

生物还原 化学沉淀去除烟气 SO_2 中 Na_2SO_3 和硫化物的研究

程 为 辛宝平* 霍祥明 李玉平

(北京理工大学化工与环境学院环境工程系, 北京, 100081)

摘 要 利用硫酸盐还原菌 (SRB) 和金属离子沉淀剂对烟气 SO_2 进行生物还原-化学沉淀去除, 考察了碳源类型、乙酸 (碳源) 浓度、沉淀剂投加量和反应时间对 SO_3^{2-} 去除的影响, 研究表明, 沉淀剂的加入导致 SRB 转化产生的 S^{2-} 能很快生成硫化物沉淀, 其它副反应被抑制. 乙酸 C 原子 / SO_3^{2-} 的浓度比为 1 时, SO_3^{2-} 去除最大. 随着沉淀剂投加量的增加, SO_3^{2-} 去除率增大. ZnCl_2 生化反应培养 14d 后, SO_3^{2-} 去除趋于完全. FeCl_2 生化反应培养 7d 后, SO_3^{2-} 去除趋于完全.

关键词 二氧化硫, 生物还原, 硫酸盐还原菌, 化学沉淀.

燃煤烟气中 SO_2 的处理主要有三种途径, 即燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和烟气脱硫, 其中烟气脱硫 (FGD) 被认为是最行之有效的方法. 近年来, 生物脱硫技术受到广泛关注, 包括利用微生物在厌氧条件下将 SO_2 还原成硫化氢, 烟气生物脱硫回收单质硫颗粒, 氧化亚铁硫杆菌脱除烟气二氧化硫等^[1-3].

本文探讨了用 NaOH 碱液吸收 SO_2 气体生成 Na_2SO_3 , Na_2SO_3 经硫酸盐还原菌 (SRB) 厌氧生物还原转化形成 S^{2-} , S^{2-} 与 FeCl_2 或 ZnCl_2 发生化学沉淀, 同时完成烟气脱硫和 FeS 或 ZnS 生成的资源化处理的可行性.

1 材料与方 法

1.1 试验材料及培养基

北京市高碑店污水处理厂消化池厌氧污泥作为接种污泥以富集培养 SRB.

SRB 富集培养基: 葡萄糖, 1.0g, 乳酸 (85%—90%), 5mL NH_4Cl 1.0g KH_2PO_4 , 0.5g Na_2SO_4 , 4.5g MgSO_4 , 2.0g FeSO_4 , 0.5g NaCl 1g 无水 CaCl_2 , 0.06g 去离子水, 1000mL pH 7.0 \pm 0.1 (SRB 生长最适合的 pH 值)^[6]. SO_4^{2-} 由 Na_2SO_4 , MgSO_4 和 FeSO_4 提供; SRB 活性和 S^{2-} 的产生通过 Fe^{2+} 和 S^{2-} 生成的黑色沉淀 FeS 指示.

模拟 SO_2 碱液吸收培养基: 乙酸, 0.05mol (C 计 0.1mol 质量计 3g); Na_2SO_3 , 0.1mol (12.6g); ZnCl_2 , 0.1mol (13.6g) 或 FeCl_2 , 0.1mol (19.8g); NH_4Cl 1g KH_2PO_4 , 0.5g NaCl 1g 无水 CaCl_2 , 0.1g 去离子水, 1000mL pH 7.0 \pm 0.1. 根据实验目的培养基组分或浓度有相应变化. Na_2SO_3 母液通过 NaOH 碱液吸收实验室模拟 SO_2 烟气制备而成.

1.2 SRB 厌氧生物脱硫实验

取 5g 接种污泥移入装满 SRB 富集培养液的 500mL 附有密封气球的锥形瓶中, 置于 35°C 恒温箱静置培养. 每天手摇三次, 每 10d 用注射器取出 150mL 上层液接入新鲜培养液中. 随着转接次数增加, SRB 得以不断富集, FeS 生成加快. 经 40d 富集培养 (4 次转接), 当培养液中 Fe^{2+} 被全部沉淀 (加入 Na_2S 无沉淀生成) 且其浊度不再增加后, 取上层液为生物还原脱硫反应的 SRB 接种菌悬液.

将 SRB 菌悬液按 5% (V/V) 接入附有密封气球和泡沫塑料载体的 500mL 具塞锥形瓶中, 并迅速加入模拟 SO_2 碱液吸收培养基至满瓶, 35°C 静置培养. 每天手摇三次, 定期取样对 S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 离子进行定性或定量分析.

2004 年 12 月 10 日收稿.

* 通讯联系人: xinbaoping@bit.edu.cn 010-68912672

1.3 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的定性检测及 SO_3^{2-} 的定量测定

在 SRB 厌氧生物脱硫体系中, 可能存在 S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 等不同价态的硫元素. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 Ag^+ 的特殊显色反应鉴定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的存在; S^{2-} 与亚硝基铁氰化钠的特殊显色反应定性检测 S^{2-} 的存在; 检测不到 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 存在的反应体系中, 用碘量法直接测定 SO_3^{2-} 残留浓度^[5].

2 结果与讨论

2.1 不同碳源中金属离子沉淀剂的加入对厌氧生化反应的影响

5种碳源的 C 原子浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$ (质量浓度分别为草酸 $6.3\text{g}\cdot\Gamma^{-1}$, 乳酸 $3.0\text{g}\cdot\Gamma^{-1}$, 葡萄糖 $3.3\text{g}\cdot\Gamma^{-1}$, 乙醇 $2.3\text{g}\cdot\Gamma^{-1}$ 和乙酸 $3.0\text{g}\cdot\Gamma^{-1}$), 不加或加入 $0.1\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$ 的 ZnCl_2 或 FeCl_2 , 培养 7d 后定性或定量测定 S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 残留浓度, 结果见表 1. 在不含 Zn^{2+} 或 Fe^{2+} 的培养液中, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 大量生成, SO_3^{2-} 表现出较高的表观去除, 但实际 SRB 还原去除的 SO_3^{2-} 量只有表观去除量的 1/3. 在此体系中, SRB 还原 SO_3^{2-} 产生 S^{2-} , 导致 SO_3^{2-} 一次消耗; S^{2-} 与 SO_3^{2-} 发生氧化还原反应生成单质硫, 导致 SO_3^{2-} 二次消耗; 单质硫与 SO_3^{2-} 反应生成 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 导致 SO_3^{2-} 三次消耗. 但由于中间反应速度很快, 未能检测出单质硫和 S^{2-} 的存在; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在厌氧环境中相当稳定, 故大量积累.

在含 Zn^{2+} 或 Fe^{2+} 培养液中检测不到 S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的存在, 因为 SRB 生化还原 SO_3^{2-} 产生的 S^{2-} 很快与 Zn^{2+} 或 Fe^{2+} 反应生成 ZnS 白色沉淀 [$k_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$] 或 FeS 黑色沉淀 [$k_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 6.3 \times 10^{-18}$], 抑制了其他副反应的发生并阻止了 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的积累. 因此, 在含 Zn^{2+} 或 Fe^{2+} 体系中, SO_3^{2-} 的表观去除完全是由于 SRB 的生物还原作用, 生成的 S^{2-} 随即转化为 ZnS 或 FeS 沉淀. 研究还发现, 在 5 种碳源中 (尤其是乳酸和乙酸), 含 Fe^{2+} 体系具有比含 Zn^{2+} 体系更高的 SO_3^{2-} 去除, 这可能是由于 Fe^{2+} 促进了 SRB 的代谢活性^[4]. 故单从 SO_3^{2-} 的去除效果来看, FeCl_2 优于 ZnCl_2 ; 但从无机硫化物的制取来看, 由于 ZnS 价格远高于 FeS , SRB 还原- ZnCl_2 沉淀脱硫具有更大的经济效益. 另一方面, 虽然 5 种碳源都能满足 SRB 还原反应的需要, 导致一定的 SO_3^{2-} 去除; 但无论含 Zn^{2+} 或含 Fe^{2+} 体系, 乳酸和乙酸都表现出最好的去除效果. 这与 SRB 利用不同脂肪酸作为碳源的生物反应活性有关. 考虑到 ZnS 或 FeS 制备的经济性, 后续试验选择廉价的乙酸作为 SRB 还原反应碳源.

表 1 不同碳源中金属离子沉淀剂的加入对厌氧生化反应的影响

Table 1 The effect of metal precipitant in different carbon sources on reaction products

	碳源类型	草酸	乳酸	葡萄糖	乙醇	乙酸
不含 Zn^{2+} 和 Fe^{2+}	生成 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度 / $\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$	0.0406	0.0480	0.0405	0.0403	0.0472
	残留 SO_3^{2-} 浓度 / $\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$	0.0187	0.0040	0.0190	0.0193	0.0055
	SO_3^{2-} 表观去除率 /%	81.3	96.0	81.0	80.7	94.5
	SRB 对 SO_3^{2-} 还原率 /%	27.1	32.0	27.0	26.9	31.5
含 Zn^{2+} 不含 Fe^{2+}	生成 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度 / $\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	残留 SO_3^{2-} 浓度 / $\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$	0.0499	0.0371	0.0502	0.0510	0.0356
	SRB 对 SO_3^{2-} 还原率 /%	50.1	62.9	49.8	49.0	64.4
含 Fe^{2+} 不含 Zn^{2+}	生成 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度 / $\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	残留 SO_3^{2-} 浓度 / $\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$	0.0483	0.0328	0.0487	0.0494	0.0234
	SRB 对 SO_3^{2-} 还原率 /%	51.7	67.2	51.3	50.6	76.6

2.2 乙酸浓度对 SO_3^{2-} 去除和硫化物产生的影响

乙酸浓度分别为 $1.5\text{g}\cdot\Gamma^{-1}$, $3.0\text{g}\cdot\Gamma^{-1}$, $4.5\text{g}\cdot\Gamma^{-1}$ 和 $6.0\text{g}\cdot\Gamma^{-1}$ (C 原子浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$, $0.10\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$, $0.15\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$, $0.20\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$), ZnCl_2 或 FeCl_2 $0.1\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$, Na_2SO_3 $0.1\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$, 7d 后测定 SO_3^{2-} 残留浓度, 结果见表 2.

表 2 碳源 C 原子 /SO₃²⁻ 去除和硫化物产生的影响Table 2 The effect of acetic acid concentration on SO₃²⁻ removal and sulfide production

乙酸 C 原子 /SO ₃ ²⁻ 的浓度比		1: 2	1: 1	3: 2	2: 1
含 Zn ²⁺ 不含 Fe ²⁺	残留 SO ₃ ²⁻ 浓度 /mol·L ⁻¹	0.0698	0.0356	0.0465	0.0513
	SO ₃ ²⁻ 去除率 /%	30.2	64.4	53.5	48.7
含 Fe ²⁺ 不含 Zn ²⁺	残留 SO ₃ ²⁻ 浓度 /mol·L ⁻¹	0.0390	0.0234	0.0366	0.0397
	SO ₃ ²⁻ 去除率 /%	61.0	76.6	63.4	60.3

由表 2 可知, 碳源 C 原子 /SO₃²⁻ 的浓度比为 1 时, 无论含 Zn²⁺ 或含 Fe²⁺ 体系都表现出最高的 SO₃²⁻ 去除, 而碳源浓度增加或减少都会导致 SO₃²⁻ 去除下降. 崔高峰等报道 SRB 还原硫酸盐废水理论上要求 COD/SO₄²⁻ = 0.67^[8], 即碳源需高于某一特定浓度才能完全还原 SO₄²⁻. 研究显示, 在以乙酸为碳源含 ZnCl₂ 或 FeCl₂ 体系中, SRB 还原 SO₃²⁻ 的最佳 C 原子 /SO₃²⁻ 的浓度比为 1. 低于此值, SRB 碳源不足, 导致 SO₃²⁻ 还原减弱. 高于此值, 碳源供应充分, 产甲烷菌优势生长^[6], SRB 活性减弱同样导致 SO₃²⁻ 还原减弱. 同时由于 SRB 厌氧生物作用缓慢, 还原反应周期较长, 7d 反应时间 SO₃²⁻ 未能完全还原, 因此, SO₃²⁻ 去除率相对较低, 在最佳 C 原子 /SO₃²⁻ 的浓度比下含 Zn²⁺ 和含 Fe²⁺ 体系 SO₃²⁻ 的去除率分别为 64.4% 和 76.6%.

2.3 沉淀剂投加量对 SO₃²⁻ 去除和硫化物产生的影响

改变培养液沉淀剂 (ZnCl₂ 或 FeCl₂) 的浓度分别为 0.05mol·L⁻¹, 0.10mol·L⁻¹, 0.20mol·L⁻¹ 和 0.40mol·L⁻¹ (乙酸 C 原子计 0.1mol·L⁻¹, Na₂SO₃ 浓度 0.1mol·L⁻¹), 7d 后测定 SO₃²⁻ 残留浓度 (见表 3). 随着沉淀剂 ZnCl₂ 或 FeCl₂ 投加量的增多, SO₃²⁻ 去除率提高, 硫化物沉淀的生成量增大. 在含 Fe²⁺ 体系中, Fe²⁺ 浓度增加不仅加快了化学沉淀反应的进行, 而且刺激了 SRB 的代谢活性^[6], 进而促进了 SRB 对 SO₃²⁻ 的转化速率. 值得指出的是, 虽然有学者报道 600mg·L⁻¹ 的 Zn²⁺ 对 SRB 活性产生毒害^[7], 但本文研究显示, 即使 ZnCl₂ 浓度高达 54.4g·L⁻¹ (0.40mol·L⁻¹), SRB 仍表现出很强的还原活性, 导致 SO₃²⁻ 100% 的去除, 说明本反应体系中, ZnCl₂ 对 SRB 活性未产生明显抑制, 这对于 SO₃²⁻ 去除和 ZnS 的制取极为有利, 其中的机理有待进一步研究.

表 3 沉淀剂投加量对 SO₃²⁻ 去除和硫化物产生的影响Table 3 The effect of acetic acid concentration on SO₃²⁻ removal and sulfide production

沉淀剂		沉淀剂 SO ₃ ²⁻ 物质的量浓度比	1: 2	1: 1	2: 1	4: 1
ZnCl ₂	残留 SO ₃ ²⁻ 浓度 /mol·L ⁻¹		0.0576	0.0356	0.0178	0
	SO ₃ ²⁻ 去除率 /%		42.4	64.4	82.2	100
FeCl ₂	残留 SO ₃ ²⁻ 浓度 /mol·L ⁻¹		0.0350	0.0234	0.0034	0
	SO ₃ ²⁻ 去除率 /%		65.0	76.6	96.6	100

2.4 生化反应时间对 SO₃²⁻ 去除和硫化物产生的影响

在生化反应培养液乙酸 C 原子浓度、Na₂SO₃ 浓度和沉淀剂量均为 0.1mol·L⁻¹ 的条件下, 不同生化反应时间取样并测定 SO₃²⁻ 残留, 结果列于表 4.

表 4 生化反应时间对 SO₃²⁻ 去除和硫化物产生的影响Table 4 The effect of reaction time on SO₃²⁻ removal and sulfide generation

沉淀剂		生化反应时间 /d	7	14	20
ZnCl ₂	残留 SO ₃ ²⁻ 浓度 /mol·L ⁻¹		0.0356	0.0237	0.0199
	SO ₃ ²⁻ 去除率 /%		64.4	76.3	80.1
FeCl ₂	残留 SO ₃ ²⁻ 浓度 /mol·L ⁻¹		0.0234	0.0219	0.0184
	SO ₃ ²⁻ 去除率 /%		76.6	78.1	81.6

随着生化反应时间的增加, SO_3^{2-} 去除率不断提高. 沉淀剂为 ZnCl_2 时, 生化培养 14d 后 SO_3^{2-} 的去除率较之 7d 的 64.4% 增加到 76.3%, 随后 SO_3^{2-} 去除减缓, 表明生化反应逐渐趋于完全. 沉淀剂为 FeCl_2 时, 生化培养 7d 后 SO_3^{2-} 的去除率达 76.6%, 随后去除减缓, 生化反应趋于完全. 研究表明, 虽然含 Fe^{2+} 体系和含 Zn^{2+} 体系具有几乎相当的最终 SO_3^{2-} 去除效果, 但 FeCl_2 表现出更快的去除速率, 显示了 Fe^{2+} 对 SRB 活性的促进作用. 因此, 7d 的生化培养对 SO_3^{2-} 微生物转化和 FeS 制取是适宜的; 而 14d 的生化培养对于 ZnS 制取是适宜的.

3 结论

(1) SRB 生物还原-化学沉淀能有效去除碱液吸收 SO_2 产生的 SO_3^{2-} , 并生成 ZnS 和 FeS

(2) 在乙酸 C 原子浓度、 Na_2SO_3 浓度和沉淀剂量均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的适宜条件下, 含 Fe^{2+} 体系和含 Zn^{2+} 体系都表现出超过 80% 的 SO_3^{2-} 去除效率, 但 FeCl_2 显示出更高的去除速率, 其 7d 的 SO_3^{2-} 去除率达 76.6%, 而 ZnCl_2 14d 的去除率为 76.3%.

参 考 文 献

- [1] 吴根, 陈旭东, 夏涛, 微生物脱硫技术的现状及发展前景. 环境保护, 2001, (1): 21—22
- [2] 刘鸿元, TH DPAQ 生物脱硫技术. 中氮肥, 2002 (5): 53—57
- [3] 王小燕, 张永奎, 梁斌, 微生物脱硫工艺条件的研究. 环境科学, 2003, 24 (5): 44—48
- [4] 张小里, 刘海洪, 陈开勋等, 硫酸盐还原菌生长规律的研究. 西北大学学报 (自然科学版), 1999, 29 (5): 398—402
- [5] 武汉大学化学系无机化学教研室编, 无机化学实验. 武汉: 武汉大学出版社, 1997
- [6] 崔高峰, 柯建明, 王凯军, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 值对硫酸盐还原率的影响. 环境科学, 2000, 21 (4): 106—109
- [7] 杨柳燕, 肖琳, 环境微生物技术. 北京: 科学出版社, 2004, 311.

REMOVAL OF SO_2 BY COMBINED PROCESSES OF MICROBIAL DEOXIDIZATION AND CHEMICAL PRECIPITATION

CHENG Wei XIN Baoping HUO Xiangming LI Yuping

(Department of Environmental Engineering School of Chemical Engineering and Environment
Beijing Institute of Technology Beijing 100081)

ABSTRACT

In this paper removal of SO_2 and production of sulfide by combined processes of microbial deoxidization and chemical precipitation were proposed. The effects of carbon-source type, acetic-acid concentration, precipitant dosage and reaction time on SO_3^{2-} removal were investigated. The results showed that presence of precipitant causes quick generation of sulfide precipitate due to chemical precipitation between metal ion and S^{2-} from SO_3^{2-} reduction by SRB, inhibiting the other reaction of S^{2-} . It is optimum for the SO_3^{2-} removal that molecular concentration rate between acetic-acid C and SO_3^{2-} equal to one. SO_3^{2-} removal increases with the increase in precipitant dosage. The reaction for SO_3^{2-} removal approaches to finish after 14 day incubation when the precipitant was ZnCl_2 . The reaction for SO_3^{2-} removal approaches to finish after 7 day incubation when the precipitant was FeCl_2 .

Keywords SO_2 , microbial deoxidization, sulfate reducing bacteria (SRB), chemical precipitation.