

生物催化氧化法脱除 H₂S 的试验研究

杨虹¹ 官磊² 徐晓军³

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;

2. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266033; 3. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033)

摘要 针对 H₂S 污染的严峻形势, 构建了包括催化再生装置和生物滴滤器的生物催化氧化装置。该装置以沸石为填料, 以氧化亚铁硫杆菌为脱硫菌种, 通过微生物和 Fe³⁺ 的双重氧化作用高效脱除 H₂S。试验确定了装置的适宜喷淋量和沸石的最佳粒径。在温度为 30 ℃, 进气量为 0.25 m³/h, 进气 H₂S 浓度为 2500 mg/m³, 喷淋量为 1000 mL/h, 喷淋液的 pH 值为 1.97、Fe³⁺ 浓度为 0.05 mol/L 的条件下, 出气 H₂S 浓度足以达到 GB14554-93 规定的一级厂界标准值。试验证明, 生物催化氧化法是一种新型高效的脱硫技术, 应进一步开展中试研究。

关键词 生物催化氧化 硫化氢 氧化亚铁硫杆菌 脱硫 沸石

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)02-0094-04

An experimental study on H₂S removal by bio-catalytic oxidation

Yang Hong¹ Gong Lei² Xu Xiaojun³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266033;

3. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technology University, Qingdao 266033)

Abstract To the rigorous pollution of H₂S, the bio-catalytic oxidation reactor was constructed which included a catalytic regenerator and a trickled-bed biofilter. This reactor packed with zeolite, which applied *Thiobacillus ferrooxidans* to desulfurization, had a high rate of H₂S removal by the double oxidation of microbe and Fe³⁺. During the experiment, the suitable quantity of spray liquid flows and the optimum diameter of zeolite were acquired. The outlet H₂S concentration could reach the first factory-boundary standard in GB14554-93 when temperature was 30 ℃, inlet gas quantity was 0.25 m³/h, inlet H₂S concentration was 2500 mg/m³, spray liquid flow quantity was 1000 mL/h (pH = 1.97, C_{Fe³⁺} = 0.05 mol/L). The experiment proved that the bio-catalytic oxidation could be an effective desulphurization method and pilot experiments should be carried out.

Key words bio-catalytic oxidation; hydrogen sulfur; *Thiobacillus ferrooxidans*; desulfurization; zeolite

干法脱硫和湿法脱硫是较为传统的 H₂S 处理方法, 包括氧化法、吸收法、吸附法、克劳斯法等工艺^[1]。传统脱硫方法虽然脱硫效果好, 但存在投资大, 运转费用高, 腐蚀性强, 易造成二次污染等缺点; 而生物脱硫技术因其反应条件温和, 设备简单、清洁环保, 成本低等特点正日益受到重视, 已逐步发展成为消除中低浓度 H₂S 污染的重要方法。

本研究针对 H₂S 污染的严重现实问题, 开发出一种可高效脱除工作生活环境中的中低浓度 H₂S 的生物催化氧化装置。

1 试验部分

1.1 试验装置

试验装置主要包括 H₂S 发生装置、生物滴滤器

和催化再生装置等。生物滴滤器为 Φ50 mm × 1000 mm 的有机玻璃柱, 装有填充高度为 900 mm 的沸石填料。H₂S 发生装置包括气泵、贮液瓶和气体发生器, 通过调节 Na₂S 和 H₂SO₄ 的浓度获得试验所需的不同浓度的 H₂S 气体, 采用量程为 0.25 ~ 2.5 m³/h 的玻璃转子流量计控制并测定气流量。在催化再生装置中, Fe²⁺ 被氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 *T.f*) 催化氧化为 Fe³⁺, 此溶液由耐腐泵 (通过液位计控制) 驱动, 在试验装置中反复循环。

收稿日期: 2005-11-09; 修订日期: 2006-02-26

作者简介: 杨虹 (1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学与化工。E-mail: yanghong_1981@sina.com

试验采用逆流操作,连续运行。H₂S 从生物滴滤器的下部进入,喷淋液从生物滴滤器顶部进入,在附有生物膜的半湿润填料表面进行气、液和生物膜三者间的物质和能量的传递,H₂S 被 Fe³⁺ 和 *T.f* 菌氧化脱除,喷淋液回流至催化再生装置进行再生,净化后的气体从生物滴滤器的上部排出。运行过程中,无需补充铁元素,但要定时添加 9K 培养基中的无机盐成分,且再生液存在酸积累,需用碱调节 pH 值。试验装置如图 1 所示。

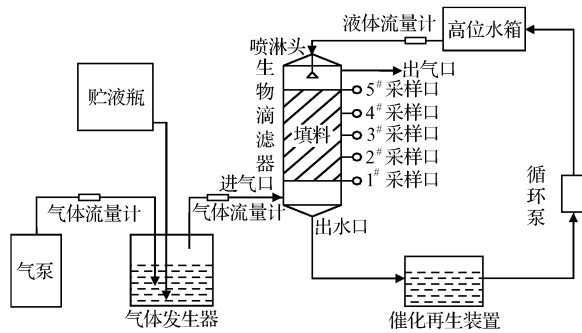


图 1 生物催化氧化法脱硫工艺流程

Fig. 1 Technological process of desulphurization by bio-catalytic oxidation

1.2 试验材料

T.f 菌种为昆明冶金研究院提供,利用 9K 培养基培养。每升培养基所含成分如下: FeSO₄ · 7H₂O 44.1 g, (NH₄)₂SO₄ 3.0 g, KCl 0.1 g, K₂HPO₄ 0.5 g, MgSO₄ 0.5 g, Ca(NO₃)₂ 0.01 g, 5 mol/L H₂SO₄ 1.0 mL。

选取天然斜发沸石作为试验填料,其特性数据如下:粒径 20 ~ 30 mm,比重 2.16 g/cm³,硬度 3 ~ 4,比表面积 70 ~ 160 m²/g,吸水率 7% ~ 14%,孔隙率 0.40 ~ 0.50。

1.3 分析方法

微生物相及数量由显微镜观察、计数;pH 值由酸度计测定;压降由 U 型压力计测定;Fe²⁺、Fe³⁺ 浓度由邻菲罗啉分光光度法测定;H₂S 由 NaOH 溶液吸收后,利用对氨基二甲基苯胺分光光度法测定^[2]。

2 生物催化氧化装置脱除 H₂S 的机理分析

T.f 菌含有硫化氢-Fe³⁺ 氧化还原酶、亚硫酸-Fe³⁺ 氧化还原酶及铁(II)氧化酶等生物酶。通过在细胞质膜上的氧化磷酸化作用,它可从 Fe²⁺ 和还原态 S 得电子,最终将电子传给 O²⁻ 以完成生理代谢,同时将 Fe²⁺ 和还原态 S 氧化成 Fe³⁺ 和 SO₄²⁻。

由于生物酶的催化作用,*T.f* 菌氧化 Fe²⁺ 的速度是无菌时的 20 万倍,氧化硫化物的速度是无菌时的 100 ~ 1000 倍^[3]。

生物催化氧化装置利用 *T.f* 菌脱除 H₂S,涉及 2 方面的作用:一是间接氧化,通过催化氧化 Fe²⁺ 为 Fe³⁺,进而与 H₂S 作用达到脱硫的效果;二是直接氧化,即 *T.f* 菌直接利用 H₂S 作能源。这与传统的生物滴滤法仅依靠微生物作用有显著区别,也与通常采用的化学吸收法依赖 Fe³⁺ 的间接氧化作用有明显差异。

3 结果与分析

3.1 催化再生装置运行条件及效果研究

由于 Fe³⁺ 重要的氧化脱硫作用,催化再生装置中 Fe²⁺ 向 Fe³⁺ 转化的速度及效果是能否有效脱除 H₂S 的关键。通过前期对 *T.f* 菌的生长特性研究,确定其最佳培养条件为 30 °C、pH 约为 2.0,这样,既可保持 *T.f* 菌的活性,又可抑制 Fe³⁺ 水解,避免 Fe³⁺ 及喷淋液中的营养元素 K⁺ 等与 SO₄²⁻ 结合产生黄钾铁钒 [KFe₃(SO₄)₂(OH)₆]^[4] 沉淀,从而保证了系统中的铁元素不会流失,实现循环再生。在确保最佳培养条件的前提下,考察催化再生装置在曝气和不曝气(自然复氧)时,*T.f* 菌液对 Fe²⁺ 离子的氧化效果,如图 2 所示。

由图 2 可知,曝气条件下 Fe²⁺ 的氧化率远远高于同期未曝气时的氧化率。这主要是由于 *T.f* 菌为好氧菌,在曝气条件下,细菌、氧气及 Fe²⁺ 充分接触,细菌可迅速利用营养物质,传递电子速度快,氧化效率高,当天 Fe²⁺ 转化率即可达到 70%;后 3 d 氧化速率减缓是因为大部分 Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺,基质的量降低。而在未曝气条件下,自然复氧速率较慢,无法提供充足的最终电子受体 O²⁻,导致氧化效率不高;后 3 d 氧化速率相对较快的主要原因是溶液内 Fe²⁺ 浓度较高,氧化潜力较大。

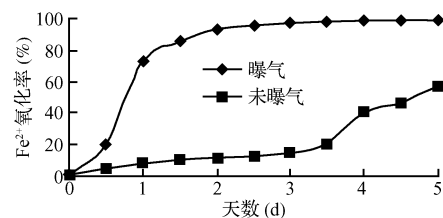


图 2 不同条件下催化再生装置中 Fe²⁺ 的氧化率

Fig. 2 Oxidation rate of Fe²⁺ in catalytic regeneration cell under different conditions

经对比试验表明,曝气条件有利于提高 Fe^{2+} 的氧化效率,大大缩短反应时间,加快循环,促进 H_2S 脱除效率的提高。

3.2 进气 H_2S 浓度及填料层高度对装置脱硫效果的影响

由于本试验主要考查生物催化氧化装置对生产车间、处理设施等工作生活环境中的 H_2S 的脱除效果,侧重点在于保障公众的身心健康。因此,依据 H_2S 对人身安全造成的危害程度^[5] 选取进气 H_2S 浓度分别为 2000 mg/m^3 、 1000 mg/m^3 和 500 mg/m^3 ,考察沸石填料的脱除效果随填料层高度的变化。

在喷淋量为 1000 mL/h 、温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、进气量为 $0.25 \text{ m}^3/\text{h}$ 、喷淋液的 pH 值为 1.97、 Fe^{3+} 的浓度为 0.05 mol/L 的条件下,生物滴滤器的出气 H_2S 浓度随填料层高度(0~900 mm)的变化见图 3。

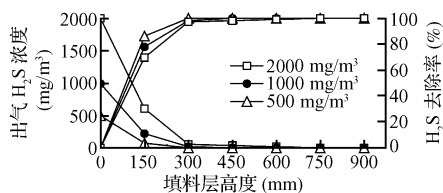


图 3 出气 H_2S 浓度随填料层高度的变化

Fig. 3 Change of outlet H_2S concentration with packed height

由图 3 可知,在所考察的进气 H_2S 浓度范围内,随着进气浓度的增加,沸石填料对 H_2S 的去除率虽呈下降趋势,但脱硫效果,足以达到 GB14554-93 规定的一级厂界标准值。在生物滴滤器中,除了生物膜上的 *T.f* 菌外,喷淋液中的 Fe^{3+} 也能快速氧化进气中的 H_2S ,而且 *T.f* 菌还能把反应过程中产生的 Fe^{2+} 催化氧化成 Fe^{3+} ,恢复 Fe^{3+} 的浓度和活性。另外,沸石填料对极性物质有较强的选择性吸附能力,可高效吸附 H_2S ,显著改善传质条件,促使 *T.f* 菌和 Fe^{3+} 离子与 H_2S 充分接触,同时,细菌的生化降解功能促进沸石表面的解吸作用,相当于强化了离子交换的效果,促进氧化效率的提高。

从图 3 可看出,出气 H_2S 浓度随填料层高度的增加逐渐减小,其下降幅度随填料层高度的增加亦逐渐减小,这是由于 *T.f* 菌在生物滴滤器内分布不均匀,存在分层现象。另外,随进气浓度的增高,微生物的脱硫性能大幅提高,在填料层高度范围为 0

~450 mm 时变化尤为明显。这主要是由于 *T.f* 菌对 H_2S 的直接氧化作用显著提高。因为在喷淋量不变的情况下, Fe^{3+} 的间接氧化能力变化不大;而在进气 H_2S 浓度提高后,供细菌利用的底物的量亦随之增多,细菌代谢旺盛,繁殖速度快,数量多,表现为氧化能力大幅增强。

3.3 喷淋量对装置脱硫效果的影响

喷淋液既是微生物吸收氧化和转化污染物的媒介,又可有效控制生物膜厚度。另外,喷淋液中的 Fe^{3+} 亦具有氧化 H_2S 的作用。因此,喷淋量是一个非常重要的控制参数。

在温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、进气量为 $0.25 \text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下,分别考察进气浓度为 2000 mg/m^3 、 1000 mg/m^3 和 500 mg/m^3 时,喷淋量对脱硫效果的影响。其中喷淋液的 pH 值为 1.97、 Fe^{3+} 浓度为 0.05 mol/L ,试验结果见图 4。

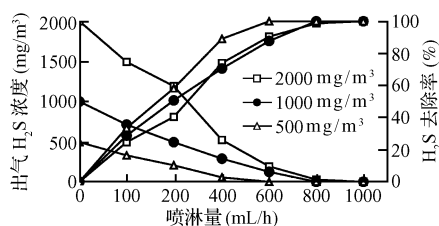


图 4 出气 H_2S 浓度随喷淋量的变化

Fig. 4 Change of outlet H_2S concentration with spray liquid flows

由图 4 可知,随着喷淋量的增加,脱硫效果也逐渐提高,尤其在 H_2S 浓度较高时提高幅度较大。这主要由于喷淋量的增加,提高了生物膜对 H_2S 的吸附氧化能力;同时喷淋量的增加,增大了 Fe^{3+} 含量,有助于提高其对 H_2S 的间接氧化作用。

值得注意的是,在所考察的进气负荷内,喷淋水量增加到一定值时,继续增加喷淋量,其影响并不显著。究其原因,喷淋量的增加虽有利于减薄生物膜表面附着水的厚度,提高硫化物的传质效果,增强生物膜的生化降解活性;但是若喷淋量过大,会造成对生物膜的冲刷作用过强,致使生物膜大量脱落,净化效率有可能下降。对于处理工作生活环境中的中低浓度 H_2S 废气而言,该装置的喷淋量不宜超过 1000 mL/h 。若为使高浓度 H_2S 废气净化后达标排放,可考虑通过提高填料层高度或多个生物滴滤器串联予以解决。

3.4 填料粒径对装置脱硫效果的影响

在温度为 30 ℃, 进气量为 0.25 m³/h, 进气 H₂S 浓度为 2500 mg/m³ 的条件下, 考察粒径分别为 2~5 mm、5~10 mm、20~30 mm 的沸石的脱硫效果, 其中喷淋液的 pH 值为 1.97、Fe³⁺ 浓度为 0.05 mol/L, 试验结果见图 5。

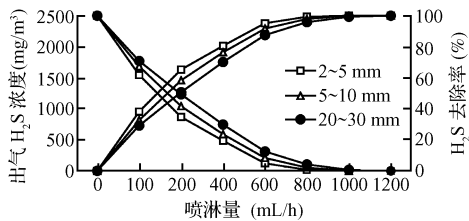


图 5 不同粒径沸石的脱硫效果

Fig. 5 Desulfurization efficiency of zeolite with different diameters

由图 5 可知, 随着沸石粒径的减小, 系统的脱硫效果逐步提高。粒径为 2~5 mm 和 5~10 mm 的沸石填料的脱硫能力强。显然, 粒径较小的沸石填料比表面积较大, 孔隙率较高, 致使可附着生物膜量更大, 对 H₂S 的吸附能力更强, 从而传质效果更好。

但是, 粒径并不是越小越好, 因为粒径小的沸石填充度高, 会导致生物滴滤器压降升高, 增大动力消耗。利用 U 型压力计测量压降得到: 粒径为 2~5 mm、5~10 mm、20~30 mm 的装填高度为 900 mm 的沸石填料层的压降分别为 3.0 cm H₂O、2.0 cm H₂O、0.5 cm H₂O。因此, 在此条件下, 粒径为 5~10 mm 的沸石是较为理想的填料。

4 结论

(1) 催化再生装置宜在曝气条件下运行。曝气条件有利于提高 *T.f* 菌对 Fe²⁺ 离子的氧化效率, 曝气 2 d Fe²⁺ 离子的氧化率可达 92% 以上。

(2) 在温度为 30 ℃、进气量为 0.25 m³/h、喷淋液的 pH 值为 1.97、Fe³⁺ 浓度为 0.05 mol/L 的条件下, 分别考察进气浓度为 2000 mg/m³、1000 mg/m³ 和 500 mg/m³ 时, 喷淋量对装置脱硫效果的影响。试验确定, 该装置的喷淋量不宜超过 1000 mL/h。若为使高浓度 H₂S 废气净化后达标排放, 可通过适当提高填料层高度或多个生物滴滤器串联予以解决。

(3) 在系统喷淋量为 1000 mL/h, 温度为 30 ℃, 进气量为 0.25 m³/h, 喷淋液的 pH 值为 1.97, Fe³⁺ 浓度为 0.05 mol/L, 进气 H₂S 浓度为 2500 mg/m³ 的条件下, 粒径为 5~10 mm 的沸石是脱除 H₂S 的较为理想的填料。该装置的出气 H₂S 浓度足以达到 GB14554-93 规定的一级厂界标准值。

(4) 生物催化氧化法结合了生物法和液相催化氧化法, 外设催化再生装置, 通过 *T.f* 菌的直接氧化和 Fe³⁺ 的间接氧化作用脱除 H₂S, 无需补充铁离子, 是一种新型高效的脱硫技术, 可广泛用于脱除生产车间、处理设施等工作生活环境中的 H₂S 废气。建议进一步开展中试研究。

参考文献

- [1] 刘天齐. 三废处理工程技术手册. 北京: 化学工业出版社, 1995. 284~289
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 139~141, 164~165, 368~370
- [3] 田翱宇, 陈吉春. 氧化亚铁硫杆菌及其在环境工程中的应用. 新疆环境保护, 2003, 25(3): 37~39
- [4] 郑国辉, 蒋汉祥. 湿法转化黄钾铁矾渣为赤铁矿渣的研究. 四川有色金属, 1991, (4): 5~9, 34
- [5] 朱红. 炼油厂恶臭污染物的防治. 石油化工环境保护, 2004, 27(1): 33~35