

微生物法液相氧化 SO_2

蒋文举, 童小双, 朱晓帆, 朱联锡, 金燕

(四川大学建筑与环境学院, 国家烟气脱硫工程技术研究中心, 成都 610065)

摘要: 通过对酸性水溶液、含 Fe^{3+} 水溶液、含 Fe^{2+} 水溶液、细菌菌液和细菌培养基水溶液脱除二氧化硫的实验, 探讨了微生物液相氧化二氧化硫的途径. 以液相中 SO_4^{2-} 浓度考察了 Fe^{3+} 浓度、 Fe^{2+} 浓度、进口 SO_2 浓度以及温度对脱硫成酸的影响. 微生物脱硫有 2 种机制: 一是直接氧化作用, 即氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 将 S(IV) 氧化成 S(VI); 二是间接催化氧化, 氧化亚铁硫杆菌在酸性条件下具有快速氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} , 增强 Fe^{3+} 对 SO_2 的液相催化氧化能力, 研究表明微生物脱硫以间接催化氧化为主. 在浓度 0~1.2 g/L 之间, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 浓度越高, 脱硫效果越好, 氧化亚铁硫杆菌表现出对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 体系氧化 SO_2 的强化效果. 入口 SO_2 浓度越高, 细菌脱硫效率越低, 但液相中 SO_4^{2-} 浓度随进口 SO_2 浓度增加变化不大. 温度对微生物脱硫影响较大, 最佳脱硫温度为 30~40 °C.

关键词: 生物脱硫; 二氧化硫; 氧化亚铁硫杆菌; 铁氧化

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0841-05

Aqueous Oxidation of SO_2 with Microbial Method

JIANG Wen-ju, TONG Xiao-shuang, ZHU Xiao-fan, ZHU Lian-xi, JIN Yan

(National Engineering Research Center for Flue Gas Desulfurization, College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The desulfurizations in dilute sulfuric acid solution, acidic ferric solution, acidic ferrous solution, microbial solution (*Thiobacillus ferrooxidans*) and microbial culture medium solution were conducted to discuss biodesulfurization mechanism. The effect of Fe^{3+} concentration, Fe^{2+} concentration, SO_2 concentration and temperature on biodesulfurization was examined on SO_4^{2-} concentration in the solution. Biodesulfurization has two ways: direct oxidation and indirect oxidation. In direct oxidation, *Thiobacillus ferrooxidans* oxidize S(IV) to S(VI). In indirect oxidation, *Thiobacillus ferrooxidans* can fast transform Fe^{2+} to Fe^{3+} in acidic conditions and then increase aqueous catalytic oxidation capacity of Fe^{3+} on SO_2 . It shows that indirect oxidation is the dominant way in biodesulfurization process. The desulfurization efficiency increase with concentration of Fe^{3+} or Fe^{2+} in the range of 0~1.2 g/L. *Thiobacillus ferrooxidans* enforce oxidation of SO_2 in $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system. The removal of SO_2 decrease as concentration of SO_2 increase, however, concentrations of SO_4^{2-} in the solution do not vary much in different inlet concentrations of SO_2 . Temperature has important effect on biodesulfurization. The optimal operative temperature range is 30~40 °C.

Key words: biodesulfurization; SO_2 ; *Thiobacillus ferrooxidans*; iron oxidation

液相生物氧化脱硫是一种新的脱硫方法^[1~3]. 在该方法中, 微生物发挥 2 种作用^[4,5]: 一是间接催化氧化, 即通过细菌如氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 等具有在酸性条件下快速氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} , 增强 Fe^{3+} 对 SO_2 的液相催化氧化能力, 二是直接氧化作用, 即细菌将低价硫化物氧化成 SO_4^{2-} 的能力. 过去的研究主要集中在通过氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} 增强脱硫效率^[3~7], 对细菌的直接氧化和细菌作用工艺条件影响研究不多. 本文主要探讨微生物的这 2 种作用的机理, 并对其工艺条件进行了研究.

1 材料与方法

1.1 实验流程与装置

实验流程见图 1, 反应气由钢瓶中的 SO_2 、 N_2 和

空压机产生的空气配制而成, 生物反应器采用玻璃鼓泡反应器 (高 15cm, 内径 4.5cm, 有效容积 200mL), 并置于恒温水浴槽中. 反应过程中, 取稀释 10 倍后的菌液 100mL 于其中, 气体经过缓冲瓶后进入生物反应器. 通过分析反应器前后 SO_2 浓度的变化情况, 确定其净化效果. 根据实验经验, 在温度较高 (50 °C 以上) 时, 菌液很容易被气流带出, 为此, 在液面上方放置了一只半径约为 4cm, 60 目纱网. 另外在出气管口包裹有 2 层医用纱布, 以减少气流对细菌的冲击.

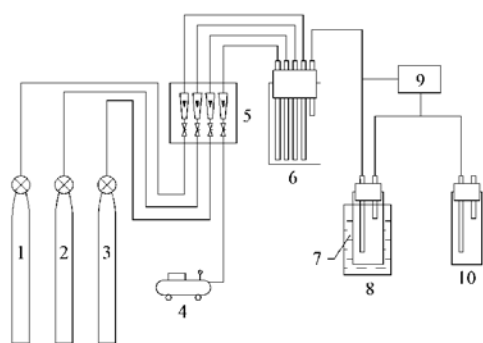
1.2 微生物的驯化培养

目前国内外研究应用得最为广泛的脱硫细菌是

收稿日期: 2005-04-28; 修订日期: 2005-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50278059)

作者简介: 蒋文举 (1964~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为污染控制与资源化, E-mail: JWJ@263.net



1. SO_2 钢瓶 2. N_2 钢瓶 3. O_2 钢瓶 4. 空压机
5. 流量计 6. 缓冲瓶 7. 反应器 8. 恒温槽
9. SO_2 采样吸收器 10. 尾气吸收瓶

图 1 实验装置

Fig. 1 Sketch map of experimental device

氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)^[2~9], 它是一种无机化能自氧型微生物, 专性好氧嗜酸, 革兰氏阴性, 主要代谢特点: 以 CO_2 为碳源, 以氧化 Fe^{2+} 还原态硫的化合物等来获得生长过程所需的能量, 最适宜 pH 为 2.0~4.5^[8,9].

本研究的氧化亚铁硫杆菌是从四川省境内某矿泉水和温泉水中分离所得. 取液体培养基(9K 培养基) 90mL 置于已灭菌的锥形瓶中, 接入约 10mL 菌液, 置于 30°C 、130r/min 摇床上振荡培养约 48h, 连续接种 2~3 代后, 细菌浓度可达到 10^8 个/mL, 于 4°C 冷藏保存备用.

1.3 分析测定方法

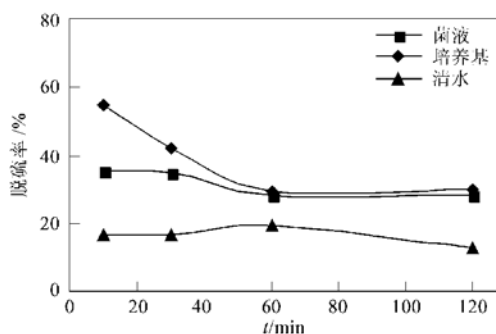
SO_2 浓度采用碘量法测定, SO_4^{2-} 浓度采用快速测定法, SO_3^{2-} 浓度采用碘量法测定, pH 值采用 pH S-2D 型 pH 计测定, Mn^{2+} 浓度采用甲醛肟光度法测定分析, Fe^{2+} 浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定, Fe^{3+} 浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定总 Fe 浓度减去 Fe^{2+} 浓度得到.

2 结果与讨论

2.1 细菌的直接氧化作用

当 SO_2 溶解于水后, 微生物可以直接将其从 SO_2 氧化生成 SO_4^{2-} ^[4]. 由于细菌菌液存在含有 Fe^{2+} 的培养基, 进行了含细菌菌液、含等量培养基的水溶液和清水的脱硫效果对比实验, 结果见图 2~图 4. 由图 2 可以看出, 清水的脱硫效果最差. 由于培养基含有 Fe^{2+} , 因此它与细菌均有一定的脱硫效率. 从 SO_4^{2-} 浓度和 SO_3^{2-} 浓度也可以看到相同的结果, 清水 SO_3^{2-} 浓度最大, 而培养基和细菌由于具

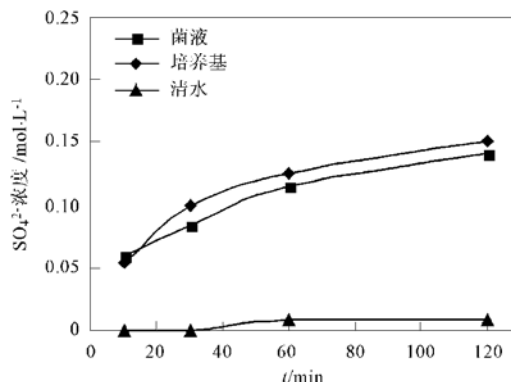
有氧化能力, 其 SO_3^{2-} 浓度也最低.



$t = 30^\circ\text{C}$, $c_{\text{SO}_2} = 0.2\%$, $c_{\text{O}_2} = 21\%$, $Q = 0.4\text{m}^3/\text{h}$

图 2 细菌菌液、培养基与清水的脱硫效果对比

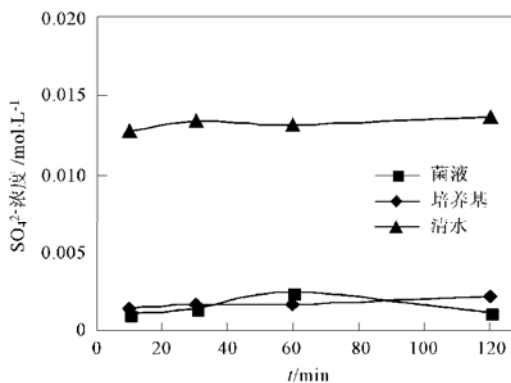
Fig. 2 The Comparison of desulfurization efficiency among bacteria, culture medium and water



$t = 30^\circ\text{C}$, $c_{\text{SO}_2} = 0.2\%$, $c_{\text{O}_2} = 21\%$, $Q = 0.4\text{m}^3/\text{h}$

图 3 细菌菌液、培养基与清水的 SO_4^{2-} 浓度变化

Fig. 3 The Changes of SO_4^{2-} concentration in bacteria, culture medium and water



$t = 30^\circ\text{C}$, $c_{\text{SO}_2} = 0.2\%$, $c_{\text{O}_2} = 21\%$, $Q = 0.4\text{m}^3/\text{h}$

图 4 细菌菌液、培养基与清水的 SO_3^{2-} 浓度变化

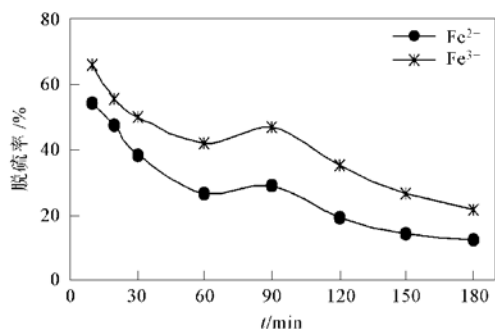
Fig. 4 The Changes of SO_3^{2-} concentration in bacteria, culture medium and water

比较细菌和培养基的结果可以发现,在 60min 以前,含培养基的水溶液脱硫效果比细菌菌液好,但 60min 以后,细菌的脱硫效率、液相中 SO_4^{2-} 浓度比较稳定, SO_3^{2-} 浓度逐渐降低,这可能是细菌作用存在一个诱导期,在此之前细菌的作用很弱,之后氧化作用才开始发挥出来。同时也说明细菌对 SO_2 有直接的氧化作用,但作用很微。反应方程为:



2.2 细菌的间接氧化作用

铁离子具有对 SO_2 的催化氧化能力, Fe^{3+} 将发挥更重要的作用^[10~12]。图 5 表示了含 Fe^{2+} 溶液和含 Fe^{3+} 溶液的脱硫效果对比。由图 5 中可以看出, Fe^{3+} 表示出更好的脱硫效果。随着时间的增加,脱硫效率逐步降低,一是溶液酸度增加,使 SO_2 溶解困难,二是由于 Fe^{3+} 部分转化为 Fe^{2+} 所致。因此,使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 对保持较高的脱硫效率尤为重要。



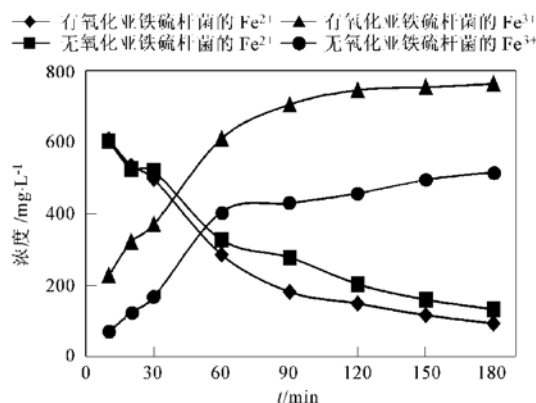
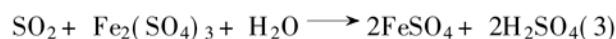
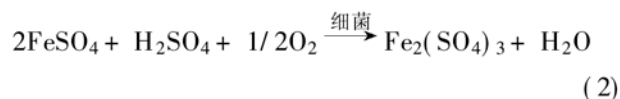
$t = 30^\circ\text{C}$, $c_{\text{SO}_2} = 0.2\%$, $c_{\text{O}_2} = 21\%$, $Q = 0.4\text{m}^3/\text{h}$

图 5 铁离子催化氧化 SO_2 的脱硫效果

Fig. 5 Desulfurization efficiency as a function of reaction time under Fe(II) and Fe(III) condition

图 6 表示了有细菌作用下 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度变化与无细菌作用下的对比,显示了氧化亚铁硫杆菌较强的氧化能力。

因此,氧化亚铁硫杆菌对 SO_2 的间接氧化作用是通过氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 来实现的。 Fe^{3+} 是较强的氧化剂,在其催化氧化 SO_2 的同时被还原为 Fe^{2+} ,氧化亚铁硫杆菌使产生的 Fe^{2+} 又被氧化为 Fe^{3+} ^[13], 弥补 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 后形成的不足,从而构成氧化亚铁硫杆菌和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 体系对 SO_2 的循环催化氧化,其反应方程为:



$t = 30^\circ\text{C}$, $c_{\text{SO}_2} = 0\%$, $c_{\text{O}_2} = 21\%$, $Q = 0.4\text{m}^3/\text{h}$

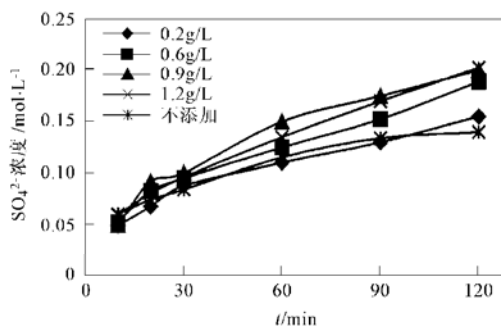
图 6 氧化亚铁硫杆菌氧化 Fe^{2+} 的能力

Fig. 6 Oxidation of Fe(II) by *Thioacillus ferrooxidans*

2.3 细菌的液相氧化工艺条件研究

2.3.1 Fe^{3+} 的影响

在不同 Fe^{3+} 浓度下细菌液相氧化 S(IV) 的能力见图 7。液相中 Fe^{3+} 浓度越高,脱硫效果越好,液相 SO_4^{2-} 越多, SO_3^{2-} 越少。对比不添加 Fe^{3+} 浓度的情况,反应初始阶段,由于 Fe^{3+} 浓度非常高,发挥其强大的脱硫能力,液相中 SO_4^{2-} 浓度增加较快,随着时间的增加, Fe^{3+} 浓度降低, S(IV) 的氧化速率变慢,但是随着氧化亚铁硫杆菌活性的增强, Fe^{3+} 浓度也在增加,在一定程度上又恢复了 Fe^{3+} 的活性,因此液相中 SO_4^{2-} 持续增加,而与之对应的不添加 Fe^{3+} 的溶液其 SO_4^{2-} 浓度几乎不再增加。 Fe^{3+} 的加入可以体现氧化亚铁硫杆菌和 Fe^{3+} 联合体系的协同催化作用。



$t = 30^\circ\text{C}$, $c_{\text{SO}_2} = 0.2\%$, $c_{\text{O}_2} = 21\%$, $Q = 0.4\text{m}^3/\text{h}$

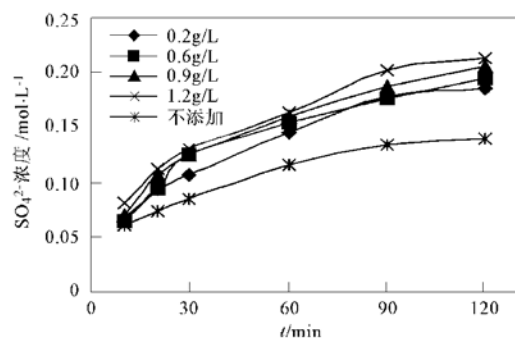
图 7 不同 Fe^{3+} 浓度下 SO_4^{2-} 浓度随时间变化

Fig. 7 Effect of Fe(III) concentration on SO_4^{2-} production

2.3.2 Fe^{2+} 的影响

在不同 Fe^{2+} 浓度下细菌氧化 SO_2 的能力见图

8. 液相中 Fe^{2+} 浓度越高, 脱硫效果越好. 初始 Fe^{2+} 浓度对反应过程的影响分阶段, 在最初的几十 min 内, 由于细菌活性没有发挥出来, 不同初始 Fe^{2+} 下液相 SO_4^{2-} 变化不大, 但是随着反应进行, 细菌开始适应环境并对 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 脱硫效率提高, 液相中 SO_4^{2-} 的浓度有了明显的差距, 体现了氧化亚铁硫杆菌和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 体系对 SO_2 的循环催化氧化效果.



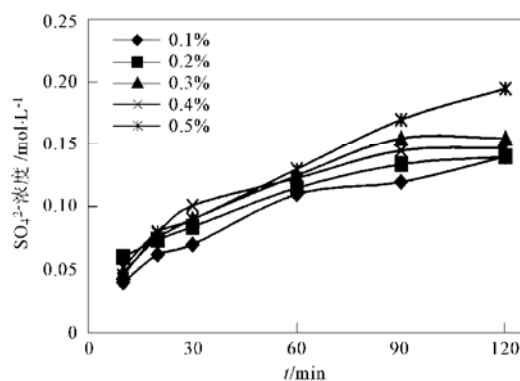
$t = 30^\circ\text{C}$, $c_{\text{SO}_2} = 0.2\%$, $c_{\text{O}_2} = 21\%$, $Q = 0.4\text{m}^3/\text{h}$

图 8 在不同初始 Fe^{2+} 浓度下 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化

Fig. 8 Effect of $\text{Fe}(\text{II})$ concentration on SO_4^{2-} production

2.3.3 进口 SO_2 浓度的影响

进口 SO_2 浓度对脱硫效果的影响如图 9 所示. 随着进口 SO_2 浓度的增加, 液相中 SO_4^{2-} 浓度增加不多, 但脱硫率随着进口 SO_2 浓度的升高而降低. SO_2 浓度的升高使系统 pH 值降低的速度加快. 当 SO_2 浓度为 0.5% 时, 反应进行 20min, pH 值已降为 1.47. 显然, pH 的降低影响了 SO_2 的溶解, 是造成 SO_4^{2-} 浓度差异不大的主要原因. 氧化亚铁硫杆菌的生长 pH 值为 1.2~5.0^[8], 显示了微生物对高浓度 SO_2 吸收有较好的适应性.



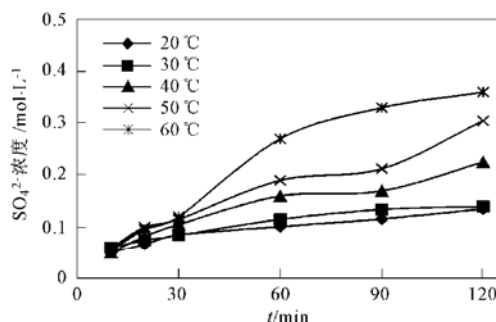
$t = 30^\circ\text{C}$, $c_{\text{O}_2} = 21\%$, $Q = 0.4\text{m}^3/\text{h}$, $\text{Fe}^{3+} = 0.9\text{g/L}$

图 9 不同 SO_2 浓度下的脱硫效果

Fig. 9 Effect of SO_2 concentration on SO_4^{2-} production

2.3.4 温度的影响

在不同温度下的细菌脱硫实验结果表明(图 10), 反应温度对脱硫效果的影响很大. 氧化亚铁硫杆菌的生长最佳温度为 $28\sim 35^\circ\text{C}$ ^[8], 超过或低于最适温度, 都会不同程度的延长迟缓期, 抑制氧化亚铁硫杆菌的活性, 从而降低脱硫率. 温度升高时, 一方面反应速度加快, 促进脱硫率的提高; 另一方面 SO_2 的溶解度会降低, 使脱硫率降低. 从 SO_2 溶解、反应速率和细菌活性考虑, 操作温度介于 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 之间, 可以得到持久而高效的脱硫效果.



$c_{\text{SO}_2} = 0.2\%$, $c_{\text{O}_2} = 21\%$, $Q = 0.4\text{m}^3/\text{h}$, $\text{Fe}^{3+} = 0.9\text{g/L}$

图 10 在不同温度下的细菌脱硫效果

Fig. 10 Effect of temperature on SO_4^{2-} production

3 结论

(1) 氧化亚铁硫杆菌氧化 SO_2 具有 2 种机制: 一是直接氧化作用, 即细菌将低价硫化物氧化成 SO_4^{2-} ; 二是间接催化氧化, 通过在酸性条件下快速氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} , 增强 Fe 对 SO_2 的液相催化氧化能力. 直接作用效果不明显, 间接催化氧化占主导地位.

(2) 在浓度 $0\sim 1.2\text{g/L}$ 之间, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 浓度越高, 脱硫效果越好, 氧化亚铁硫杆菌表现出对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 体系氧化 SO_2 的强化效果.

(3) SO_2 浓度越高, 细菌脱硫效率越低.

(4) 细菌氧化脱硫最佳温度为 $30\sim 40^\circ\text{C}$.

参考文献:

- [1] Jan Gasiorek. Microbial removal of sulfur dioxide from a gas stream[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 40(2/3): 129~138.
- [2] 王小燕, 张永奎, 梁斌. 微生物脱硫工艺条件的研究[J]. 环境科学, 2003, 24(5): 44~48.
- [3] 张俊姣, 董长青, 刘启旺, 等. 液相生化法烟气脱硫的研究——原理及前景[J]. 锅炉技术, 2004, 35(3): 77~80.
- [4] Gangli P, Kozinski J A, Xu Z. Bio-oxidation as a viable method for SO_x emission control[J]. The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin[J]. 1998, 91(1016): 86~89.

- [5] 王永川, 陈光明, 李建新, 等. 细菌湿法脱硫试验研究初探 [J]. 中国电机工程学报, 2004, **24**(8): 233~ 236.
- [6] 王永川, 陈光明, 李建新. 微生物与过渡金属催化相结合的烟气脱硫试验研究 [J]. 电站系统工程, 2004, **20**(1): 41~ 43.
- [7] 张俊娇, 董长青, 刘启旺, 等. 液相生化法烟气脱硫的研究——微生物的培养及脱硫实验 [J]. 锅炉技术, 2003, **34**(6): 70~ 73.
- [8] 石慧芳, 陈春涛, 刘启旺. 微生物烟气脱硫技术及其研究方向 [J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2002, **17**(2): 100~ 103.
- [9] 贡俊, 张肇铭. 微生物去除二氧化硫的研究进展 [J]. 微生物学通报, 2004, **31**(3): 162~ 165.
- [10] 姚小红, 陆永琪, 郝吉明, 等. 酸性条件下 Fe^{3+} 氧化 SO_2 的脱硫反应机理 [J]. 环境科学, 1998, **19**(5): 15~ 17.
- [11] Christian Brandt, Rudi Van Eldik. Kinetics and mechanism of the iron (III) catalyzed autooxidation of sulfur (IV) oxides in aqueous solution: The influence of pH, medium and aging. [J]. Transition Metal Chemistry, 1998, **23**(6): 667~ 675.
- [12] Eung ha cho. Removal of SO_2 with oxygen in the presence of $\text{Fe} (\text{ III})$ [J]. Metallurgical Transactions B, 1986, **17B**(4): 745~ 753.
- [13] Nemati M, Webb C. Kinetic model for biological oxidation of ferrous iron by *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1997, **53**(5): 478~ 486.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为. 自 2006 年 5 月 1 日起, 我们各刊在接受作者投稿时, 要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果, 文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分) 未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前, 所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺, 并建立信息共享机制, 对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者) 采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任. 我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法, 并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部

2005 年 12 月 1 日