

完全混合生物工艺脱除二氧化硫气体

贡俊^{1,2} 张肇铭^{1*} 王玉芬² 杨官娥³ 李保珍¹

(1. 山西大学生命科学学院 山西 太原 030006)

(2. 山西财经大学环境经济学院 山西 太原 030006)

(3. 山西医科大学药学院 山西 太原 030001)

摘要: 运用完全混合生物处理工艺,以预酸化的废糖蜜作为碳源进行了微生物法去除 SO_2 气体的研究,在简单粗放的实验条件下,研究了脱硫脱硫弧菌对预酸化的废糖蜜中有机酸的利用情况和对较高浓度 SO_2 气体的去除效果,并对产物 H_2S 在第二级生物反应器中的去除率进行了测定。实验结果表明,脱硫脱硫弧菌能利用预酸化的废糖蜜中的丙酮酸和乳酸作为碳源,乙酸作为主要转化产物,当二氧化硫进口浓度在 $1\ 865\text{--}4\ 637\ \text{mg}/\text{m}^3$ 之间时,在 1#生物反应器中, SO_2 去除率在 91%以上,最终出口 SO_2 去除率为 95.5%,产生的 H_2S 在 2#反应器中几乎被脱氮硫杆菌全部转化,平均去除率为 98%,菌体浓度均十分稳定,系统运行状况良好。

关键词: 废糖蜜, 脱硫, 脱硫脱硫弧菌, 脱氮硫杆菌

Desulfurization by completely mixed biological process

GONG Jun^{1,2} ZHANG Zhao-Ming^{1*} WANG Yu-Fen² YANG Guan-E³
LI Bao-Zhen¹

(1. College of Life Science, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China)

(2. Department of Environmental Economics, Shanxi University of Finance and Economics, Taiyuan, Shanxi 030006, China)

(3. School of Pharmaceutical Sciences, Shanxi Medical University, Taiyuan, Shanxi 030001, China)

Abstract: With the applying of completely mixed biological process, microbiological method of removing SO_2 was studied as pre-acidified waste molasses was used as carbon source. Under extensive experimental condition, *Desulfovibrio desulfuricans*' utilization situation of organic acids in pre-acidified waste molasses as well as its desulfurization effect of sulfur dioxide in high concentration were researched, at the same time, the removal rate of the product H_2S in the second biological reactor was also determined. The results suggested that *Desulfovibrio desulfuricans* could exploit pyruvic acid and the lactic acid in pre-acidified waste molasses as its carbon source, with acetic acid as main product. When the inlet concentration of SO_2 ranged from $1\ 865\ \text{mg}/\text{m}^3$ to $4\ 637\ \text{mg}/\text{m}^3$, the removal rate of SO_2 was more than 91% in 1# biological reactor and the final removal rate of SO_2 was 95.5%, the produced H_2S was nearly

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 30470269); 山西省高校高新技术产业化项目(No. 2010012)

* 通讯作者: Tel: 86-351-7011409; E-mail: zhangzhm@sxu.edu.cn

收稿日期: 2010-09-09; 接受日期: 2010-12-20

© 中国科学院微生物研究所期刊联合编辑部 <http://journals.im.ac.cn>

all transformed with the mean removal rate of 98%. pH and the concentration of the bacteria were quite stable and the system operated well.

Keywords: Waste molasses, Desulfurization, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Thiobacillus denitrificans*

现有的 SO_2 生物处理技术主要有两种, 一是利用“硫酸盐还原-硫化物生物氧化”来进行工业尾气脱硫^[1-2], 二是利用氧化亚铁硫杆菌去除二氧化硫, 但是由于氧化亚铁硫杆菌生长条件为 pH 2-3 的强酸性环境, 会对设备产生严重的腐蚀, 而且其最终产物为硫酸和硫酸盐, 会造成二次污染, 因此具有一定的局限性^[3-5]。而第一种方法由于硫酸盐还原菌是严格厌氧菌, 它不能利用单糖或低聚糖作为碳源和能源, 只能利用一羧酸、二羧酸或醇类作为碳源, 这会影响大规模操作的经济性。因此, 最早 Kerry L. Sublette 对此进行了不断的改进和完善, 他首先将脱硫脱硫弧菌(*Desulfovibrio desulfuricans*)与异养厌氧微生物混合培养, 使用葡萄糖作为基本碳源, 在发酵罐中进行了低浓度脱硫实验(浓度小于 $1\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$), 而后又对城市厌氧消化污泥作为碳源进行了研究, 脱硫率在 95%以上^[6], 这样在很大程度上降低了原材料的成本。1995 年, Kerry L. Sublette 又使用厌氧硝化池中的异养菌絮凝体与脱硫脱硫弧菌共培养, 这些培养物的碳源和能源是城市厌氧消化污泥, 脱硫率达到 95%, 此工艺的最大特点是生成的絮凝体易于进行重力沉淀, 这一低成本的碳源和能源使其在工业上具有良好的应用前景^[7]。2007 年 Rao AG 进行了原料药废水作为碳源的试验研究^[8], 这些低成本的碳源使其在工业上具有良好的应用前景。参与处理硫化物和 H_2S 的微生物主要有无色硫细菌和光合细菌^[9-11], 而目前应用较广的为多种硫杆菌。

使用硫酸盐还原-硫化物生物氧化进行脱硫实验中, 学者们只对低浓度 SO_2 的去除进行了一些研究, 使它的工业应用受到一定限制。本文在前人研究的基础上初步探索利用成本低廉的预酸化废糖蜜作为脱硫脱硫弧菌的碳源, 在较为粗放的工艺条件下将二氧化硫还原, 并采用了间歇式完全混合生物处理工艺进行了处理高浓度二氧化硫气体的试验研究, 产生的硫化氢在二级生物反应器中被

脱氮硫杆菌进一步氧化, 为工业化应用打下一定的基础。

1 材料与方法

1.1 菌种的获得

由太原市杨家堡污水净化厂二沉池回流污泥中分离获得一株硫酸盐还原菌纯菌株和一株硫杆菌纯菌株, 经形态特征和生理生化特征鉴定确定为脱硫弧菌属中的脱硫脱硫弧菌(*Desulfovibrio desulfuricans*)和硫杆菌属的脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)^[12-13]。

1.2 实验装置及流程

实验工艺流程如图 1 所示, 不同浓度的 SO_2 气体由 SO_2 纯气体(99.99%)、 N_2 纯气体(99.996%)经流量计按一定比例在配气装置中配制而成, 1#反应器为脱硫脱硫弧菌生物反应器, 在此反应器内 SO_2 被还原为 H_2S 和硫化物, 产生的 H_2S 气体进入 2#脱氮硫杆菌生物反应器, 在此反应器内 H_2S 被氧化为元素硫和硫酸盐。其中 1#和 2#反应器的有效高度分别为 0.216 m 和 0.25 m, 反应器装液量和搅拌速度分别为 5 L 和 270 r/min。

1.3 实验方法

1.3.1 废糖蜜(广东甘蔗糖蜜)稀释 10 倍后接种入 30%的活性污泥, 然后分装在 9 个 50 mL 的小瓶中在 $30\ ^\circ\text{C}$ 厌氧培养, 每隔 8 h 取 1 次样, 然后测定样品中葡萄糖和各类有机酸的变化。

1.3.2 分别配制 5 L 脱硫脱硫弧菌培养基和脱氮硫杆菌培养基^[14], 在脱硫脱硫弧菌培养基中加入预酸化的废糖蜜(按方法 1.3.1 厌氧培养 2 d)并接种入 10%的已培养好的脱硫脱硫弧菌, 在脱氮硫杆菌厌氧培养基中接种入 10%的已培养好的脱氮硫杆菌菌液, 所有操作均不需无菌操作, 分别在 $30\ ^\circ\text{C}$ 下厌氧培养 2 d。

配置 5 L 不含硫酸盐并以预酸化的废糖蜜作碳源的培养基倒入 1#反应器中(横截面积 $0.023\ \text{m}^2$)。

配置 5 L 不含硫代硫酸钠和硫化钠的脱氮硫杆菌培养基倒入 2#反应器中(横截面积 0.02 m^2)。将上述培养好的脱硫脱硫弧菌和脱氮硫杆菌菌液在 5000 r/min 下离心 15 min , 弃去上清液, 将得到的湿菌体分别接种于 1#和 2#反应器中。打开 N_2 阀门、 SO_2 气体阀门和空气泵, 调整流量计使其总流量始终保持在 180 L/h , 使之配成一定浓度的 SO_2 气体进入 1#和 2#反应器中进行处理, 反应器的温度通过自动加热系统进行调整, 使其保持在 20°C 以上, 整个工艺运转周期内没有流加任何酸碱溶液。在处理过程中, 工艺采用间歇式运行和补料, 即 14 h 连续运行, 10 h 静置, 补料情况根据有机酸降解情况而定。

(1) 为了了解脱硫工艺中预酸化的废糖蜜中各种有机酸的降解和利用情况, 在未补料情况下间隔一定时间取样分析各种有机酸浓度, 测定 24 h 内有机酸的降解程度。

(2) 根据上述实验结果, 1#和 2#反应器中每 24 h 分别补充 3 L 脱硫脱硫弧菌培养基(成分同 1#反应器中培养基成分)和 3 L 脱氮硫杆菌培养基, 相

应地每天分别从生物反应器 1#和 2#中回收等量的菌液, 使得补料和出料的流速为 0.125 L/h , 保持反应器内液量稳定, 在每天运行开始时(上午 $8:00$)进行出料和补料, 1 h 后取样分析 1#反应器进出口的 SO_2 浓度、亚硫酸盐浓度、菌体浓度、 pH 值、2#反应器的进出口 H_2S 浓度、出口 SO_2 浓度及菌体浓度、 pH 值。

1.4 分析方法

葡萄糖测定: 葡萄糖氧化酶法。

各种有机酸采用 WATERS 液相色谱仪测定。样品制备: 将水样通过阳离子交换树脂使其中的有机酸盐转化为有机酸, 色谱仪条件: PRP-X300 离子排斥柱, UV 检测器波长为 210 nm , 流动相为 1 mmol/L 硫酸, 流量为 1 mL/min , 进样量为 $10 \mu\text{L}$ 。

SO_2 的测定: 甲醛缓冲溶液-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法^[15]。

H_2S 的测定: 亚甲基蓝分光光度法^[15]。

菌体数的测定: OD 值法^[16]。

亚硫酸盐的测定: 碘化钾-碘酸钾滴定法^[17]。

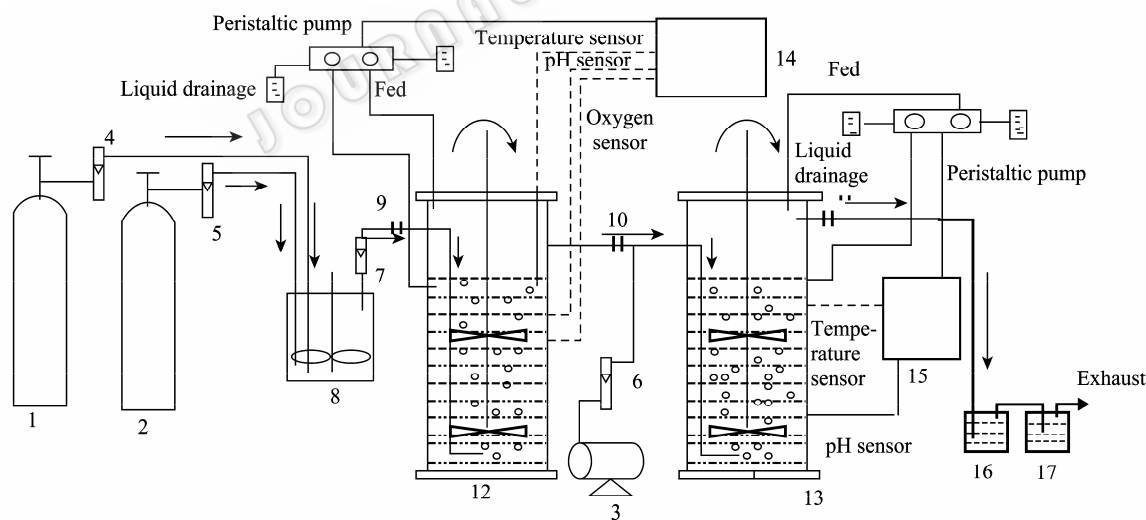


图 1 脱硫工艺流程图

Fig. 1 The process of desulfurization

注: 1: N_2 钢瓶; 2: SO_2 钢瓶; 3: 空气泵; 4-7: 气体流量计; 8: 气体混合装置; 9-11: 采样点; 12: 1#生物反应器; 13: 2#生物反应器; 14-15: 控制面板; 16: SO_2 吸收液; 17: H_2S 吸收液。

Note: 1: N_2 steel jar; 2: SO_2 steel jar; 3: Air pump; 4-7: Gas flow meter; 8: Gas mixing chamber; 9-11: Sampling points; 12: 1# Bio-reactor; 13: 2# Bio-reactor; 14-15: Control panel; 16: SO_2 absorption solution; 17: H_2S absorption solution.

2 结果与分析

2.1 废糖蜜酸化中葡萄糖和各类有机酸浓度的变化

废糖蜜是制糖厂的一种副产品,在微生物内酶的作用下转化糖中的葡萄糖会被降解产生大量的有机酸,因此在厌氧发酵的前期葡萄糖的降解速率较大,48 h内就完成了95%的降解,随后变得很缓慢,发酵液的pH值下降为4左右。

主要能够确定的有机酸为草酸、酒石酸、丙酮酸、乳酸和乙酸。如图2所示,产生的有机酸中草酸浓度较大,在8~16 g/L之间;酒石酸的产量低,在1.2~2.0 g/L之间,丙酮酸则呈现出先增加后降低的明显趋势,在16 h时达到最大值16.88 g/L,72 h后降为1.96 g/L;乳酸的浓度在48 h时达到最大值18.82 g/L,随之缓慢下降至10 g/L左右;乙酸56 h内逐渐增加至12.24 g/L,随后开始下降。丙酮酸先快速增加,而后发生持续下降,说明葡萄糖在前期降解为丙酮酸的量较大,其主要遵循葡萄糖厌氧发酵途径(HMP途径、EMP途径和ED途径),而后丙酮酸被继续降解,通过异型乳酸发酵和混合酸发酵途径,其最终产物为乳酸、乙醇和乙酸等物质。乳酸和乙酸作为发酵的最终产物,随着丙酮酸的逐渐降解而呈现出上升的趋势,但在48 h后乳酸开始下降,则此阶段分解有机酸的菌体开始占优势,因此在48 h脱硫脱硫弧菌碳源的有机酸量达到了较高的值。

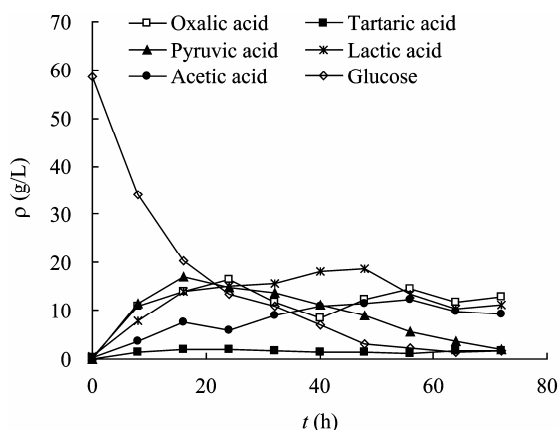


图2 厌氧发酵中葡萄糖和有机酸浓度的变化

Fig. 2 The change of glucose and organic acid concentration during anaerobic fermentation

2.2 1#反应器中有机酸的降解情况

废糖蜜可以降解为葡萄糖,而葡萄糖在异养菌的作用下进一步降解为各种有机酸,而脱硫脱硫弧菌可以利用乳酸、乙醇、苹果酸、丙酮酸、甲酸、延胡索酸作为碳源^[18],由反应器中有机酸变化情况可知,碳源中含有6种有机酸,其中草酸和酒石酸在整个研究期内几乎没有明显的变化,说明脱硫脱硫弧菌不能利用草酸和酒石酸作为碳源进行新陈代谢。丙酮酸在开始的几个小时内下降很快,5 h后已全部降解完;乳酸作为脱硫脱硫弧菌的主要碳源,呈现出一种规律性的下降,24 h内由1.882 g/L降为0.09 g/L;乙酸作为产物则呈现明显的上升趋势,浓度由初始的1.13 g/L逐渐增加至4.21 g/L。这是由于丙酮酸在厌氧细菌作用下会继续生成乳酸和乙酸,此外还会有一部分作为脱硫脱硫弧菌的碳源而被消耗,因此丙酮酸在初期全部被转化或利用^[19-20];乳酸则在24 h内持续消耗,在丙酮酸存在的第一个时段内,乳酸的消耗较为缓慢,随后降解速率开始加大,成为脱硫脱硫弧菌在后期的主要碳源,24 h后浓度降至0.04 g/L,完成了98%的降解;乙酸不能被脱硫脱硫弧菌用作碳源,而是作为乳酸的主要转化产物存在,整个分析过程均保持稳定的上升趋势(图3)。

24 h后,有机酸作为碳源已被大部分降解,需及时进行补料。

2.3 联合脱硫工艺中各种物质及条件的变化

2.3.1 两级反应器中SO₂和H₂S的进出口浓度和去除率:在两级脱硫工艺中,分别对1#和2#反应器中SO₂进出口浓度值和去除率进行了测定,结果如图4

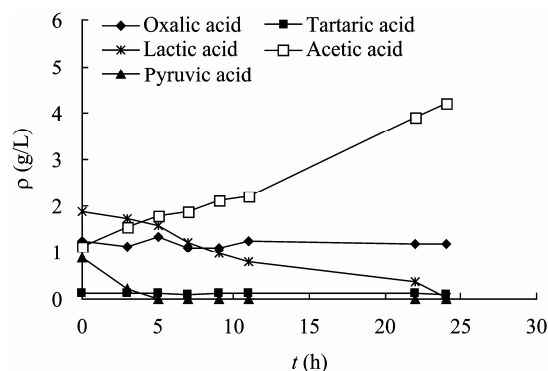


图3 1#反应器中有机酸的变化

Fig. 3 The change of organic acid in reactor 1#

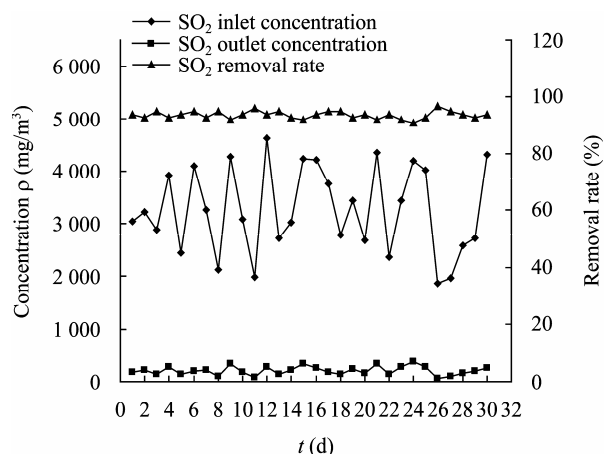

 图4 1#反应器中SO₂进出口浓度值和去除率

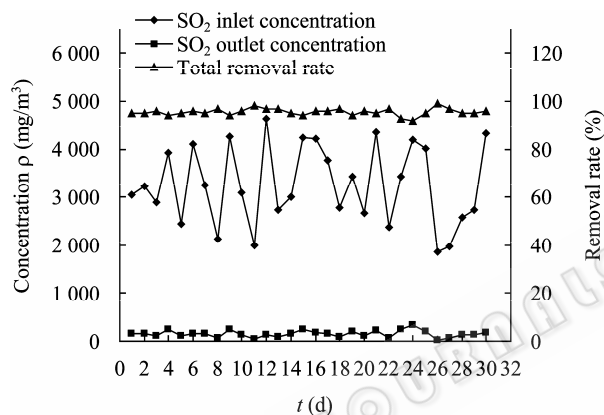
 Fig. 4 SO₂ inlet and outlet concentration and removal efficiency in reactor 1#

 图5 2#反应器的SO₂出口浓度值和总去除率

 Fig. 5 SO₂ outlet concentration in reactor 2# and total removal efficiency

和图5所示。工艺中没有专门控制SO₂的浓度,其进口浓度在1865–4637 mg/m³之间波动,浓度较高。在1#生物反应器中,脱硫脱硫弧菌以有机酸作为碳源,以溶于液相的SO₂气体作为能源,将SO₂迅速转化,转化率在91%以上,剩余的SO₂气体被载气带入2#生物反应器,有一小部分溶于液相溶液中,使得出口SO₂浓度进一步降低,平均去除率由1#反应器出口的94%上升至95.5%,最终出口浓度低于新污染源大气中SO₂最高允许排放浓度值。

1#厌氧反应器中的SO₂被还原为H₂S和硫化物,产生的H₂S浓度在563.8–977.3 mg/m³之间,产生的H₂S气体进入脱氮硫杆菌反应器中,在此负二价硫

被氧化为元素硫和硫酸根,产生的H₂S在2#反应器中几乎被全部转化,平均去除率为98%,最终H₂S的出口浓度为0–48.56 mg/m³(图6)。

2.3.2 菌体浓度、pH值和亚硫酸盐的变化:实验还对1#和2#反应器中菌体浓度的变化进行了适时监测,结果见图7和图8,图中数据表明,两个反应器中的菌体浓度也较为稳定,1#和2#反应器菌体OD值分别为0.78–1.20和0.78–1.21之间,变化不大,菌体生长稳定,1#和2#反应器pH值均保持在中性范围内。

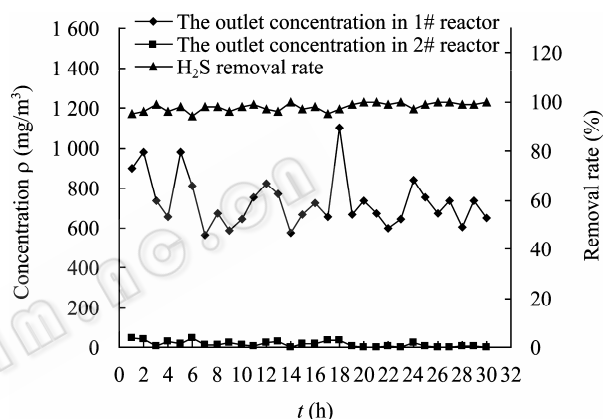

 图6 脱硫工艺中H₂S浓度变化情况和去除率

 Fig. 6 The change of H₂S concentration and removal efficiency during desulfurization process

图9中1#反应器中的亚硫酸盐累积浓度初期达到80.34 mg/L,呈现出逐渐上升趋势,在之后的间歇运行中亚硫酸盐浓度始终为0。由于在高浓度下会出现亚硫酸盐的积累,因此在连续运行的初期亚硫酸盐有一定的积累,但对菌体的生长和脱硫均未产生任何影响,这与前期的实验结果相符合^[21],而随后的间歇工艺运行中则由于产生的亚硫酸盐在静止期内被菌体彻底转化,从而基本消除了亚硫酸盐的积累,避免了后期对工艺产生的不稳定影响,而系统pH值保持在6以上,根据前期的研究结果,表明SO₂和H₂S气体基本被微生物转化而不是由于溶解除除的^[22]。两个反应器中的菌体浓度也较为稳定,保证了较高的去除率。总之,在一个月的运行过程中,没有异常情况出现,系统的运行非常稳定。

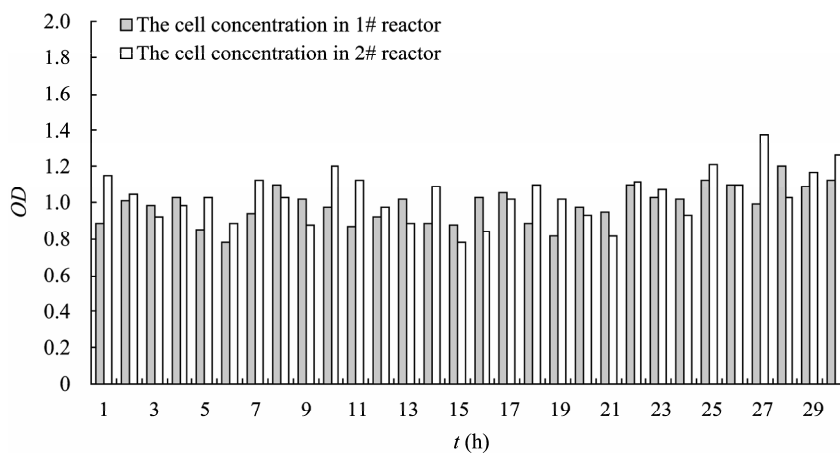


图7 反应器中菌体浓度
Fig. 7 The bacteria concentration in reactors

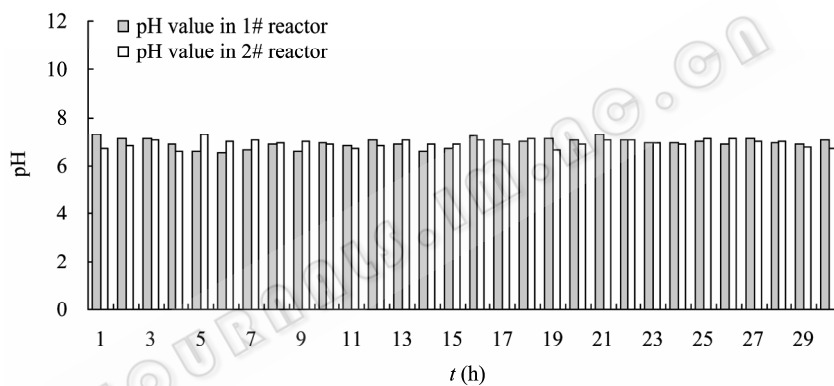


图8 反应器中 pH 值变化
Fig. 8 The change of pH in reactors

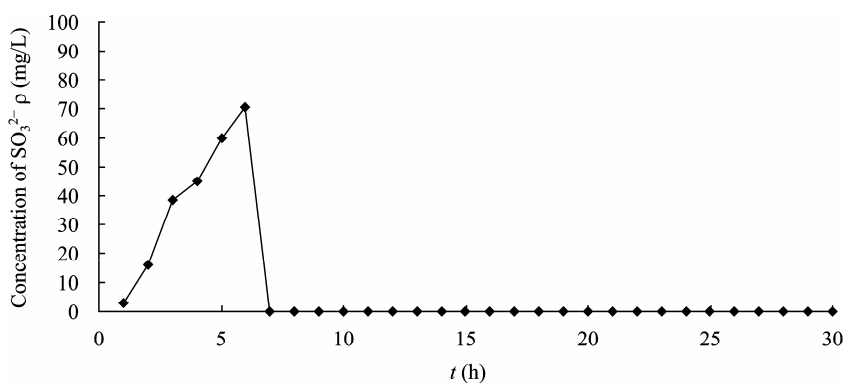


图9 1#反应器中 SO_3^{2-} 浓度变化
Fig. 9 The change of SO_3^{2-} concentration in reactors

3 讨论

废糖蜜是一种低成本的碳源, 在微生物的作用下可以降解为葡萄糖, 而葡萄糖在异养菌的作用下进一步降解为各种, 葡萄糖厌氧发酵产生的有机酸主要能够确定的有草酸、酒石酸、丙酮酸、乳酸和乙酸, 脱硫脱硫弧菌可以利用乳酸作为碳源^[18], 乙酸作为主要转化产物。因此预酸化的废糖蜜完全能够用做硫酸盐还原菌的碳源, 这可以降低脱硫的成本。

在粗放的操作条件下, 当二氧化硫进口浓度在 $1\ 865\text{--}4\ 637\ \text{mg/m}^3$ 之间时, 在 1#生物反应器中 SO_2 转化率在 91% 以上, 最终去除率为 95.5%, 产生的 H_2S 在 2#反应器中几乎被全部转化, 平均去除率为 98%。菌体浓度和 pH 值均十分稳定, 系统运行状况良好。本工艺的平均去除速度为 $111.3\ \text{mg SO}_2/(\text{L 发酵液}\cdot\text{h})$, 而 Kerry L. Sublette 的为 $28.37\ \text{mg SO}_2/(\text{L 发酵液}\cdot\text{h})$ ^[6]。这一结果可以适应烟气中二氧化硫的负荷变动, 保证良好的去除效果, 同时表明了生物法可以在粗放简单的条件下进行操作, 而上述的廉价碳源也为工业化应用提供了一定的基础。

但是工艺还需在元素硫的分离、配气装置(取代搅拌)以及烟气中其他气体的影响等方面做进一步的完善和改进, 以求进一步降低成本。而此工艺还可以同时脱硝, 这方面的研究也有待进行。

参 考 文 献

- [1] 王东红. 生物滴滤塔净化烟气中 SO_2 的研究[D]. 南京理工大学硕士论文, 2009.
- [2] Lens PNL, Gastesi R, Lettinga G. Use of sulfate reducing cell suspension bioreactors for the treatment of SO_2 rich flue gases[J]. Biodegradation, 2003, 14(3): 229–240.
- [3] La Motta EJ. Kinetics of growth and substrate uptake in a biological film system[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1976, 31(2): 286–293.
- [4] 王艳锦, 郑正. 生物滴滤塔脱除 SO_2 的填料选择研究[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(6): 47–49.
- [5] 赵会军, 刘凯, 李俊玲. Bio-SR 工艺中 T.f 菌生长环境影响因素正交试验研究[J]. 天然气化工, 2009, 34(2): 16–19.
- [6] Badri ND, Kerry LS. Reduction of sulfur dioxide by desulfuribvio desulfuricans in co-culture with fermentative heterographs[J]. Biotechnology and Bioengineering,

- 1989(34): 405–409.
- [7] Selvaraj PT, Sublette KL. Microbial reduction of sulfur dioxide with anaerobically digested municipal sewage biosolids as electron donors[J]. Biotechnology Prog, 1995, 11(2): 153–158.
- [8] Rao AG, Ravichandra P, Joseph J, et al. Microbial conversion of sulfur dioxide in fluegas to sulfide using bulk drug industry wastewater as an organic source by mixedcultures of sulfate reducing bacteria [J]. Journal of Hazardous Material, 2007, 147(3): 718–725.
- [9] Duan HQ, Koe LCC, Yan R. Treatment of H_2S using a horizontal biotrickling filter based on biological activated carbon: reactor setup and performance evaluation[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2005, 67(1): 143–149.
- [10] Duan HQ, Koe LCC, Yan R, et al. Biological treatment of H_2S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter[J]. Water Res, 2006, 40(14): 2629–2636.
- [11] Bailón L. Development of a biotrickling filter for the removal of H_2S from biogas[C]. Proceedings of the 2005 international congress biotechniques for air pollution control. La Coruña, Spain, 2005: 143–148.
- [12] Gong J, Yin XZ, Wang YF. Isolation, identification of a desulfurization strain and its character in acid coal mine drainage treatment. Proceedings of The International Conference on Management of Technology, 2010.
- [13] 贡俊, 张肇铭, 王玉芬, 等. 一株高效脱硫菌的分离鉴定和脱硫特性研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(11): 2031–2036.
- [14] Postgate JR. The sulfate reducing bacteria[M]. UK: Cambridge University Press, 1984.
- [15] 国家环境保护总局, 空气和废气监测分析方法编委会编. 空气和废气监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 114–120.
- [16] 范秀容, 李广武, 沈萍. 微生物学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [17] 美国公共卫生协会, 美国自来水厂协会, 水污染控制联合会编著. 水和废水标准检验法[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 415–416.
- [18] John GH. Bergey's manual of determinative bacteriology. 4th Ed[M]. Williams and Wilks Co, Baltimore, 1994.
- [19] 周德庆. 微生物学教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [20] Peck HD, LeGall J. Biochemistry of dissimilatory sulphate reduction[J]. Phil Trans R Soc Lond, 1982, 298(1093): 443–466.
- [21] 贡俊, 张肇铭, 曹养宪, 等. 脱硫脱硫弧菌转化二氧化硫气体的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1597–1601.
- [22] 贡俊, 张肇铭, 曹养宪, 等. 脱硫脱硫弧菌去除 SO_2 的工艺条件研究[J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(1): 92–95.