

Experimental Study on Simultaneous Denitrification and Desulphurization by *Thiobacillus denitrificans* in Bio-Trickling Filter

Chengjiang Dong¹, Xiao Song², Yi Qi², Zhenjie Qian¹, Haibo Li¹, Yan Ge¹, Bin Chai¹

¹Tianjin Teda Environmental Protection Co., Ltd., Tianjin

²Dalian Teda Environmental Protection Co., Ltd., Dalian
Email: hmstar2570@126.com

Received: May 22nd, 2012; revised: Jun. 20th, 2012; accepted: Jun. 28th, 2012

Abstract: According to the biological characteristics and suitable growth conditions of *Thiobacillus denitrificans*, experimental study of simultaneous desulfurization and denitrification by *Thiobacillus denitrificans* under anaerobic conditions was carried out in biotrickling filter filled with packing. The effect of gas flow, concentration of inlet gas, spray volume of circulation liquid, etc., on H₂S and NO removal efficiency were investigated, and the optimum experimental conditions was determined.

Keywords: *Thiobacillus denitrificans*; Bio-Trickling Filter; Simultaneous Denitrification and Desulphurization

生物滴滤塔内脱氮硫杆菌同时脱硫脱硝的实验研究

董成江¹, 宋道², 蔡懿², 钱振杰¹, 李海波¹, 葛砚¹, 柴斌¹

¹天津泰达环保有限公司, 天津

²大连泰达环保有限公司, 大连
Email: hmstar2570@126.com

收稿日期: 2012年5月22日; 修回日期: 2012年6月20日; 录用日期: 2012年6月28日

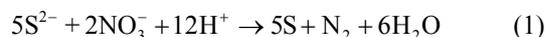
摘要: 本文根据脱氮硫杆菌在厌氧条件下的生理特性, 以生物滴滤塔为反应器、脱氮硫杆菌为功能菌种进行了同时脱硫脱硝的实验研究。利用垃圾渗滤液进行填料挂膜并驯化后得到了脱氮硫杆菌菌群, 考察了进气浓度、液体喷淋量、入口气体流量等因素对 H₂S 和 NO 脱除效率的影响, 确定了较佳的实验条件。

关键词: 脱氮硫杆菌; 生物滴滤塔; 同时脱硫脱硝

1. 引言

脱氮硫杆菌为革兰氏阴性菌, 广泛分布于土壤、淡水、海水、矿山的排水、阴沟污水、含硫温泉以及硫沉积的地方, 呈淡黄色, 可在 10℃~37℃, PH 为 4.0~9.5 的条件下生长, 最适宜的生长温度为 28℃~30℃, 最适宜的 PH 值为 6.5~7.0^[1]。脱氮硫杆菌可以利用不同的硫化物作为底物, 通过氧化作用获取能量。在有氧条件下, 脱氮硫杆菌以 O₂ 为电子受体, 根据不同供氧量可将硫化物氧化生成单质硫或硫酸根离

子。在厌氧条件下, 硝酸盐类又作为电子受体被还原成为氮气, 此时反应式如下^[2]:



由上两式可见, 在厌氧条件下, 脱氮硫杆菌以 NO₃⁻ 为电子受体, 氧化硫离子为单质硫或硫酸盐的同时还原硝酸盐为氮气, 这为寻求生物法同步脱硫脱硝的途径提供了新的思路。到目前为止的研究已经证明, 脱

氮硫杆菌在厌氧条件下的同步脱硫脱硝是可行的^[2-5]。

生物法处理有害气体的常用设备主要有生物洗涤器、生物过滤器和生物滴滤塔。由于生物洗涤器具有处理气量小,生化反应能力差,系统压差大等缺点,目前已经较少采用。生物过滤器则通常用于处理气量较大,浓度较低、污染物毒性小的有害气体。相比之下,生物滴滤塔反应器是一种广泛用于气体吸收的设备。由于液体沿填料表面下流,在填料表面形成液膜而与气相接触进行反应。故液相主体量较少,适用于瞬间、界面和快速反应。滴滤塔反应器气体压降很小,液体返混极小,因而是一种良好的气液相反应器。

目前,采用脱氮硫杆菌在生物滴滤塔内进行废气同步脱硫脱硝的研究相对较少,可参考的实验数据更寥寥无几,基于此,本文采用生物滴滤塔为反应器进行了脱氮硫杆菌在废气中同步脱硫脱硝的初步实验研究,以为相关内容机理分析、定量模型的建立等提供实践依据。

2. 实验部分

2.1. 菌种

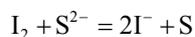
城市生活垃圾处理时会产生垃圾渗沥液。渗沥液为高浓度有机废水,浓度变化大,含碳氢化合物、硫酸盐、硝酸盐等,细菌含量很高,其中也包括脱氮硫杆菌。本研究根据烟气及渗沥液的各自特性,通过渗沥液进行填料挂膜以繁殖脱氮硫杆菌,实现以废治废。

2.2. 实验仪器、药品和检测方法

H₂S: 便携式 H₂S 检测仪,仪器型号: 深圳市吉安达科技有限公司 GN8080;

NO: 手持式烟气检测仪,仪器型号: 英国凯恩(KANE)公司 KMSG940;

S²⁻: 碘量法。碘量法: 使用 I₂ 标准溶液直接滴定检测 pH(5~8)溶液中 S²⁻ 浓度,其反应式为:



Na₂S₂O₃: 天津大学科威公司,分析纯; KNO₃ 天津大学科威公司,分析纯;

Na₂HPO₄: 天津大学科威公司,分析纯; KH₂PO₄: 天津大学科威公司,分析纯;

MgSO₄·7H₂O: 天津大学科威公司,分析纯;

NH₄Cl: 天津大学科威公司,分析纯;

FeCl₃: 天津大学科威公司,分析纯; MnSO₄: 天津大学科威公司,分析纯;

CaCl₂: 天津大学科威公司,分析纯; NaHCO₃: 天津大学科威公司,分析纯;

NaOH: 天津大学科威公司,分析纯。

2.3. 实验方案

用垃圾渗滤液浸泡填料 24 小时后,将有少量的菌体截留附着在填料表面,将填料装入生物滴滤塔中。挂膜期间,维持系统的温度在 30℃ 左右,塔顶连续喷淋适宜脱氮硫杆菌生长的营养液,喷淋量为 150 L/h。此时填料上固着的微生物将摄取液流中的营养物质,进行新陈代谢等生命活动,并在填料表面生长繁殖。随着时间的推移,微生物的量逐渐增长,从载体表面向外扩展,逐步形成成熟的生物膜。营养液以自来水配制,用 NaOH 溶液调节 PH 至 7.0 左右,每隔 3 天更换一次。由于硫单质可能累积在填料上造成堵塞,本研究选择硝酸盐过量,营养液成分如表 1 所示。实验时采用的待净化气体成分为 H₂S 和 NO,载气为 N₂。

2.4. 实验装置及说明

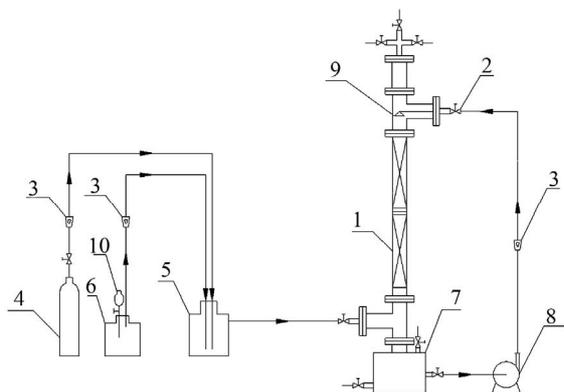
脱氮硫杆菌处理 H₂S 和 NO_x 的实验装置如图 1 所示。

装置主要说明:

1) 生物滴滤塔的塔体由 Φ80 mm × 1000 mm 玻璃管制成,填料层高 900 mm,温度计紧贴塔体内壁置于其中。

Table 1. The nutrient solution of *Thiobacillus denitrificans*^[6]
表 1. 脱氮硫杆菌营养液成分^[6]

营养液成分	浓度(g/L)
Na ₂ S ₂ O ₃	10.0
KNO ₃	5.0
Na ₂ HPO ₄	1.2
KH ₂ PO ₄	1.8
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.4
NH ₄ Cl	0.5
FeCl ₃	0.02
MnSO ₄	0.02
CaCl ₂	0.03
NaHCO ₃	1.0



1. 生物滴滤塔, 2. 球阀若干, 3. 转子流量计, 4. N₂ 钢瓶, 5. 缓冲罐, 6. 造气装置, 7. 储液槽, 8. 离心泵, 9. 液体分布器, 10. 滴液漏斗。

Figure 1. Scheme of biotrickling filter
图 1. 生物滴滤塔示意图

2) 生物滴滤塔的塔釜材料为 PVC, 装置运行前注入 10 L 喷淋液。

3) 实验采用聚丙烯阶梯环填料, 主要性能参数如表 2 所示。

4) 用氮气赶净塔内空气, 模拟工业废气由塔底进入生物滴滤塔, 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。塔内逆流操作, 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, 而后由循环泵打回塔顶循环使用, 依靠阀门配合流量计来控制液体流量。

5) H₂S 和 NO 脱除效率表达式为:

$$\text{H}_2\text{S 的脱除效率} = \frac{\text{进气H}_2\text{S浓度} - \text{出气H}_2\text{S浓度}}{\text{进气H}_2\text{S浓度}} \times 100\%$$

$$\text{NO 的脱除效率} = \frac{\text{进气NO浓度} - \text{出气NO浓度}}{\text{进气NO浓度}} \times 100\%$$

3. 实验结果与讨论

3.1. 填料挂膜期间生物膜的生长状况

装置启动一周后, 填料表面出现微小的黑色斑点, 表明菌体开始附着。一个月后, 生物膜已布满填料表面, 此时整个填料表面呈淡黄色, 可知脱氮硫杆菌已成为塔中的优势菌群。靠近液体分布器的填料层因受液体冲击严重, 生物膜较薄, 颜色较浅。

3.2. 不同进气流量下废气浓度对脱除效率的影响

图 2(a)为经一段时间驯化后, 液体喷淋量 150

L/h, 进气浓度 0~30 ppm 范围内, 生物膜对 H₂S 气体的处理效果。由图可知, 在所研究条件下, 脱除效率随进气浓度升高呈增长趋势, 且在进气流量较低时效率较高, 保持在 80%~96%之间。图 2(b)为进气浓度 30~160 ppm 范围内生物膜对 H₂S 气体的处理效果。由图中可以看出, 随着进气浓度的升高, 脱除效率迅速下降, 并且进气浓度在 30~100 ppm 之间脱除效率下降很快, 100 ppm 以上后下降趋势逐渐减缓。

综上, 在较低浓度范围内, 净化效率随着 H₂S 进气浓度的升高而提高, 当浓度超过某一负荷后, 净化效率随着浓度的增加而下降, 这可能是因为: 在较低的进气浓度下, 由于微生物生存所需的基质(H₂S)少, 微生物因食物不足活性较低, 对 H₂S 的净化效率也较

Table 2. Properties of packing
表 2. 填料性能

外型规格 mm	外径 × 高 × 厚 mm × mm × mm	堆积个数 n/m ³	堆积密度 kg/m ³	比表面积 m ² /m ³	空隙率 %	干填料因子 m ⁻¹
16	16 × 8.9 × 1.1	211,250	135.6	349	85	602.6

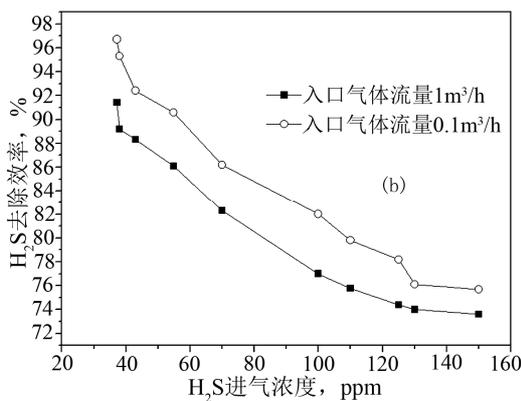
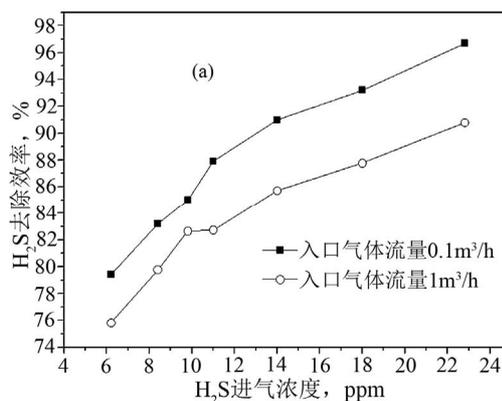


Figure 2. Effect of inlet concentration of H₂S on removal efficiency
图 2. 不同进气浓度下 H₂S 的脱除效率

低。随着浓度的增加,微生物生存所需的食物增加,微生物的活性增强,加速摄取食物,同时生长速度加快,微生物数量增加,因而对 H_2S 的去除效率提高。当微生物迅速生长到一定程度时,由于生长环境的限制,生物量达到最大值,这时微生物的生化反应速度达到最大,即单位时间内对底物的转化能力达到了最大。当进气浓度再提高,体系的去除能力即单位时间的去除量不再提高,表现为对 H_2S 的去除效率下降。此外,由于微生物的大量生长,使生物膜变厚, H_2S 从生物膜表面向其内部的传质距离增大,传质成为控制步骤。随着进气浓度不断增加,生物膜表面积聚的营养物质无法及时扩散到内部被微生物降解,从而降低了去除效率。在对生物滴滤塔循环液中 S^{2-} 的测定中,检测不到 S^{2-} 的存在。

从图中还可观察到,进气流量越低,脱除效率越高,这是由于入口气体流量较小时,气体在塔内的停留时间较长,气体通过填料的速度慢,微生物有足够的时间与其接触,透过生物膜表面的液膜进入生物膜的传质过程和微生物将其吸附转化的过程不受时间的限制。

图 3(a)为经一段时间驯化后,在进气浓度 25~70 ppm 范围内,生物膜对 NO 气体的处理效果。由图可知,在该浓度范围内,不同进气流量下的脱除效率在 60%~65%之间,变化范围不大,进气流量较低时效率较高。图 3(b)为进气浓度 700~1600 ppm 范围内生物膜对 NO 气体的处理效果。由图中可以看出,在进气流量较高时,脱除效率随着进气浓度的升高迅速下降,而在进气流量较低时变化不大,约由 71%降低至 65%。

综上,在较低的入口气体流量下,生物膜对 NO 的去除效率较高,且随着浓度的变化更为稳定。这可能是由于当气体流量较小时,气体在填料塔内停留时间长,有害气体与生物膜接触充分,易被微生物所捕获、降解,净化效率较高。随着气体流量的增加,气流在反应器内的填料间复杂的空隙中湍流,增大了气体的混合强度,但 NO 没有足够的时间被生物膜充分吸附、降解,此外气相主体对生物膜的切线冲刷力也相应增加,从而使部分已被生物膜吸附但结合力不强的气体分子重新从生物膜上脱附出来进入气相主体中,使净化效率下降。

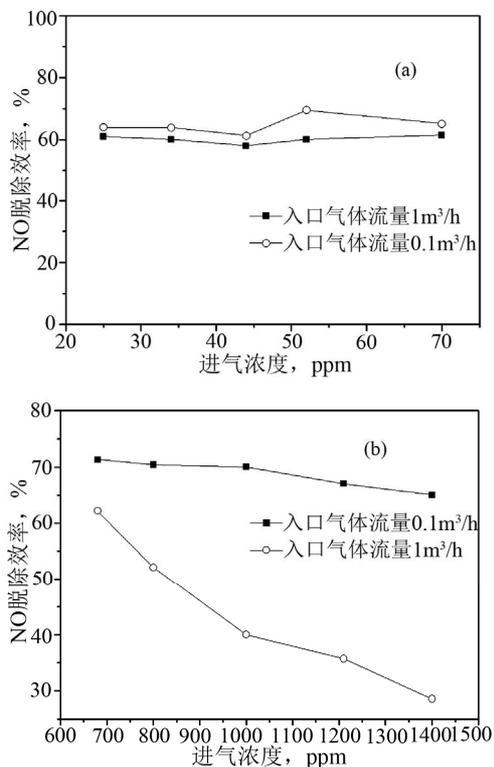


Figure 3. Effect of inlet concentration of NO on removal efficiency
图 3. 不同进气浓度下 NO 的脱除效率

NO 在水中的溶解性很差,靠溶于水形成浓度梯度产生的推动力很小,传质效率很低,用“吸收-生物膜”理论来解释它们依靠扩散通过液膜后到达生物膜并被其中的微生物捕获的净化过程,便不再适用。对于难溶性气体的生物处理,可用 Acuna^[3]提出的“吸附-生物膜”理论来解释。该理论认为有害气体先是被微生物膜吸附,进而在细胞内作为能源或营养物质被利用并降解成无害的物质,与吸收过程相比传质推动力较低,因而脱除效率低于 H_2S 。

3.3. 液体喷淋量对脱除效率的影响

图 4 为进气流量 0.1 m³/h,进气浓度 30~160 ppm 范围内生物膜对 H_2S 气体的处理效果。图 5 为进气流量 0.1 m³/h,进气浓度 700~1600 ppm 范围内生物膜对 NO 气体的处理效果。由图可知,在所研究条件下,随营养液喷淋量的增大 H_2S 及 NO 气体脱除效率升高,但在喷淋量为 150 L/h 以上后升高幅度较小,可知营养液喷淋量加大有利于废气的吸附转化,但其不宜过高而有一较佳范围,在本文中可取 150 L/h。实验过程中对生物滴滤塔循环液中 S^{2-} 进行测定,检测不到 S^{2-} 的存在,说明反应进行完全。

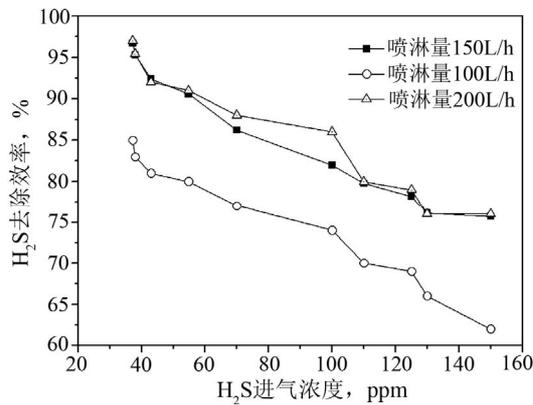


Figure 4. Effect of spray amount of H₂S on removal efficiency
图 4. 不同喷淋量下 H₂S 的脱除效率

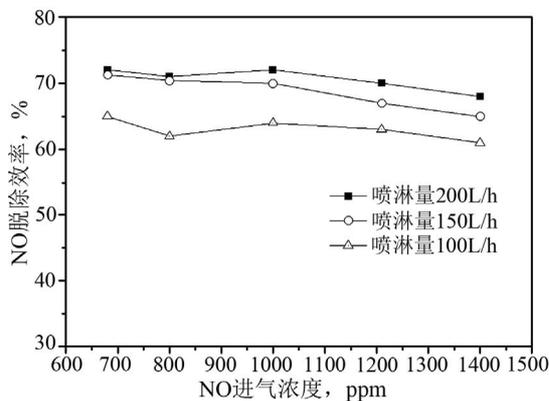


Figure 5. Effect of spray amount of NO on removal efficiency
图 5. 不同喷淋量下 NO 的脱除效率

4. 结论

1) 在液体喷淋量 150 L/h, 进气浓度 0~30 ppm 范围内, 脱氮硫杆菌对 H₂S 气体的脱除效率随进气浓度

升高呈增长趋势, 且在进气流量较低时效率较高, 保持在 80%~96%之间; 30~160 ppm 范围内, 脱除效率随进气浓度的升高迅速下降, 且在 30~100 ppm 之间脱除效率下降幅度最大, 100 ppm 以上后逐渐减缓。

2) 在液体喷淋量 150 L/h, 进气浓度 25~70 ppm 范围内, 脱氮硫杆菌对 NO 气体的脱除效率在不同进气流量下变化范围不大, 约为 60%~65%, 进气流量较低时效率较高; 700~1600 ppm 范围内, 脱除效率在进气流量较高时随浓度的升高由 65%迅速下降至 30%, 进气流量较低时变化不大, 约由 71%降低至 65%。

3) 营养液喷淋量加大有利于 H₂S 及 NO 的吸附转化, 但其不宜过高而有一较佳范围, 在本文中可取 150 L/h。

参考文献 (References)

- [1] K. L. Sublette, N. D. Sylvester. Oxidation of hydrogen sulfide by continuous cultures of *Thiobacillus denitrificans*. *Biotechnology and Bioengineering*, 1987, 29: 753-758.
- [2] 王爱杰, 杜大仲, 任南琪. 脱氮硫杆菌同步脱硫反硝化技术的关键因素研究[J]. *地球科学进展*, 2004, 19(S): 533-536.
- [3] 张忠智, 鲁莽, 魏小芳等. 脱氮硫杆菌的生态特性及其应用[J]. *化学与生物工程*, 2005, 2: 52-54.
- [4] A. Koenig, L. H. Liu. Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulfur. *Water Science and Technology*, 1996, 34(5-6): 469-476.
- [5] 王爱杰, 杜大仲, 任南琪. 脱氮硫杆菌在废水脱硫、脱氮处理工艺中的应用[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, 36(2): 56-60.
- [6] K. A. Sandbeck, D. O. Hitzman. Proceeding of the fifth international conference on MEOR and related biotechnology for solving environmental problems. *US Department of Energy*, 1995: 311-319.