—30; 3—60; 4—100

图 6 不同浓度 H₂S 的脱除率随培养时间的变化(35 L/h)

2.4 代谢产物分析

为了研究 H₂S 在微生物作用下的转化情况,分别将不同浓度的 H₂S 以 35 L/h 的流速加入生物固定床中,培养 7 天后收集循环液进行产物分析,结果见表 1。

表 1 结果表明,还原态的 H₂S 在液相中微生物的作用下可转化成的产物有单质硫、SO₃²⁻ 以及 SO₄²⁻。随着进气浓度的升高,单质硫成为主要代谢产物,这与硫杆菌很容易使 H₂S 失去 2 个电子转变

为单质硫的理论^[13]完全一致。对整个生物固定床的反应过程进行观察,发现在固定床内及固定化微生物颗粒表面有单质硫的析出。单质硫是一种中性物质,不会改变生物固定床溶液的 pH 值,防止酸化现象产生,保证了生物固定床处于稳定的状态。同时可以得知,在 H₂S 浓度较小时,微生物又可以进一步将单质硫转化成为 SO₄²⁻,即 H₂S 首先被转化为单质硫再被转化为 SO₄²⁻。

表 1 生物固定化床中 H₂S 的代谢产物

进气口 H ₂ S 的质 量浓度/mg·L ⁻¹	m(单质 S)/ mg	m(SO ₃ ²⁻)/ mg	m(SO ₄ ²⁻)/ mg	m(HS ⁻)和 m(S ²⁻)/mg
10	8.6(17.6%)	0.8(3.3%)	43.8(78.9%)	0.01(0.8%)
30	81.6(79.2%)	3.2(2.8%)	17.8(17.8%)	0.20(0.2%)
60	178.5(82.8%)	5.9(2.1%)	29.6(14.9%)	0.80(0.2%)

注:代谢产物表示为含硫量的大小,其涉及代谢物浓度、溶液体积及细胞珠体质量等因素;括号内为含硫产物占总含硫产物中的摩尔分数。

H₂S 废气的生化降解过程可表示为: H₂S(g) → H₂S(aq) → 单质 S → SO₃²⁻ → SO₄²⁻。

3 结论

生物固定床进气口 H₂S 质量浓度低于 60 mg/L, 最适温度范围 25 ~ 40℃, 最适 pH 值范围为 6.0 ~ 7.5 时, H₂S 脱除率可达 90% 以上。生物固定床的流速和进气口 H₂S 浓度对脱除率影响较大。当 H₂S 浓度低于 60 mg/L 时, 流速为 35 L/h 和 70 L/h 的脱除率变化不大; 再增加流速, 脱除率明显降低。当流速为 35 L/h 时, 随着 H₂S 通入浓度的加大, 脱除率也受到明显的抑制。H₂S 在生物固定床中的微生物作用下可转变成单质硫、SO₃²⁻ 以及 SO₄²⁻。随着进气浓度的升高, 单质硫成为主要代谢产物, 防止了生物固定床中产生酸化现象。

参考文献

[1] 宜华. [J]. 国外环境科学技术, 1992(3): 64 - 68.
 [2] Bohn H. [J]. Chem Eng Prog, 1992, 88: 35 - 40.
 [3] Thompson M A, Kelkar U G, Vickers J C. [J]. Desalination, 1995, 102 (2): 287 - 291.
 [4] 任爱玲, 郭斌, 王小辉, 等. [J]. 化工环保, 2000, 20(4): 25 - 28.
 [5] 李国建, 何晶晶, 马肖卫, 等. [J]. 上海环境科学, 1996, 15(7): 11 - 13.

5×10^4 g/mol; 聚乙烯苯磺酸钠(PSS), 平均分子质量为 7×10^4 g/mol; 氯化聚丙烯胺(PAH), 平均分子质量为 $(6 \sim 10) \times 10^3$ g/mol, 百灵威试剂代理公司。铕磷钨酸盐 $\{\text{Eu}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]_2\}^{11-}$ 按文献[6]合成及表征。超纯水, 净化后电阻 18 M Ω /cm。

紫外可见光谱仪, UV-2550, 岛津; 荧光分度仪, 日立, 以 Xe 灯为激发光源; 原子力显微镜, AFM Spa-400; X 射线衍射仪, X'Pert, Philips。

1.2 多层自组装膜的制备

先把石英片放到含有 30% 的 H_2O_2 水溶液和浓 H_2SO_4 的混合溶液中(体积比 1:1), 在 80°C 下浸泡 1 h, 然后用超纯水彻底清洗, 转入含 29% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液、30% H_2O_2 水溶液和超纯水的混合溶液中(体积比 1:1:5), 在 70°C 下浸泡 30 min, 然后用超纯水彻底清洗。把经过上述处理的石英片放到 10^{-3} mol/L 的 PEI 水溶液中浸泡。30 min 后取出用超纯水清洗并用氮气吹干; 放到含有 1×10^{-3} mol/L 的 PSS 水溶液中, 30 min 后取出用超纯水清洗并用氮气吹干; 然后放到 1×10^{-3} mol/L 的 PAH 水溶液中, 30 min 后取出用超纯水清洗并用氮气吹干; 然后放到含有 1×10^{-3} mol/L EuPW_{11} 的水溶液中, 30 min 后取出, 用超纯水清洗并用氮气吹干; 放回到 PAH 中, 30 min 后取出, 用超纯水清洗并用氮气吹干; 放到含有 1×10^{-3} mol/L EuPW_{11} 的水溶液中, 重复操作, 得到包含 $\text{P}(\text{PAH}/\text{EuPW}_{11})_n$ ($n = 1 \sim 16$) 多层自组装膜。

2 结果与讨论

2.1 紫外可见光谱

紫外可见光谱是监测自组装膜的制备过程的有效手段。图 2 显示了多层自组装膜 $\text{P}(\text{PAH}/\text{EuPW}_{11})_n$ ($n = 1 \sim 16$) 的不同组装层数的紫外吸收。在 195 nm 和 260 nm 处的吸收峰是 EuPW_{11} 的特征吸收峰, 是 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电子跃迁的结果, 意味着 EuPW_{11} 被

完整地嵌入膜中, 且结构没有改变。而 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 的能量跃迁在可见区是非常弱的, 所以在紫外可见光谱上看不到其吸收峰。从图 3 中可见, EuPW_{11} 的特征吸收峰随着膜的层数的增加成比例的增高。这种近似直线的增长说明每一层所包含的 EuPW_{11} 的数量是大体相等的。

根据文献[7], 每一层膜所包含的 EuPW_{11} 的密度可以计算出来。计算公式是 $\rho = [(A_\lambda/2) \epsilon_\lambda^{-1} N_A] \times 10^{-3}$, A_λ 是双层膜的吸光度(因为是石英片两个面都有膜), ϵ_λ 是特定波长下的吸光常数。 N_A 是阿佛加德罗常数。吸光度的波长选定在 190 ~ 300 nm 的范围。对应的 ϵ_λ 通过 EuPW_{11} 水溶液的吸收光谱得到。通过计算得到每一层 PAH/ EuPW_{11} 膜的 EuPW_{11} 的密度大约是 1.35×10^{14} 个分子/ cm^2 。

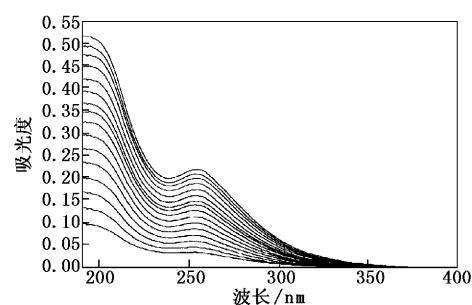


图 2 $\text{P}(\text{PAH}/\text{EuPW}_{11})_n$ ($n = 1 \sim 16$) 的不同组装层数的紫外吸收光谱图

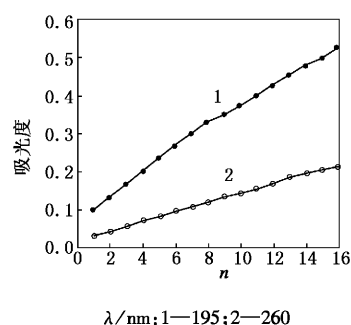


图 3 不同组装层数 n 的膜的吸光度

(上接第 32 页)

[6] 谢冰, 史家梁, 徐亚同, 等. [J]. 环境导报, 1997, (1): 6 - 10.
 [7] 郑士民, 庄国强, 吴志红. [J]. 微生物学报, 1993, 33(3): 192 - 198.
 [8] Cho K S, Hirai M, Shoda M. [J]. Appl Environ Microbiol, 1992, 58: 1183 - 1189.
 [9] Chung Y C, Huang C, Tseng C P. [J]. Journal of Environmental Science

and Health, 1996, 31(A): 1263 - 1278.

[10] Ying-Chien Chung, Chihpin Huang, Jill Ruhising Pan. [J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 124(4): 362 - 367.
 [11] 鲁光四. 水质分析方法[M]. 北京: 学术书刊出版社, 1989. 81.
 [12] 黄兵, 李小梅, 孙佩石, 等. [J]. 环境科学与技术, 1999, 87(4): 17 - 21.
 [13] 邓良伟, 刘晶. [J]. 上海环境科学, 1998, 17(5): 58 - 62. ■