

微生物脱硫工艺条件的研究

王小燕, 张永奎, 梁斌(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要: 通过对比酸性水溶液、含 Fe^{3+} 的酸性水溶液及细菌菌液脱除 SO_2 的效果, 研究了 Fe^{3+} 浓度、pH 值和通气时间变化对脱硫率的影响。实验表明: 酸性水溶液中 SO_2 的吸收仅为物理吸收; Fe^{3+} 能催化氧化 SO_2 , 这种催化氧化效果随着 Fe^{3+} 浓度的升高、pH 值的增大而变得明显 (pH 值 2.0、 Fe^{3+} 1.5 g/L 时, 通气时间近 170 min, 脱硫率仍高达 90%)。细菌菌液脱硫的效果同样受 Fe^{3+} 浓度、pH 值的影响; 氧化亚铁硫杆菌不仅具有氧化 Fe^{2+} 的能力, 还具有氧化 S(IV) 的能力, 在 Fe^{3+} 浓度 1.5 g/L, pH 值 1.5 时效果最为明显。

关键词: 烟气脱硫; 微生物法; 氧化亚铁硫杆菌

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-05-0044

Technology of Biodesulfurization from Flue Gases

Wang Xiaoyan, Zhang Yongkui, Liang Bing (Chemical Engineering Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The desulfurization in dilute sulfuric acid solution, acidic ferric solution, and microbial solution (*Thiobacillus ferrooxidans*) was studied in this paper. The concentration of ferric, pH value and time all affect the rate of desulfurization. The experimental results showed that in dilute sulfuric acid solution the absorption of SO_2 was a physical absorption. In acidic ferric solution, the ion of ferric can not only catalyze but also oxidize SO_2 . The effects of desulfurization became obvious along with high concentration of ferric and pH value. Desulfurization rate was up to 90% when pH value was 2.0 and the concentration of ferric was 1.5 g/L. In microbial solution, the effects were also influenced by the concentration of ferric and pH value. *Thiobacillus ferrooxidans* had an ability of oxidizing the ion of ferrous and S(IV). The results of desulfurization was the best at the concentration of ferric 1.5 g/L and pH 2.0.

Keywords: flue gas desulfurization; microbiol method; *thiobacillus ferrooxidans*

SO_2 是形成酸雨的主要排放气体之一, 其主要排放源是燃煤锅炉烟道气。目前, 我国 SO_2 年排放量已高达 2 370 万 t, 超过欧美居世界首位^[1~3], 因此提高烟气脱硫 (FGD) 技术便成为解决 SO_2 污染问题的关键。

烟气脱硫方法较多, 主要分为干法、湿法和半干法 3 类, 它们各有其优缺点。由于我国中小型燃煤锅炉较多, 相对而言湿法脱硫更具优势, 其中采用过渡态金属离子催化氧化 SO_2 方法的研究更得到众多学者的关注^[4~6]。用不同 pH 值的 Fe^{3+} 溶液作为吸收剂来催化氧化 SO_2 的方法便是其中之一^[7~9]。该方法中 Fe^{3+} 不仅作为催化剂, 还作为氧化剂参加反应, 因此该反应是一个 Fe^{3+} 浓度递减、 Fe^{2+} 浓度递增的过程, 而 Fe^{2+} 的存在对反应起着阻滞作用^[8], 因此如何保证脱硫过程中 Fe^{2+} 快速氧化为 Fe^{3+} 成为

该方法的研究目标之一。自然界中一些微生物如氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 等具有在酸性条件下快速氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} 和低价硫化物成 SO_4^{2-} 的能力^[10,11]。为此, 本文利用 Fe^{3+} 催化氧化 SO_2 的基本原理^[8] 与氧化亚铁硫杆菌氧化 Fe^{2+} 、低价硫化物的能力^[10], 进行了微生物脱硫的工艺条件的研究。

1 实验试剂、仪器及分析

(1) 含 Fe^{3+} 的酸液 不同浓度硫酸铁 (A、R) 溶液, 用硫酸调节其 pH 值。

(2) 微生物法吸收液 菌种为氧化亚铁硫杆菌, 自某温泉水中分离而得。取液体培养基 (9K 培养基) 于已灭菌的锥形瓶中, 10% 接种

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20176032)

作者简介: 王小燕 (1972~), 女, 硕士, 主要从事烟气脱硫、化学工程方面的研究工作。

收稿日期: 2002-09-26; 修订日期: 2002-11-18

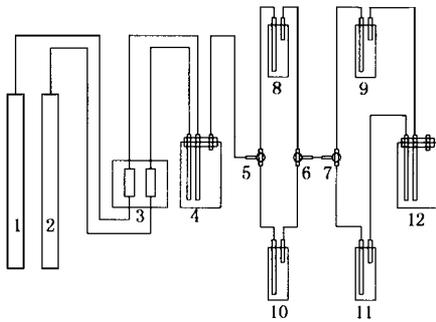
(V/V),在恒温振荡器中振荡培养 48h,细菌浓度约 5.5×10^8 个/mL.冷藏保存,临时稀释.

(3)仪器 PHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂);721 型分光光度计.

(4)分析方法 SO_2 :碘量法^[12];铁:重铬酸钾容量法、邻菲罗啉分光光度法; SO_4^{2-} :硫酸钡重量法.

2 实验装置及方法

实验装置如图 1 所示.



1. SO_2 钢瓶 2. 空气钢瓶 3. 气体流量计
 4. 气体混合瓶 5,6,7. 三通阀
 8,9,10,11. 吸收瓶 12. 尾气吸收瓶
 图 1 实验装置

Fig.1 Experimental equipment

从钢瓶 1、2 中出来的 SO_2 混合气体和压缩空气经各自的流量计计量后,在混合瓶 4 中完成配气过程,气流稳定前气体在吸收瓶 8、9 中吸收(吸收瓶 8、9 中装入适量的 NaOH 溶液),吸收瓶 10 中装入含 Fe^{3+} 的酸液或微生物法吸收液 100 mL,吸收瓶 11 中装入碘量法吸收液 100 mL(吸收瓶为特制 125 mL 孟氏洗瓶,通过 1 号玻沙鼓泡口鼓泡).待气体混合均匀后转动三通,首先使吸收瓶 10 为空瓶,混合气体只在吸收瓶 11 中吸收,以测定混合气体中 SO_2 的进口浓度,然后在吸收瓶 10 中装入含 Fe^{3+} 的酸液或微生物法吸收液,根据通气时间不同来进行实验.实验时空气流量 250 mL/min, SO_2 钢瓶混合气体流量 150 mL/min,吸收瓶进口气体中 SO_2 浓度为 4000 mg/m³ 左右.

考虑溶液中 pH 值较高时, Fe^{3+} 会形成沉

淀;氧化亚铁硫杆菌的适宜生长 pH 值为:1.0 ~ 4.8^[10],因此选定 pH 值 1.0、1.5、2.0 进行试验.根据稀硫酸法的工艺条件^[12]及氧化亚铁硫杆菌的生长条件^[11],拟定 Fe^{3+} 浓度为(g/L): 0.15、0.50、1.50.

为了对比研究微生物脱硫的效果,实验由 3 部分构成,即:①酸性水溶液中 SO_2 的脱除;②含 Fe^{3+} 的酸液中 SO_2 的脱除;③细菌菌液中 SO_2 的脱除.

3 实验结果与讨论

3.1 酸性水溶液中 SO_2 的脱除

用不同 pH 值的稀硫酸溶液作为吸收剂,在同一操作条件下(相同二氧化硫浓度、吸收液体积)对比其脱硫率 η (图 2).

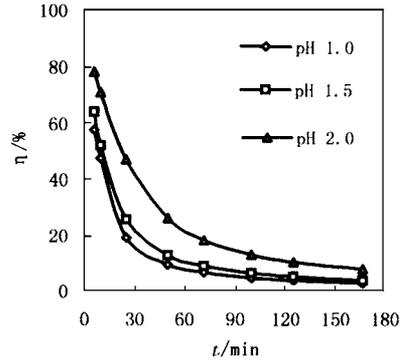
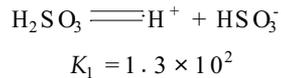


图 2 酸性水溶液中脱硫率与时间的关系

Fig.2 Relation between η and t

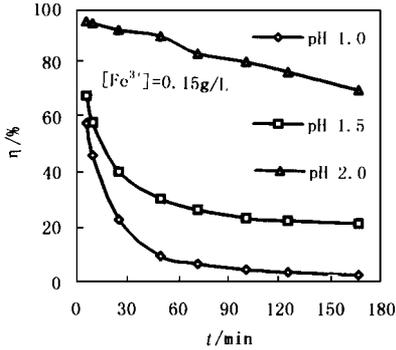
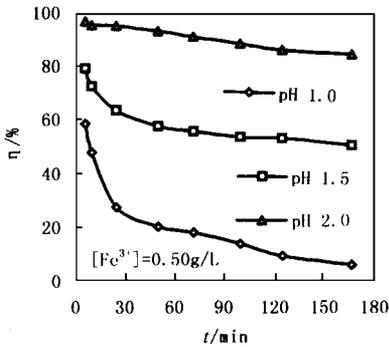
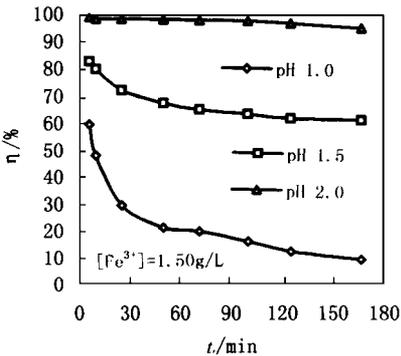
结果表明,酸性水溶液中的脱硫效果受 pH 值影响较大.虽然实验在 O_2 大大过量的条件下进行,但此条件下的吸收仅为物理吸收,存在如下平衡:



随着气体的通入,溶液 pH 值逐渐降低,平衡向左移动,溶解 SO_2 的酸液逐渐达到饱和,饱和液不再具有脱硫能力.

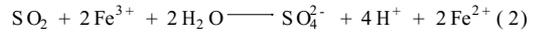
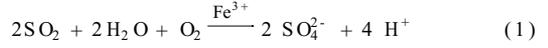
3.2 含 Fe^{3+} 的酸液中 SO_2 的脱除

含 Fe^{3+} 的酸液中 SO_2 的脱除,其脱硫效果见图 3、4、5,此时溶液中 S(IV) 被部分氧化(表 1)、催化剂被部分还原(表 2).

图 3 含 Fe^{3+} 的酸液中脱硫率与时间的关系Fig.3 Relation between η and t 图 4 含 Fe^{3+} 的酸液中脱硫率与时间的关系Fig.4 Relation between η and t 图 5 含 Fe^{3+} 的酸液中脱硫率与时间的关系Fig.5 Relation between η and t

由脱硫效果可知(图 3 ~ 图 5): pH 值 1.0 时,脱硫效果与纯酸性条件相比没有明显的变化.随着酸性降低,脱硫效果明显,至 pH 值 2.0 时,即使在 Fe^{3+} 离子浓度为 0.15g/L 通气时间近 170 min 时,脱硫率也高达 69.81%.

由于反应液中 Fe^{3+} 的加入,溶液中 S(IV) 的氧化率明显增加(表 1). Fe^{3+} 对 S(IV) 的这种作用可能有 2 种途径:



实验结果可知:溶液中 S(IV) 的氧化量远远大于 Fe^{3+} 的还原量,因此该条件下 SO_2 的脱除主要由反应(1)进行, Fe^{3+} 起着催化作用.但随着反应的进行,溶液中 Fe^{2+} 离子量逐渐增加(表 2),说明 Fe^{3+} 还具有氧化 SO_2 的作用,部分脱硫由反应(2)进行.

表 1 通气时间 170 min 时含 Fe^{3+} 的酸液中 S(IV) 氧化率/%

Table 1 Oxidation rate of S(IV) in acidic ferric solution after 170 min/%

| pH 值 | $[\text{Fe}^{3+}] / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | | |
|------|---|-------|-------|
| | 0.15 | 0.50 | 1.50 |
| 1.0 | 0.00 | 59.25 | 72.31 |
| 1.5 | 50.67 | 88.16 | 92.61 |
| 2.0 | 97.87 | 99.85 | 99.90 |

表 2 pH 值 1.5 时含 Fe^{3+} 的酸液中 Fe^{3+} 还原量/ μg Table 2 Reduction amount of ferric in acidic ferric solution at pH 1.5/ μg

| t / min | $[\text{Fe}^{3+}] / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | | |
|------------------|---|-------|-------|
| | 0.15 | 0.50 | 1.50 |
| 50 | 249.5 | 215.7 | 201.3 |
| 100 | 389.7 | 324.8 | 304.8 |
| 170 | 592.8 | 498.2 | 452.6 |

因此,脱硫过程中 Fe^{3+} 离子不仅起着催化作用,还具有氧化 SO_2 的能力,这种催化氧化的能力与 Fe^{3+} 浓度正相关,且受 pH 值影响较大,尤其是通气时间大于 50 min 后,反应液中 Fe^{2+} 浓度迅速递增,脱硫效果明显降低.

3.3 细菌菌液中 SO_2 的脱除

细菌菌液脱除 SO_2 的结果见图 6 ~ 图 8.

pH 1.0 时细菌菌液脱硫效果受 Fe^{3+} 离子浓度的影响较大. Fe^{3+} 浓度 0.15g/L 时,其脱硫效果与含 Fe^{3+} 的酸液脱硫效果基本无区别,脱除的 SO_2 在反应液中无氧化.但随着 Fe^{3+} 浓度

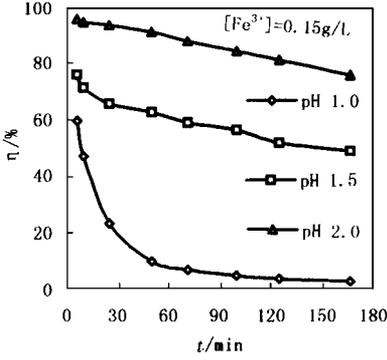


图 6 细菌菌液中脱硫率与时间的关系
Fig.6 Relation between η and t

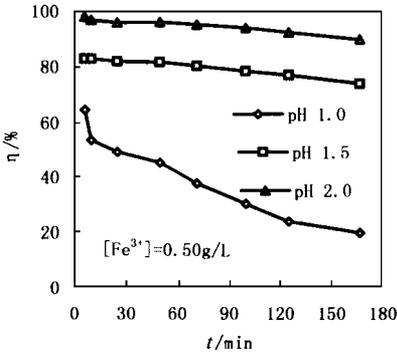


图 7 细菌菌液中脱硫率与时间的关系
Fig.7 Relation between η and t

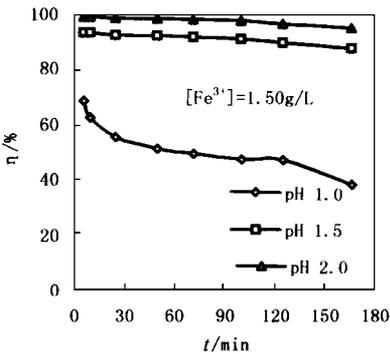


图 8 细菌菌液中脱硫率与时间的关系
Fig.8 Relation between η and t

升高至 1.5g/L,溶液中氧化亚铁硫杆菌个数成倍增加(培养基中 Fe^{3+} 浓度约 8.50g/L,细菌浓度约 5.5×10^8 个/mL,实验根据 Fe^{3+} 浓度变化对细菌菌液进行稀释,此时细菌浓度随之变化),其催化氧化脱除 SO_2 的效果明显增加,与

相同条件下含 Fe^{3+} 的溶液脱除 SO_2 相比, $S(IV)$ 的氧化率也进一步提高.

pH 1.5 时细菌菌液的脱硫效果更加明显,即使在菌液中细菌浓度 1.0×10^7 个/mL、 Fe^{3+} 浓度 0.15g/L 的条件下,与含相同 Fe^{3+} 的酸液脱硫相比,其脱硫率也有较大提高.随着催化氧化脱硫的进行,反应液中逐渐生成 Fe^{2+} ,但细菌的生长同时消耗 Fe^{2+} (Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}),因此溶液中的铁仍主要以 Fe^{3+} 的形式存在.基于细菌的生长与 Fe^{3+} 的共同作用,被脱除的 SO_2 其氧化率接近 100%(表 3).

表 3 通气时间 170 min 时细菌菌液中 S(IV) 氧化率/%
Table 3 Oxidation rate of S(IV) in microbial solution after 170 min/%

| pH 值 | $[Fe^{3+}]/g \cdot L^{-1}$ | | |
|------|----------------------------|-------|-------|
| | 0.15 | 0.50 | 1.50 |
| 1.0 | 0.00 | 78.56 | 98.23 |
| 1.5 | 89.56 | 99.70 | 99.92 |
| 2.0 | 98.24 | 99.80 | 99.56 |

pH 值 2.0 时,从总体上看脱硫率均较高.与该条件下含 Fe^{3+} 的酸液催化氧化脱除 SO_2 相比,开始通气时细菌作用不明显,随着脱硫的进行,溶液中 pH 值逐渐降低,细菌脱硫效果增强.

反应液中 S(IV) 的氧化见表 3, pH 值 1.5、2.0 时均接近 100%.对于 Fe^{3+} 的还原,除 pH 值 1.0、 Fe^{3+} 0.15g/L 时能检测到微量的 Fe^{2+} 外,其余各条件下均无 Fe^{2+} 存在.由此说明,细菌菌液具有较强的脱除能力,氧化亚铁硫杆菌不仅具有氧化 Fe^{2+} 离子的能力,还具有氧化 S(IV) 的能力.

4 结论

(1) 纯酸性条件下,即使氧气大大过量,溶液中 S(IV) 仍无氧化,吸收仅为物理吸收.

(2) Fe^{3+} 具有较强的催化氧化 SO_2 的能力,只是这种催化氧化能力受 pH 值的影响较大,初始 pH 值 2.0 时效果最明显.

(3) 细菌菌液脱除 SO_2 有较高的脱硫率,对比含 Fe^{3+} 的酸液催化氧化脱除 SO_2 的结果可

知,氧化亚铁硫杆菌不仅具有氧化 Fe^{2+} 的能力,还具有较强的氧化 $\text{S}(\text{IV})$ 的能力,尤其在 pH 值 1.5 时效果最明显.

(4) 初始 pH 值 2.0 时, Fe^{3+} 催化氧化脱除 SO_2 的效果最佳,随着反应的进行,溶液 pH 值降低,氧化亚铁硫杆菌的脱硫效果增强,至 pH 值降至 1.0 时,细菌的作用也降低.因此,细菌菌液脱硫的 pH 值应控制在 1.0 ~ 2.0 之间,以保证较高的脱硫率.

参考文献:

- 1 杨春平等. 燃煤锅炉烟气脱硫技术的发展前景. 环境科学进展, 1997, 5(5): 46 ~ 49.
- 2 冯玲等. 烟气脱硫技术发展及应用现状. 环境工程, 1997, 15(2): 92 ~ 95.
- 3 沈迪新等. 中、日、美三国烟气脱硫技术的发展和现状. 环境科学进展, 1993, 1(3): 36 ~ 39.
- 4 Richar K Ulrich. Enhanced Oxygen Absorption into Bisulphite Solution Containing Transition Metal Ion Catalysts. Chemical Engineering Science, 1986, 41(8): 2183 ~ 2191.
- 5 Pasiuk-bronikowska W. Oxygen Absorbtion in Aqueous Sulphur Dioxide Solution. Chemical Engineering Science, 1985, 40(8): 1567 ~ 1572.
- 6 Bravo V R, Camacho F R. The Influence of Temperature and the Concentration of MnSO_4 on the Simultaneous Absorption and Reaction of Mixtures of SO_2 and O_2 . The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1996, 74: 104 ~ 109.
- 7 Christian Brandt. Kinetics and Mechanism of the Iron(III)-Catalyzed of Sulfur(IV) Oxide in Aqueous Solution. Inorg. Chem., 1994, 33: 687 ~ 701.
- 8 Eung ha cho. Removal of SO_2 with Oxygen in the Presence of $\text{Fe}(\text{III})$. Metallurgical Transactions B, 1986, 17B: 745 ~ 753.
- 9 Jan Gasiorek. Microbial Removal of Sulfur Dioxide from a Gas Stream. Fuel Processing Technology, 1994, 40: 129 ~ 138.
- 10 胡岳华等. 氧化亚铁硫杆菌的细菌法描述. 湿法冶金, 1996, 4: 36 ~ 40.
- 11 邱冠周等. 氧化亚铁硫杆菌生长过程铁的行为. 中南工业大学学报, 1998, 29(3): 26 ~ 28.
- 12 于正然等. 湿法烟气测试实用技术. 北京: 中国环境出版社, 1990. 148 ~ 153.