

酸性工业气体的细菌脱硫*

郑士民 庄国强 吴志红

(山东大学微生物研究所, 济南 250100)

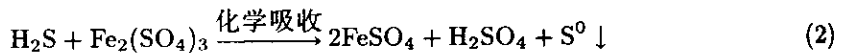
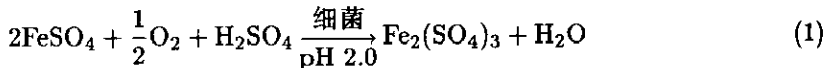
以软性纤维和玻璃钢蜂窝填料作为氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) P3-20 菌株载体, 制备了细菌生物膜反应器。该反应器在启动后连续运转 30 天左右, Fe^{2+} 氧化达到平衡状态, 软性填料反应器的 Fe^{2+} 氧化速率是蜂窝填料反应器的三倍。在通气量为 250 l/h, 稀释率为 $0.165h^{-1}$ 条件下, 以溢流液中 Fe^{2+} 氧化率 $\geq 95\%$ 为标准, 软性填料反应器中 Fe^{2+} 平均氧化速率的最大值为 $1170.87mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ 。利用细菌 9K 氧化液, 通过穿流栅孔板塔对石油催化干气和沼气进行脱硫, 在塔板数仅为三块的条件下, H_2S 的去除率分别为 71.45% 和 46.91%。在化学吸收过程中所形成的硫磺, 易于沉淀分离, 纯度达 95% 以上。将分离液的 pH 值调至 2.0 后, 即可进入生物膜反应器中重新氧化, 循环使用。该法不需高温、高压和催化剂, H_2S 的选择吸收性高, 无废料排放, 整个工艺呈闭路循环。

关键词 氧化亚铁硫杆菌; 细菌脱硫; 铁的氧化

在冶金、石油化工、化学制品生产、煤的低温焦化和天然气开采以及工业沼气等生产过程中常产生并排放含 H_2S 的工业气体或废气。硫化氢是一种毒性气体, 而且在有氧和湿热条件下, 严重腐蚀金属管道、贮气罐、计量仪表以及燃烧设备; 它燃烧后形成的 SO_2 又污染环境。因此, 对含 H_2S 的废气的排放制订了严格的标准^[1]。

目前, 工业气的脱硫主要采用物化法^[2]。某些方法虽然脱硫效果较好, 但要求高温、高压条件, 需要大量催化剂和其它化学药品, 严重腐蚀设备, 产生二次污染等。因此, 开展生物脱硫新技术的研究, 已成为国民经济、环保领域中急待解决的问题。

工业气体的细菌脱硫法是近年来国内外研究的一个新课题。除用脱氮硫杆菌 (*Thiobacillus denitrificans*) 和排硫硫杆菌 (*T. thioparus*) 等细菌直接氧化 H_2S 呈 S^0 外^[3,4], 主要利用氧化亚铁硫杆菌 (*T. ferrooxidans*) 的间接氧化作用, 其脱硫原理如反应式 (1)、(2) 所示^[5]:



本文报道利用氧化亚铁硫杆菌 (*T. ferrooxidans*) 对工业气脱硫的初步结果以及所建立的闭路循环脱硫系统。

本文于 1991 年 10 月 22 日收到。

* 高等学校博士点科技基金资助项目。感谢王祖农教授的指导。

材 料 和 方 法

(一) 供试菌株

氧化亚铁硫杆菌 (*T. ferrooxidans*) P3-20。该菌株从山东招远金矿酸性矿水中分离。

(二) 培养基

9K 无机盐培养基 (简称 9K)^[6]。

(三) 菌膜氧化装置和细菌培养

见图 1。在内径为 9.2cm, 高 100cm 的二个圆形有机玻璃柱内, 分别装入蜂窝直管填料 (孔径、比表面积、总表面积分别为: 19mm、208m²/m³ 和 0.097m²) 和 D4 型软性填料 (单片塑圈直径 80mm, 纤维束长度 120mm, 束间距 60mm, 比表面积 2472m²/m³)。加入 9K 培养基后, 前柱的有效体积为 6.12L, 后者为 5.95L。培养基 (pH2.0) 从高位瓶经柱底部加入, 并从柱底部通入压缩空气; 按一定量接种细菌后,

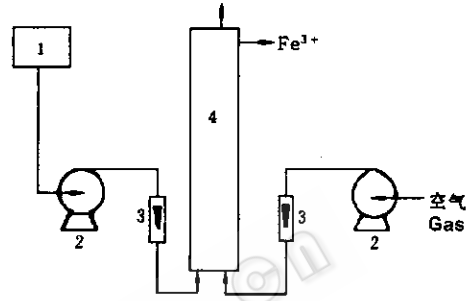


图 1 细菌生物膜氧化装置

Fig. 1 Diagram of the bioreactor

1. 9K 培养基 9K medium; 2. 泵 Pump;
3. 流量计 Flow meter; 4. 生物反应器 Bioreactor

菌膜氧化装置在 28 °C 恒温室中启动并连续进料运转, 细菌 9K 氧化液从溢流口流入收集器。

(四) 脱硫塔和细菌法脱硫工艺流程

工业气体的细菌脱硫是一个有第三相固体 (S^0) 生成的吸收过程。考虑操作方便, 耐污垢性能以及 9K 培养基和气源的物化参数等因数, 设计了穿流栅孔板塔为气体吸收塔, 该塔的结构见图 2。

根据反应式 (1) 和 (2), 细菌脱硫实验按图 3 工艺流程进行。

(五) 含 H₂S 酸性气源

济南炼油厂石油催化裂解干气; 齐河县酒厂工业沼气。

(六) 主要项目测定方法

用重铬酸钾容量法测定铁; 用酸度计测定溶液的 pH 值; 用血球计数板在相差显微镜下测定菌数; 用碘量法测定 H₂S 的浓度; 用能谱仪 (EDA×·9100/60 型) 分析硫磺的纯度。

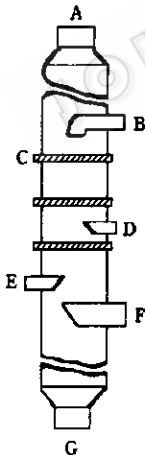


图 2 穿流栅孔板塔结构示意图

Fig. 2 The sieve-plate tower

- A. 出口口 Exit of gas;
B. 进液口 Inlet of liquid;
C. 塔板 Plate of tower;
D. 温度计插口 Socket of thermometer;
E. 压差计口 Socket of Pressure gauge;
F. 进气口 Inlet of gas;
G. 出液口 Exit of liquid

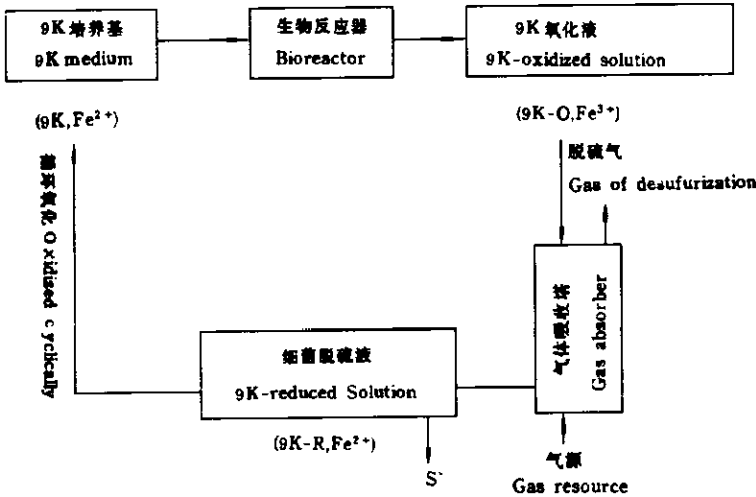


图3 细菌脱硫工艺流程
 Fig. 3 Scheme for bacterial desulfurization process
 9K-O: 9K 氧化液 9 K-oxidized solution;
 9K-R: 9K 还原液 9 K-reduced solution

结 果

(一) 氧化亚铁硫杆菌 P3-20 菌株的菌膜形成与亚铁氧化之间的相关性

在浸有 D4 型软性填料的细菌培养柱中，加入 9K 培养基 (0.38mgFe²⁺/ml)，接种量为 10%，通气量为 1:0.7(v/v)，定时测定 Fe²⁺ 的变化。当出口液 Fe²⁺ 的氧化率 ≥ 95% 时，并依此为标准，用 9K 培养基依次置换四分之三的培养液 (接种量为 25%)，并分批提高 9K 培养基中 Fe²⁺ 的浓度 (梯度为 1.71、3.39、5.32、8.03、10.61、12.15 和 14.99mg/ml)，定时取样，观察菌膜的形成与 Fe²⁺ 氧化间的相关性。

从图 4 可见，在最初的分批培养过程中，当 Fe²⁺ 的平均氧化速率在 0.07mg·ml⁻¹·h⁻¹—0.22mg·ml⁻¹·h⁻¹ 时，培养液中的菌数和 Fe²⁺ 的平均氧化速率增长之间有明显的相关性，表明菌膜尚未达到充分的活性，Fe²⁺ 的氧化是靠培养液中和菌膜上的菌体共同完成的。随着分批培养次数的增加，当 Fe²⁺ 的平均氧化速率达到 0.32mg·mg⁻¹·h⁻¹ 以上时，Fe²⁺ 平均氧化速率和液体中菌数之间已无相关性，Fe²⁺ 的氧化主要由菌膜所控制。取填料束丝，通过扫描电镜和显微镜检查，在束丝上有

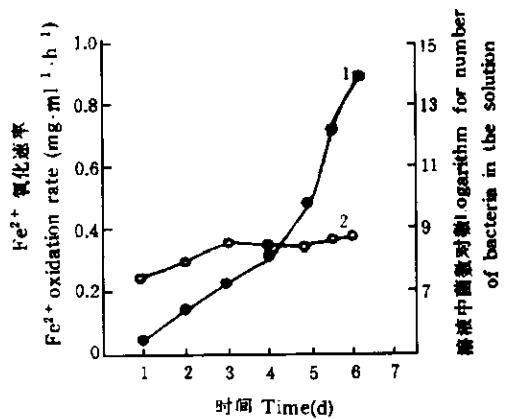


图4 亚铁氧化速率与菌膜的相关性
 Fig. 4 Relativity between Fe²⁺ oxidation rate and bacteria film
 1. Fe²⁺ 氧化速率 Fe²⁺ oxidation rate;
 2. 菌液中菌液对数 Logarithm for number of bacteria in the solution

一薄层淡黄色覆盖物，类似 Goldbatt^[7] 所观察的黄钾铁矾菌膜。

(二) 不同填料的菌膜氧化装置的稳定态运转和亚铁氧化速率的比较

在分批培养之后，为使菌膜氧化装置尽快达到稳定运转（即在一个相对长的时间内， Fe^{2+} 的氧化速率达最高值并相对稳定），在二种不同填料的菌膜氧化装置中加入 9K 培养基进行半连续培养（每次置换总培养液的 50%），十天后转入连续进料运转。以出口液中 Fe^{2+} 氧化率保持在 95% 以上为标准，调节 9K 培养基进料的流速，定时测定 Fe^{2+} 的平均氧化速率。

图 5 表明，以软性填料为细菌载体的菌膜氧化装置，在累积培养达 28 天时即进入稳定态运转，比蜂窝填料菌膜氧化装置提前了 3—4 天；前者的亚铁平均氧化速率高达 $1170.87mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ ，为后者三倍。

(三) 不同稀释率 (D) 对 Fe^{2+} 氧化的影响

在软性填料菌膜氧化装置处在稳定运转期，观察不同稀释率对 Fe^{2+} 氧化的影响，结果见图 6。

当 $D \geq 0.165h^{-1}$ 时， Fe^{2+} 的氧化率 $\leq 95\%$ ，并且随着 D 值的增加而急剧下降，但 Fe^{2+} 的氧化速率却趋于稳定。在 D 值为 $0.165 - 0.370h^{-1}$ 范围内，由于出口液中 Fe^{2+} 浓度增加的比率大于平均氧化速率所增加的比率，因此，欲获得 Fe^{2+} 的最大氧化速率并使 Fe^{2+} 的氧化率 $\geq 95\%$ ，最适稀释率约为 $D=0.165h^{-1}$ ；9K 培养基在培养柱中的滞留时间约为 6 小时左右。

(四) 酸性气体中 H_2S 的脱除率

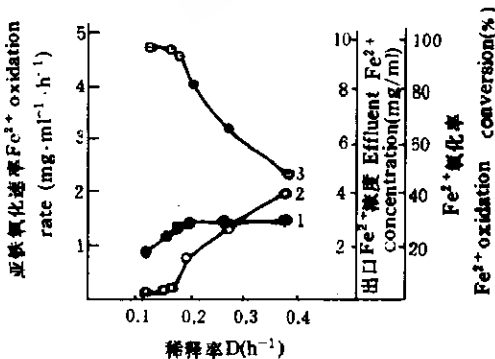


图 6 不同稀释率对 Fe^{2+} 氧化的影响
Fig. 6 Effect of various dilution on Fe^{2+} oxidation rate

1. 亚铁氧化速率 Fe^{2+} oxidation rate;
2. 出口 Fe^{2+} 浓度 Effluent Fe^{2+} concentration;
3. Fe^{2+} 氧化率 Fe^{2+} oxidation conversion

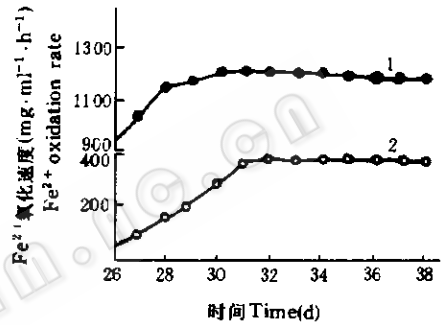


图 5 不同填料的菌膜氧化装置的亚铁氧化速率
Fig. 5 Effect of different fill on Fe^{2+} oxidation rate
1. 软性填料 Polythene fiberfill;
2. 蜂窝填料 Honeycomb fill

含 H_2S 酸性气源自塔底气口入塔，“9K-0”液自塔上部进液口喷入，两相逆流操作，脱硫气自出气口输出，上述液体和气体均由阀门和流量计控制计量。“9K-R”液连同颗粒状硫磺自塔底出液口收集。当塔的操作处于定态时，记录塔温和塔板间压力降，并从进出气口取样分析 H_2S 的浓度，从出液口取样，经固液分离，分析硫磺的纯度和“9K-R”液中的 Fe^{2+} 浓度。

1. H_2S 的脱除率：表 1 结果表明，在塔板数仅为三块的上述操作条件下，沼气和炼厂催化干气中 H_2S 的平均脱除率分别为 71.45% 和 46.91%，说明塔板效率较高；同时看出，当 Fe^{3+} 含量足够时，“9K-0”液的流量对 H_2S 的去除率并无明显影响。

2. 水溶液吸收 H_2S 的理论(亨利定律)最大值与“9K-0”液吸收 H_2S 的比较:表2表明,由于“9K-0”液为酸性水溶液,实际上 H_2S 的溶解度还要比理论值更低,再考虑到塔的持液量,气液两相间的接触时间还将更短。认为该吸收过程为典型的快速化学反应,符合反应式(2)。

表1 两种气体的细菌法脱硫率

Table 1 Bacterial desulfurization rate of two gases

气源 Sources of gas	“9K-0”液流量 Flow rate of “9K-0” solution (l/h)	气体流量 Flow rate of gas (m^3/h)	进口气 H_2S 含量 of inlet (mg/m^3)	出口气 H_2S 含量 of exit (mg/m^3)	H_2S 去除率 Removal of H_2S (%)
工业沼气 Industry biogas	2.5	2.7	2096.53	596.98	71.53
	2.0	2.7	2096.53	599.82	71.39
	1.5	2.7	1770.55	496.12	72.98
Industry biogas	2.5	2.5	1523.63	427.71	71.93
	2.0	2.5	1770.55	537.71	69.63
	1.5	2.5	1672.52	481.10	71.24
炼油厂催化干气 Refinery sour gas	12	2.3	11371.09	5890.50	48.19
化干气 Refinery sour gas	10	2.3	9779.48	5149.30	47.45
Refinery sour gas	8	2.3	8194.00	4498.20	45.10

注:塔温 Temperature 22 °C; 持液量 Hold-up 125ml; 压力降 Pressure drop 10mmHg 柱

表2 按亨利定律计算的水溶液吸收 H_2S 的最大量与“9K-0”液吸收量的比较Table 2 The comparison between the amount of H_2S absorbed with “9K-0” solution and the maximum value of H_2S absorbed with water by Henry's law

气源 Sources of gas	“9K-0”液流量 Flow rate of “9K-0” solution (l/h)	进口气流量 Flow rate of inlet gas (m^3/h)	最大吸收量 (亨利定律 mg/h) Maximum value absorption by Henry's law	实际吸收量 of absorption (mg/h)	气液接触时间 Contact time between gas and solution (s')
工业沼气 Industry biogas	2.0	2.7	11.67	4041.12	0.45
炼油厂催化干气 Refinery sour gas	10.0	2.3	272.75	10695.41	0.53

(五) 脱硫液的细菌再氧化

“9K-0”液吸收 H_2S 后形成还原态的脱硫液(“9K-R”液; Fe^{2+}), pH 值从 2.0 降至 1.5。分离出硫磺后的脱硫液,用 $CaCO_3$ 调节 pH 至 2.0,重新进入稳态运转的软性填料菌膜氧化装置中再生,测定 Fe^{2+} 的氧化率。表3结果说明,“9K-0”液吸收 H_2S 后,由于 pH 值的下降,从而影响菌膜对 Fe^{2+} 的氧化活性。当 pH 值调节至 2.0 时,可使 Fe^{2+} 的氧化率提高到正常水平,保证细菌脱硫工艺呈闭路循环。

表3 还原态脱硫液在菌膜氧化装置中的再氧化

Table 3 “9K-R” reoxidation in the bioreactor

培养基 Medium	初始 pH 值 Initial pH	进口液 Fe^{2+} Fe^{2+} in (mg/ml)	出口液 Fe^{2+} Fe^{2+} out (mg/ml)	Fe^{2+} 氧化率 Fe^{2+} oxidation conversion (%)
“9K-R”液 “9K-R” solution	1.5	8.03	1.78	77.8
“9K-R”液 “9K-R” solution	2.0	8.03	0.32	96.0
9K 液 9K medium	2.0	8.23	0.29	96.4

讨 论

近年来,国内外利用氧化亚铁硫杆菌菌膜氧化装置加速亚铁氧化的方法,在生物湿法冶金应用中已获得新进展^[2,8,9]。细菌脱硫和生物湿法冶金一样,工艺中均要求能将大量硫酸亚铁连续、快速地氧化为硫酸铁溶液。用软性填料所制备的菌膜亚铁氧化装置,由于单位体积菌膜的表面积大,从而有较高的亚铁氧化速率。但是,在长期的运转过程中,由于富含菌的黄钾铁矾在软性填料表面上的沉积速度超过脱落速度,造成了填料的结块,这一问题有待解决。

细菌脱硫过程中所副产的硫磺,易于分离回收,纯度在95%以上。pH值是影响细菌代时和亚铁氧化率的重要因素^[10],这是由于酸性气脱硫反应中有硫酸生成,使脱硫的pH值下降至1.5。因此,在脱硫液重新氧化之前,必须将pH值调节至2.0,并定期补充少量的亚铁盐,以保证菌膜的较高活性。

由于工业气的组分不同,硫化氢的浓度有高有低,应用细菌法对特定工业气脱硫时,必须对吸收传质系数进行实地测定,并对脱硫塔的类型和结构进行选择,方能获得较高的脱硫率。

参 考 文 献

- [1] 郑士民等:环境保护, 156(10)-14, 1990。
- [2] 中国科技情报研究所编:国外气体脱硫新技术(续集)第1-21页,科学技术文献出版社,重庆,1978年。
- [3] Omori, T. et al.: Twelfth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, at Gatlinburg, Tennessee, 1990.
- [4] Sublette, K. L. et al.: *Biotechnol. Bioeng.*, 29(2):249-250, 1987.
- [5] Satoh, H. et al.: *Hydro. Process*, 67(s): 76D-76E, 1986.
- [6] Silverman, A. et al.: *J. Bact.*, 177:642, 1959.
- [7] Goldbatt, E. L.: GB Patent, No. 1542600, 1977.
- [8] 钟慧芳等:微生物学通报, 10(1):15-17, 1983.
- [9] Goldbatt, E. L.: *Metals and Mineral Processing*, 1: 6-15, 1977.
- [10] Kang, S. et al.: *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 28/29, 907-915, 1991.

STUDIES ON BACTERIAL DESULFURIZATION OF THE H₂S-CONTAINING INDUSTRIAL GASES

Zheng Shimin Zhuang Guoqiang Wu Zhihong

(*Institute of Microbiology, Shandong University, Jinan 250100*)

A bioreactor was developed which contained soft fiber structure materials on which the *Thiobacillus ferrooxidans* P3-20 was coated. With this reactor, ferrous sulphate solution (Fe²⁺) could be oxidized continuously to ferric sulphate solution (Fe³⁺). In the steady state of the bioreactor operation, a maximum Fe²⁺ oxidation rate of 1170.87 mg·L⁻¹·h⁻¹ was attained with the optimum aeration of 1:0.7(v/v) and the optimum dilution of 0.165 h⁻¹. The ferric sulphate solution absorbed H₂S which was then oxidized to elemental sulfur in the sieve-plate column. Sulfur purity up to 95% was obtained. A H₂S removal of 71.45% and 46.91% could be achieved with only three plate in the feed biogas treatment and the refinery's sour feed gas, respectively. The process does not require catalysts and special chemicals for oxidation. Furthermore the process operates at normal temperature and atmospheric pressure and hence eliminates the need for heat and pressurization power.

Key words *Thiobacillus ferrooxidans*; Bacterial desulfurization; Ferrous oxidation