

软锰矿微生物催化氧化烟气脱硫

魏文韞, 王向东, 代伟, 金燕, 蒋文举*

(四川大学建筑与环境学院, 成都 610065)

摘要: 利用软锰矿与微生物联合催化氧化烟气 SO_2 . 分别选取氧化亚铁硫杆菌 (*T. ferrooxidans* 菌) 和锰氧化细菌, 研究微生物对 SO_3^{2-} 的氧化性能和恢复体系中 Mn(II) 和 Fe(III) 的活性性能. 采用紫外线诱变法, 选育出了对 SO_3^{2-} 和 Fe^{2+} 转化效率高 *T. ferrooxidans* 菌的优势菌株, 对 Fe^{2+} 的完全氧化时间缩短为约 24 h. 通过分析细菌与软锰矿联合催化氧化脱除 SO_2 的脱硫效率变化、液相中 SO_3^{2-} 离子的变化, 以及二者的关系, 探讨了细菌在软锰矿脱硫体系中所起的作用, 并用透射电子显微镜观察了反应前后锰氧化细菌的形态变化. 结果表明 Fe^{2+} 与 *T. ferrooxidans* 菌共同存在时, *T. ferrooxidans* 菌对 SO_3^{2-} 的转化速率可达到 $0.0153 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{min})$, 优于化学氧化. *T. ferrooxidans* 菌和锰氧化菌联合软锰矿脱硫实验结果表明, 细菌对软锰矿脱硫存在强化作用; 锰氧化细菌促进脱硫存在适应期, *T. ferrooxidans* 菌和锰氧化菌存在协同效应, 微生物可以完成铁锰催化剂的再生循环.

关键词: 氧化亚铁硫杆菌; 锰氧化细菌; 软锰矿; 二氧化硫; 生物脱硫; 透射电子显微技术

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0048-05

Flue Gas Desulfuration by Catalysis and Oxidation of Pyrolusite and Bacteria

WEI Wen-yun, WANG Xiang-dong, DAI Wei, JIN Yan, JIANG Wen-ju

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A new method for flue gas desulfuration was carried out by catalysis and oxidation of pyrolusite and bacteria. *Thiobacillus ferrooxidans* and Manganese oxidizing bacteria were chosen to investigate the abilities of bacteria to oxidize SO_3^{2-} and to restore the activities of Mn(II) and Fe(III) in the system. Optimum bacteria were cultivated from *Thiobacillus ferrooxidans* and by ultraviolet radiation which has a high efficiency to the conversion of SO_3^{2-} and Fe^{2+} . The time needed for complete oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} by the optimum bacteria is reduced to 24 hours approximately. The function of bacteria in the system was discussed by analyzing the desulfuration rate and SO_3^{2-} concentration in the aqueous phase. The modalities of manganese oxidizing bacteria before and after reaction were observed by a transmission electron microscope. The results show that the conversion rate of *Thiobacillus ferrooxidans* coexisting with Fe^{2+} is $0.0153 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{min})$, which is higher than chemical oxidation. All the bacteria can realize a cycling regeneration of Mn(II) and Fe(III) which is necessary to oxidize SO_2 to sulfate in the process of flue gas desulfuration. Also the results from the experiments of combination of *Thiobacillus ferrooxidans* and Manganese oxidizing bacteria prove that bacteria can strengthen the reaction and have a period of accommodation. There is a kind of synergistic effect to improve the desulfuration between *Thiobacillus ferrooxidans* and manganese oxidizing bacteria.

Key words: *Thiobacillus ferrooxidans*; manganese oxidizing bacteria; pyrolusite; sulfur dioxide; biological desulfuration; transmission electron microscopy

我国软锰矿资源丰富, 但多数品位较低 (Mn 含量 $20\% \sim 30\%$), 可以利用软锰矿与 SO_2 的反应特性进行烟气脱硫, 同时实现贫矿综合利用, 产生的副产物可以根据地方资源不同而进行调整, 具有良好的应用前景. 因此国内已开展利用软锰矿脱硫的研究工作^[1]. 软锰矿催化氧化脱除 SO_2 是一个固液相催化体系, 该体系中 Mn(II) 和 Fe(III) 表现出对 SO_2 的催化氧化作用^[2]. 保持体系中 Mn(II) 和 Fe(III) 的活性, 对保持该体系对 SO_2 的持续催化氧化、提高 SO_2 的脱除效率是十分必要的. 一般而言, 采用电化学方法或加氧化剂恢复 Mn(II) 和 Fe(III) 的活性, 但成本较高^[3~5].

氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 *T. ferrooxidans* 菌) 有在酸性条件下快速将 Fe^{2+} 氧化

为 Fe^{3+} 的铁氧化系统^[6], 所产生的 Fe^{3+} 具有强的氧化性能, 可将 H_2S 氧化成硫单质; 而且 Fe^{3+} 对 SO_2 还表现出强烈的催化氧化作用, 自身被还原成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 又可以被细菌继续氧化, 使其恢复催化活性^[7]. 氧化亚铁硫杆菌的这一特性使其成为生物法烟气脱硫领域的重要菌种^[8,9]. 另外大多数锰氧化细菌可以把 Mn(II) 氧化为 Mn(III) 和 Mn(IV) , Fe(II) 氧化为 Fe(III) ^[10,11], 这种特性使锰氧化细菌在地下水和饮用水的铁、锰脱除方面得到了大量应用^[12,13]. 据此分析, 提出利用软锰矿与微生物联合催化氧化烟气 SO_2 的思路, 通过微生物实现脱硫过程中 Mn(II) 和

收稿日期: 2006-01-19; 修订日期: 2006-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50278059)

作者简介: 魏文韞 (1975 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为大气污染控制、废水处理技术, E-mail: weiwenyun@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jwj@263.net

Fe(Ⅲ)的再生,使脱硫体系维持高的脱硫效率.因此在研究中分别选取 *T. ferrooxidans* 菌和锰氧化细菌完成铁锰催化剂的再生循环.本体系中,MnO₂、Fe₂O₃等固相吸附催化氧化 SO₂,反应产生的 Mn(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)液相协同催化 SO₂,同时 Mn(Ⅱ)和 Fe(Ⅱ)又被微生物氧化为 Mn(Ⅲ/Ⅳ)、Fe(Ⅲ),Fe(Ⅲ)同时又加速 Mn(Ⅱ)转化 Mn(Ⅲ).利用细菌的催化氧化作用联合软锰矿对烟气进行脱硫还鲜见报道.本研究的主要目的是选育出用于烟气脱硫的菌种,研究微生物对 SO₃²⁻ 的氧化性能和恢复体系中 Mn(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的活性的性能,为软锰矿脱硫工业化应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 烟气脱硫实验装置

实验流程见图 1,反应气由钢瓶中的 SO₂、N₂ 和空压机提供的空气配制而成,生物反应器采用玻璃鼓泡反应器(高 15 cm,内径 4.5 cm,有效容积 200 mL),内装软锰矿颗粒(软锰矿采自四川省某锰矿,

粒径小于 0.1 mm,主要成分见表 1),并置于恒温水浴槽中,使反应器内溶液温度分别达到实验要求,反应过程中,取稀释后的菌液 100 mL 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 SO₂ 浓度的变化情况,确定其净化效果.

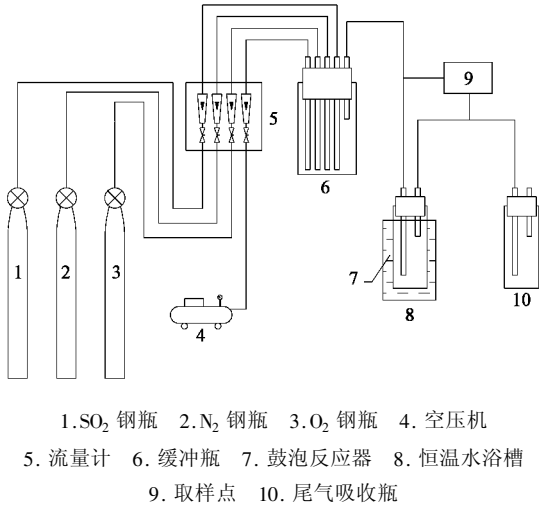


图 1 实验流程

Fig.1 Experimental setup

表 1 软锰矿组成

Table 1 Constituents of pyrolusite

组分	MnO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ni	Co	Pb
含量/%	41.33	33.2	13.8	3.62	1.4	3.37	0.1	0.39	0.068	0.014	0.003 8

1.2 细菌及培养基

1.2.1 氧化亚铁硫杆菌

本试验使用的氧化亚铁硫杆菌(*T. ferrooxidans* 菌)原始菌株来自中国科学院成都生物所.菌种筛选采用 9K 培养基:(NH₄)₂SO₄ 3 g/L; KCl 0.1 g/L; K₂HPO₄ 0.5 g/L; MgSO₄·7H₂O 0.5 g/L; Ca(NO₃)₂ 0.01 g/L; FeSO₄·7H₂O 44.2 g/L.

1.2.2 锰氧化细菌

锰氧化细菌来自四川成都近郊某水厂的锰砂滤池,经过分离纯化得到.锰氧化细菌的培养基为锰营养液:MnSO₄·H₂O 1 g; 蛋白胨 2 g; 酵母浸膏 0.5 g,定容至 1 L 蒸馏水中,pH = 4. 121℃ 下湿热灭菌 30 min 后使用.

1.3 菌株选育方法

取 *T. ferrooxidans* 菌培养液 10 mL,离心后弃去上清液,用缓冲液洗涤后制成菌悬液;取 15 mL 菌悬液放入无菌培养皿中,置于紫外灯下(功率 15 W,灯距 30 cm)分别照射 4 min 和 7 min,为使照射均匀,将盛有菌悬液的培养皿置在磁力搅拌器上进行搅拌;

将经过照射的菌液按 10% 接种量分别接入初始 pH 值为 2.5、4.0 和 5.0 的 9K 培养基中,在温度为 30℃、摇床转速为 150 r/min 的条件下进行培养;连续移种培养 3 代,筛选出对 Fe²⁺ 转化率高、周期短的优势菌株.

取锰营养液 90 mL 置于已经灭菌的锥形瓶中,接入 10 mL 锰氧化细菌菌液置于 30℃,130 r/min 摇床上振荡培养约 96 h,转移至冰箱中于 4℃ 保存.

1.4 分析测试方法

SO₂ 浓度采用碘量法测定,SO₄²⁻ 采用铬酸钡分光光度法测定,SO₃²⁻ 浓度采用碘量法测定,pH 值采用 pH S-2D 型 pH 计测定,Mn²⁺ 浓度采用甲醛肟光度法测定,Fe²⁺ 浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定,采用日立 H-600IV 型透射电镜取得 TEM 照片.

2 结果与讨论

2.1 *T. ferrooxidans* 菌选育结果

T. ferrooxidans 菌诱变前后对 Fe²⁺ 的转化效果见表 2.由表 2 可以看出,经过紫外线诱变和连续移

种培养 3 代,富集培养出的诱变菌株对 Fe^{2+} 的转化周期由诱变前 48 h 缩短至约 24 h.

表 2 诱变前后 *T.ferrooxidans* 菌对 Fe^{2+} 的转化效果

培养时间/h	原始菌株			诱变菌株(辐照 4 min)			诱变菌株(辐照 7 min)		
	$[\text{Fe}^{2+}]/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	转化率/%	pH	$[\text{Fe}^{2+}]/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	转化率/%	pH	$[\text{Fe}^{2+}]/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	转化率/%	pH
0	7.22	—	2.42	7.94	—	2.83	7.88	—	2.79
24	4.91	31.96	2.6	0.11	98.58	2.502	0.70	91.17	2.57
48	0.13	98.20	2.31						

将优势 *T.ferrooxidans* 菌株,按 10%的接种量接种到含有不同 SO_3^{2-} 和 Fe^{2+} 浓度的反应液中,定时取样测定反应液中 SO_3^{2-} 的浓度,测定优势 *T.ferrooxidans* 菌株对 SO_3^{2-} 的转化速率.由表 3 可以看出,当 SO_3^{2-} 初始浓度为 2.7 g/L, Fe^{2+} 浓度为 0.43 g/L时, SO_3^{2-} 的转化速率为 0.015 3 g/(L·min).肖萍等^[14]分析了石灰湿法烟气脱硫过程中 Mn^{2+} 作用下的 SO_3^{2-} 氧化速率,选择相近的反应条件(SO_3^{2-} 初始浓度为 0.04 mol/L)对比, Mn^{2+} 浓度为 0.065 mol/L时 SO_3^{2-} 氧化速率为 2.8 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$,即 0.013 g/(L·min).所以在本试验研究条件下,优势 *T.ferrooxidans* 菌株和 Fe^{2+} 共存时, SO_3^{2-} 的氧化速率大于化学氧化速率.

表 3 不同 Fe^{2+} 浓度对 SO_3^{2-} 的转化速率的影响

Table 3 Effects of Fe^{2+} concentration on SO_3^{2-} conversion rate			
Fe^{2+} 初始浓度 $/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_3^{2-} 初始浓度 $/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	初始 pH	SO_3^{2-} 转化速率 $/\text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$
0.43	2.7	4.1	0.015 3
0.22	2.5	4.0	0.013 9
0.15	2.1	3.6	0.012 9
0.76	4.3	4.0	0.011 0
1.2	3.6	4.0	0.014 5

另外,当 Fe^{2+} 与优势 *T.ferrooxidans* 菌株共同存在时, SO_3^{2-} 浓度与 Fe^{2+} 浓度随时间变化见图 2.图 2 分别为不同的 SO_3^{2-} 和 Fe^{2+} 初始浓度时的浓度变化趋势,可见其变化趋势非常一致,在反应初期 Fe^{2+} 浓度下降速度较快,而此时 SO_3^{2-} 浓度下降较为缓慢;随后 Fe^{2+} 浓度下降的速度趋于平缓,此时 SO_3^{2-} 浓度迅速减少;当反应液中 SO_3^{2-} 浓度较低时, Fe^{2+} 浓度再次迅速降低.由此表明,在该体系中,优势 *T.ferrooxidans* 菌株在反应初期首先氧化 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} ,并利用其的氧化作用将 SO_3^{2-} 转化为 SO_4^{2-} ,同时 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} ; Fe^{2+} 再次被优势 *T.ferrooxidans* 菌株氧化为 Fe^{3+} ,发挥对 SO_3^{2-} 的氧化作用,从而实现 Fe^{2+} 的循环再生利用.

2.2 *T.ferrooxidans* 菌和锰氧化细菌与软锰矿的联合作用

图 3 表示了加入锰氧化细菌后的反应液与单独软锰矿反应液对 SO_2 液相氧化产酸的影响.在反应初期是否加入锰细菌对产酸能力的影响不大,说明锰氧化细菌促进脱硫存在一个适应期,加入锰细菌后的反应液产硫酸根离子能力明显高于单独软锰矿反应液,显然锰氧化细菌对软锰矿脱硫有着明显的

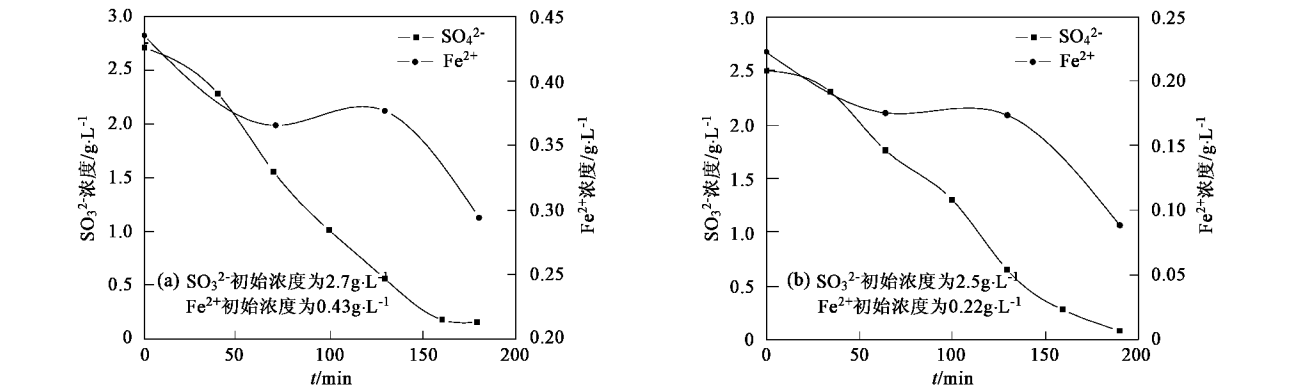


图 2 SO_3^{2-} 浓度和 Fe^{2+} 浓度随时间变化曲线

Fig.2 Change tendencies of SO_3^{2-} and Fe^{2+} concentrations with time

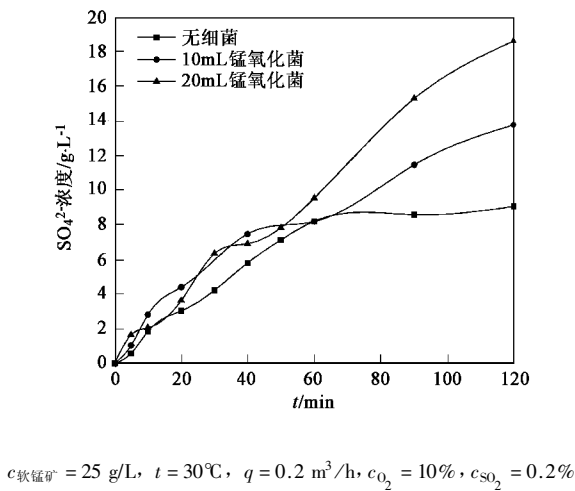


图 3 锰氧化细菌对 SO_2 液相氧化的影响

Fig.3 Effects of manganese oxidizing bacteria on SO_2 oxidation in aqueous phase

强化作用,其强化作用随细菌浓度增加而增加.

图 4 为铁锰细菌和单独锰细菌的作用对比.从反应开始 35 min 后,铁锰混合反应液中硫酸根离子浓度明显高于单独锰氧化细菌反应液,显示出铁锰氧化细菌具有协同作用.氧化亚铁硫杆菌的活性 pH 在 2.5 ~ 2.8^[6,11],随着溶液中硫酸根浓度增加,pH 不断下降,这时氧化亚铁硫杆菌开始发挥作用.它不

但直接氧化 Fe(II) 为 Fe(III) ,增强其催化能力,而且还可氧化 SO_3^{2-} 为 SO_4^{2-} ,进一步促进 SO_2 的吸收.

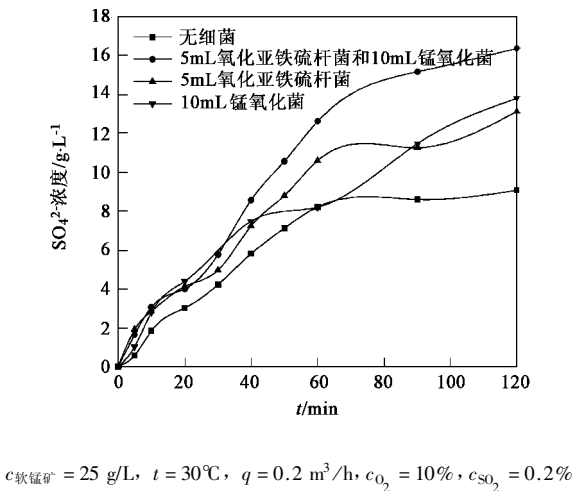
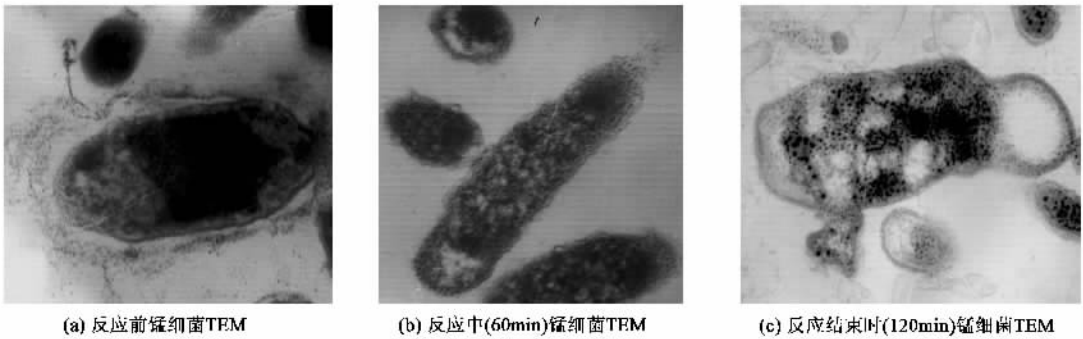


图 4 铁锰细菌协同作用

Fig.4 Synergistic effects of manganese oxidizing bacteria and *T.ferrooxidans* bacteria

图 5 为锰氧化细菌反应前后超微结构对比图(放大倍数为 30 000 倍).对比图 5,可以明显地看到锰氧化细菌的变化,反应前锰氧化细菌的细胞质是很致密的.随着反应的进行,细胞质变得疏散分散,细菌内部出现较多空泡.



$c_{\text{软锰矿}} = 25 \text{ g/L}$, $t = 30^\circ\text{C}$, $q = 0.2 \text{ m}^3/\text{h}$, $c_{\text{O}_2} = 10\%$, $c_{\text{SO}_2} = 0.2\%$

图 5 锰氧化细菌反应前后 TEM 对比

Fig.5 TEM figures of manganese oxidizing bacteria before and after reaction

3 结论

(1) 采用紫外线诱变法,选育出了对 SO_3^{2-} 和 Fe^{2+} 转化效率高氧化亚铁硫杆菌的优势菌株,对 Fe^{2+} 的完全氧化时间由诱变前的 48 h 缩短为约 24 h.

(2) 当 Fe^{2+} 与氧化亚铁硫杆菌共同存在时,氧化亚铁硫杆菌对 SO_3^{2-} 离子的转化速率可达到 0.015 3 g/(L·min),明显优于化学氧化,所以氧化亚

铁硫杆菌与软锰矿联合烟气脱硫具有优势.

(3) 细菌对软锰矿脱硫存在强化作用;锰氧化细菌促进脱硫作用有适应期,氧化亚铁硫杆菌和锰氧化菌联合作用存在协同效应.实验结果表明微生物可以完成铁锰催化剂的再生循环.

参考文献:

[1] 朱晓帆,蒋文学.软锰矿脱除烟气 SO_2 的研究及进展[J].中国锰业,2001,19(2):10~12.

- [2] 朱晓帆,刘若冰.软锰矿催化转化烟气脱硫研究[J].化工矿物与加工,2001,30(10):8~10.
- [3] 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.
- [4] Nijjer S, Thonstad J, Haarberg G M. Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid [J]. Electrochimica Acta. 2000, 46(2~3): 395~399.
- [5] 陈昭琼,童志权.锰离子催化氧化脱除烟气中 SO_2 的研究[J].环境科学,1995,16(3):32~34.
- [6] Malhotra S, Tankhiwale A S, Rajvaudya A S, et al. Optimal conditions for bio-oxidation of ferrous ions to ferric ions using *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Bioresource Technology, 2002, 85(3): 225~234.
- [7] Jensen A B, Webb C. Ferrous Sulphate Oxidation Using *Thiobacillus ferrooxidans*: a Review [J]. Process Biochemistry, 1995, 30(3): 225~236.
- [8] Gasiorek J. Microbial removal of sulfur dioxide from a gas stream [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 40(2~3): 129~138.
- [9] Mesa M M, Andrades J A, Macias M, et al. Biological oxidation of ferrous iron: Study of bioreactor efficiency[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(2): 163~170.
- [10] Gounot A M. Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications [J]. FEMS Microbiology Reviews, 1994, 14(4): 339~350.
- [11] 鲍志戎,于湘晖,李惟,等.铁、锰氧化还原细菌研究概况[J].微生物学通报,1996,23(1):48~50.
- [12] Pacini V A, Ingallinella A M, Sanguinetti G. Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology[J]. Water Research, 2005, 39(18): 4463~4475.
- [13] Li D, Zhang J, Wang H, et al. Operation performance of biological treatment plant for iron and manganese removal[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology- AQUA, 2005, 54(1): 15~24.
- [14] 肖萍,王世和,王小明.烟气除尘脱硫一体化产物氧化特性研究[J].电力环境保护,2001,17(3):9~10,32.

“第二届全国农业环境科学学术研讨会”征文通知

各有关单位和专家:

由中国农业生态环境保护协会、农业部环境保护科研监测所主办的第二届全国农业环境科学学术研讨会拟于2007年7月下旬在云南省昆明市召开,会议主题为“开创农业环境保护新时代——新理念·新技术·新方法”。大会将对我国近年来农业环境科学各个领域的最新研究成果进行交流,现将有关征文等事项通知如下:

一、论文征集范围

对农业环境保护发展方向的新思考;污染物在农业生态系统中的环境过程与毒理效应及农产品安全调控;污染土壤及水体的修复理论与技术;农业环境污染监控与预警的新技术;农业环境质量指标与评价;温室气体排放规律;废弃物对农业环境的影响及资源化研究;村镇建设环境保护研究等。

二、论文要求

1. 论文应是未公开发表或未在全国性学术会议上交流的学术论文。
2. 论文请用 Word 格式录入,并通过网上投稿,投稿前须严格审查,文责自负。
3. 论文格式请按《农业环境科学学报》征稿简则的要求撰写。
4. 截稿日期:2007年6月20日
5. 投稿邮箱:E-mail: caep@vip.163.com (来稿请务必注明“学术会议论文”)

审阅合格的论文编入《第二届全国农业环境科学研讨会论文集》,入选 CNKI《中国重要会议论文全文数据库》。本着作者自愿,版面费自理的原则,会议论文可刊登在《农业环境科学学报》正刊或增刊上。详情请查询 <http://www.aes.org.cn>

三、联系方式

通讯地址:300191 天津市南开区复康路31号《农业环境科学学报》编辑部

联系人:李无双 潘淑君

电话:022-23674336 022-23006209 13920028209(潘淑君)

传真:022-23612397 E-mail: caep@vip.163.com