

生物法脱除烟气中 SO₂ 工艺的研究

刘鑫鑫, 胡永红*

(南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 210000)

摘要:在生物脱硫模拟装置上进行 SO₂ 脱除实验, 结果显示温度对系统脱硫效率影响明显, 30℃ 左右出现最大值; 随着进气浓度的增大即进气负荷的增大, 生物脱硫系统的脱除负荷逐渐增大, 脱硫效率不断下降; 随着气液比的增大, 吸收效率下降, 最佳气液比为 30:1; 脱硫效率和硫酸盐产率都随着曝气量的增大而增大, 硫产率随曝气量的增加先增大后减小; 控制氧化还原电位(ORP)值可以有效地提高单质硫产率, ORP 控制在-300~-200 mV 之间时单质硫生成率在 91.5% 以上。

关键词:生物脱硫; 工艺优化; 脱硫效率; 产物选择性

中图分类号:TQ016

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0246-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.054

Research on process to remove SO₂ from flue gas by biological method

LIU Xin-xin, HU Yong-hong*

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China)

Abstract: SO₂ removal experiment is conducted on a biological desulfurization simulation device. The results show that temperature has a significant effect on the system's desulfurization efficiency, with a maximum efficiency appearing at around 30°C. As the concentration of inlet gas increases, the desulfurization load of the biological desulfurization system increases gradually, and the desulfurization efficiency is decreasing continuously. As the ratio of gas-liquid increases, the absorption efficiency drops, and the optimal gas-liquid ratio is 30:1. Desulfurization efficiency and sulfate yield both increase with the increasing aeration, and sulfur yield increases first and decreases then with the increase of aeration. Controlling ORP value can improve effectively the yield of elemental sulfur. The generation rate of elemental sulfur can exceed 91.5% when ORP is controlled between -300 mV and -200 mV.

Key words: biological desulfurization; process optimization; desulfurization efficiency; product selectivity

煤化工行业是我国重要的基础工业之一, 煤炭占我国能源消费的比例常年维持在 60% 以上, 这带来较为突出的问题是煤炭利用过程中释放大量含 SO₂ 的烟气^[1-3], 加剧了空气污染状况, 造成了一系列环境问题, 如雾霾、酸雨等。环保相关法律法规日益严格, 要求相关产业进行清洁化生产, 先进的脱硫技术成为其中十分重要的一环。生物脱硫技术(BDS)因其高效清洁、简单易操作, 具有突出的研究价值和广阔的应用前景^[4-5]。

生物脱硫的发展可追溯到 20 世纪 50 年代, 随着工业大发展, 湿法冶金行业产生大量酸性废水, 研究人员通过对酸性废水的治理研究, 首次发现了可催化转化含硫化合物的微生物^[6-7]。直到 20 世纪 70 年代, 生物脱硫才渐渐与冶金行业脱离, 被应用到更广泛的污染治理中^[8]。但生物脱硫工业化面临诸多挑战, 如菌株耐受性差、适用范围窄^[9]。本文主要采用硫酸盐还原菌-脱氮硫杆菌联合作用

机制完成对 SO₂ 的转化脱除^[10], 在生物脱硫模拟装置上进行试运行操作, 完成 SO₂ 脱除实验小试, 评估工艺的可行性、稳定性; 并对实验温度、初始气体浓度、曝气量、液气比等关键工艺参数进行优化探索。

1 实验部分

1.1 试剂与装置

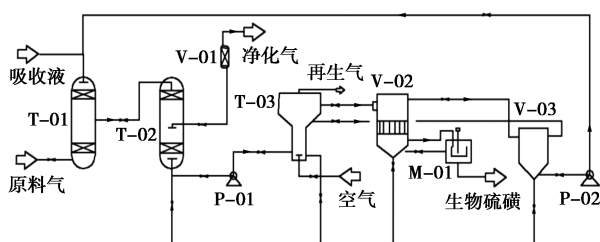
高纯 CO₂(99.999%)、高纯 N₂(99.999%)、SO₂(99.99%), 南京特种气体厂; 乙醇(99%)、Na₂CO₃(分析纯)、碘(99.80%)、丝光沸石(10/20/50 目), 上海源叶生物科技有限公司; 淀粉(分析纯), 南京草本源生物科技有限公司; EDTA-Na₂(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; BaCl₂(分析纯), 西陇科学股份有限公司。

生物脱硫模拟装置: 设计指标为低浓度(0.1%, 体积分数)SO₂ 处理装置, 最大处理量为 1 Nm³/h 左

收稿日期:2020-05-09; 修回日期:2020-08-02

作者简介:刘鑫鑫(1994-), 男, 硕士, 研究方向为生物法烟气脱硫, lxdlut@163.com; 胡永红(1968-), 女, 博士, 教授, 研究方向为微生物发酵、生物化工, 通讯联系人, hyh@njtech.edu.cn。

右。装置可分为厌氧吸收塔(完成SO₂的吸收与厌氧转化);好氧反应塔(完成H₂S氧化反应,生成单质硫);再生塔(初步分离单质硫,完成吸收液的再生);产物处理系统(完成单质硫的沉降回收)。相关检测及控制设备包括磁翻板液位计、压力传感器、压差传感器、温度传感器、压力表、气体检测仪、氧化还原电位(ORP)仪、电导率仪、pH仪、控制柜自控系统及PLC;安全设备包括气体报警器、可燃气体报警器、开关安全阀。流程如图1所示。



T-01—厌氧吸收塔;T-02—生物滴滤塔;V-01—净化分离器;
P-01—富液泵;T-03—再生塔;V-02—沉降槽;M-01—离心机;
V-03—废液槽;P-02—贫液泵

图1 生物脱硫流程示意图

1.2 实验温度的优化

保持进气流量1 000 L/h、SO₂浓度0.1%、循环液流量30 L/h不变,设置温度15、20、25、30、35、40、45℃,以SO₂的脱除负荷 M 为判断依据,探究生物脱硫工艺的最佳操作温度。

1.3 进气负荷的优化

使SO₂浓度分别为500、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000 mg/m³,控制气体流量1 000 L/h和循环液流量30 L/h不变,实验温度30℃,分别以脱硫效率 η 和SO₂的脱除负荷 M 为判断依据,探究进料气浓度即进气负荷对生物脱硫效果的影响。

1.4 气液比对生物脱硫效果的影响

保持进气流量1 000 L/h、SO₂浓度0.1%不变,调整气液比分别为10、15、20、25、30、40、50,即控制循环液体流量为100、66.7、50、40、33.3、25、20 L/h,以脱硫效率 η 和SO₂的脱除负荷 M 为判断依据,探究气液比对生物脱硫效果的影响。

1.5 产物的选择性研究

保持进气流量1 000 L/h、SO₂浓度0.1%、循环液流量30 L/h不变,实验温度30℃,探究好氧吸收塔的曝气量对单质硫产率的影响,调整空气输入量120、140、160、180、200、220 L/h,ORP随之变化,检测系统单质硫产率、硫酸盐产率及SO₂脱除率。

2 结果与讨论

2.1 生物脱硫系统的温度适应性

通过调控系统温度,确定脱硫系统的温度适应区间,实验结果如图2所示。由图可以看出,随着温度的升高,SO₂脱除负荷先升高后降低。当温度为15~30℃时,SO₂脱除负荷由0.023 kg/(m³·h)上升到0.062 kg/(m³·h),25~30℃时脱硫菌种对SO₂的脱除负荷维持在较高水平,30℃左右出现最大值。因为脱硫菌种生长的适宜环境温度为25~30℃,在该环境中脱硫菌种以较快速率、较高浓度迅速大量繁殖,菌种生长活性高,硫代谢能力强^[11-12]。而当温度过高(>35℃)时,细菌会出现大量死亡,脱硫效率急剧下降,脱硫菌种的生长受到限制,循环液中富集大量亚硫酸根/硫酸根离子,影响碱液的再生,从而降低了SO₂的吸收率^[13]。

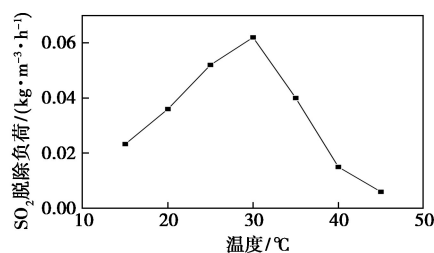
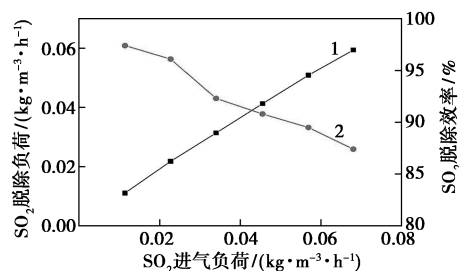


图2 温度对生物脱硫系统脱硫性能的影响

2.2 进气负荷对生物脱硫效率的影响

在进气流量不变的情况下,改变进气浓度会改变进气负荷,考察在不同进气浓度条件下生物脱硫系统的脱硫效率,结果如图3所示。由图可知,随着进气负荷的增大,生物脱硫系统的脱除负荷逐渐增大,且呈线性关系;而总体的脱硫效率不断下降,由低浓度条件下的97.5%下降到高浓度时的87.3%。进气负荷的不断增大,要求更高的生物催化活性和速率^[14],当超过一定限度时,部分含硫化合物不能



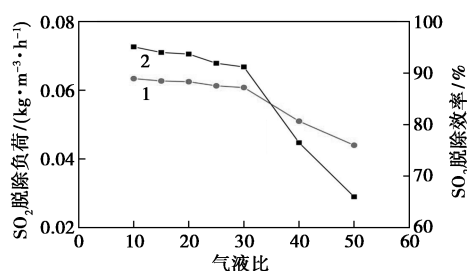
1—SO₂的脱除负荷 M ;2—SO₂脱除效率 η

图3 SO₂进气负荷对生物脱硫系统脱硫性能的影响

被及时代谢消耗,逐渐累积,使得系统的脱硫效率逐渐下降^[15]。

2.3 气液比对生物脱硫系统脱硫性能的影响

当进气流量不变时($G=1\ 000\ \text{L/h}$),调控循环液量,改变气液比,实验结果如图 4 所示。由图可知,随着气液比的增大,单位体积循环液需要洗涤吸收的气体逐渐增大,吸收效率下降,出口气 SO_2 浓度升高,系统的脱硫效率下降^[16],从 95% 左右下降到 66%,脱硫性能变化较大;脱硫负荷从 $0.063\ \text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 下降到 $0.045\ \text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,下降幅度达到 28.6%。另外从图中还可以明显看出,气液比 30 是性能变化趋势的拐点,当气液比小于 30,即循环液流量大于 $33.3\ \text{L/h}$ 时,脱硫性能随气液比增大而下降的趋势平缓;当气液比大于 30 时,脱硫效率开始急剧下降,系统的吸收效果明显减弱。

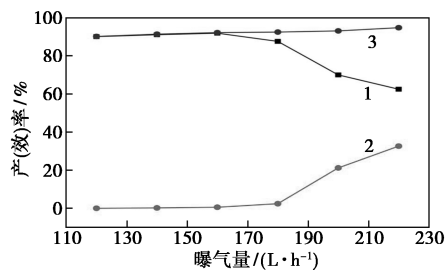


1— SO_2 的脱硫负荷 M ; 2— SO_2 脱硫效率 η

图 4 气液比对生物脱硫系统脱硫性能的影响

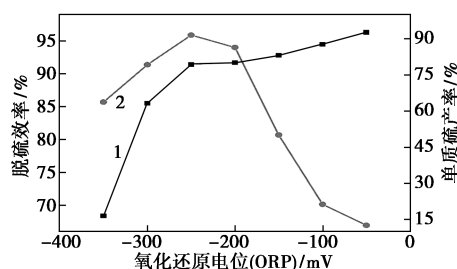
2.4 代谢产物的选择性

系统中脱氮硫杆菌对硫化物的转化能力主要取决于其最高氧化能力,即最高转移电子的能力。曝气量 O_2 是影响 SO_2 脱除率和单质硫产率的关键因素。 O_2 的供给会引起反应体系的 ORP 及 pH 变化^[17]。 O_2 量过低会造成系统氧化能力不足,整体脱硫效率下降;过高又会造成过度氧化,硫酸盐产率上升,单质硫产率下降。本实验以曝入空气的方式供给 O_2 ,通过质量流量计调节曝气量大小,实验结果如图 5、图 6 所示。



1—硫产率; 2—硫酸盐产率; 3— SO_2 脱除效率 η

图 5 曝气量对生物代谢产物的影响



1— SO_2 脱除效率 η ; 2—硫产率

图 6 ORP 对脱硫效率及单质硫产率的影响

由图 5 可知,脱硫效率和硫酸盐产率都随着曝气量的增大而增大,硫产率随曝气量的增加先增大后减小。当曝气量为 $160\ \text{L/h}$ 时,硫产率最大,约为 92%,硫酸盐量小于 3%。随着曝气量的增大,生物氧化能力增强, SO_2 脱除率随之升高。曝气量较小时($<160\ \text{L/h}$),系统的化学氧化能力较弱,脱氮硫杆菌主要把硫化物转化为单质硫。随着曝气量的进一步增大, SO_2 脱除率达到 95% 左右,系统的化学氧化作用也愈加明显,硫酸盐产率逐渐上升,单质硫开始被过度氧化,产率下降。因此曝气量过高,不利于单质硫的回收。显然,低通量($120\sim 180\ \text{L/h}$)的曝气能获得更理想的脱硫效果及单质硫回收率。

通过图 6 可以更直观地看出单质硫产率的变化趋势及其与系统整体氧化能力的关系。研究表明,限制 O_2 条件下,溶解氧的浓度小于 $0.1\ \text{mg}$,溶氧电极无法精确测定溶氧量^[18],通过控制反应体系的 ORP 调节氧化产物的选择性。系统的 ORP 是多种氧化物与还原物进行氧化还原反应的综合结果,对生物处理系统而言,ORP 是反映整个系统氧化还原状态的综合指标^[19-21]。实验结果表明,控制 ORP 值可以有效地提高单质硫产率。随 ORP 值降低,单质硫生成率先增加后减少,这可能是因为 O_2 不足条件下,系统氧化能力严重不足,硫化物含量增加,单质硫产率下降^[22]。当 ORP 值为 $-150\ \text{mV}$ 时,单质硫生成率仅为 50% 左右,此时系统内 O_2 过量,脱氮硫杆菌过度氧化使单质硫生成硫酸盐。ORP 控制在 $-300\sim -200\ \text{mV}$ 之间,单质硫生成率在 91.5% 以上。

3 结论

(1) 温度对系统脱硫效率影响明显,随着温度的升高, SO_2 脱除负荷先升高后降低。 $25\sim 30\text{℃}$ 脱硫菌种对 SO_2 的脱除负荷维持在较高水平, 30℃ 左右出现最大值 $0.062\ \text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

(2)随着进气浓度的增大即进气负荷的增大,生物脱硫系统的脱除负荷逐渐增大,脱硫效率不断下降,由低浓度条件下的97.5%下降到高浓度时的87.3%。

(3)随着气液比的增大,单位体积循环液需要洗涤吸收的气体逐渐增大,吸收效率下降,出口气SO₂浓度升高,系统的脱硫效率下降,从95%左右下降到66%,脱硫性能变化较大,脱硫负荷从0.063 kg/(m³·h)下降到0.045 kg/(m³·h);最佳气液比为30:1。

(4)脱硫效率和硫酸盐产率都随着曝气量的增大而增大,硫产率随曝气量的增加先增大后减小。当曝气量为160 L/h时,硫产率最大,约为92%。曝气量过高时,硫酸盐产率增大,不利于单质硫的回收。通过控制反应体系的ORP可以调节氧化产物的选择性,提高单质硫产率。ORP控制在-300~-200 mV之间,单质硫生成率在91.5%以上。

参考文献

- [1] Wang B, Yuan X, Han L, *et al.* Release and bioavailability of heavy metals in three typical mafic tailings under the action of *Bacillus mucilaginosus* and *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Environ Earth Sci*, 2015, 74: 5087-5096.
- [2] Lu X, Li X, Qian J, *et al.* Synthesis and characterization of CeO₂/TiO₂ nanotube arrays and enhanced photocatalytic oxidative desulfurization performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 661: 363-371.
- [3] Flytzani-Stephanopoulos M, Sakbodin M, Wang Z. Regenerative adsorption and removal of H₂S from hot fuel gas streams by rare earth oxides [J]. *Science*, 2006, 312(5779): 1508-1510.
- [4] Srivastava V C. An evaluation of desulfurization technologies for sulphur removal from liquid fuels [J]. *RSC Adv*, 2012, 2: 759-783.
- [5] Ma W T, Haslbeck J L. NOXSO₂/NO_x flue gas treatment process Proof-of-Concept test [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2010, 12(3): 163-168.
- [6] Colmer A R, Hinkle M E. The role of microorganisms in acid mine drainage: A preliminary report [J]. *Science*, 1947, 106(2751): 253-256.
- [7] Zhu F. Industrial application of a deep purification technology for flue gas involving phase-transition agglomeration and dehumidification [J]. *Engineering*, 2018, 4(3): 416-420.
- [8] Li L, Liao Y, Luo Y, *et al.* Improved efficiency of the desulfurization of oil sulfur compounds in *Escherichia coli* using a combination of desensitization engineering and DszC overexpression [J]. *ACS Synthetic Biology*, 2019, 8(6): 1441-1451.
- [9] 段威,姚宣,陈鸥,等.燃煤电厂脱硫废水重金属脱除技术研究进展 [J]. *盐科学与化工*, 2019, 48(10): 1-5.
- [10] 田斌.湿法脱硫技术问题及脱硫效率探讨 [J]. *电力科技与环保*, 2008, 24(5): 35-37.
- [11] Kuenen J G, Robertson L A. The use of natural bacterial populations for the treatment of sulfur containing wastewater [J]. *Biodegradation*, 1992, 3(2): 239-254.
- [12] 左剑恶,袁琳.利用无色硫细菌氧化废水中硫化物的研究 [J]. *环境科学*, 1995, 16(6): 7-10.
- [13] 谢苹,张书良,杨科科.微氧环境下无色硫细菌和硫酸盐还原菌脱硫 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(1): 306-310.
- [14] Schrenk M O. Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: Implications for generation of acid mine drainage [J]. *Science*, 1998, 279(5356): 1519-1522.
- [15] Li X T. Kinetics study of absorption solution Fe²⁺ regeneration of Bio-SR process [J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2008, 106(48): 12575-12583.
- [16] Mishra D, Kim D J, Ralph D E, *et al.* Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Waste Management*, 2008, 28(2): 333-338.
- [17] Paul E, Plisson-Saune S, Mauret M, *et al.* Process state evaluation of alternating oxic-anoxic activated sludge using ORP, pH and DO [J]. *Water Science & Technology*, 1998, 38(3): 299-306.
- [18] Chrysikopoulos C V, Hsuan P Y, Fyrrillas M M. Bootstrap estimation of the mass transfer coefficient of a dissolving nonaqueous phase liquid pool in porous media [J]. *Water Resources Research*, 2002, 38(3): 81-86.
- [19] Hansen E, Mollerup J. Application of the two-film theory to the determination of mass transfer coefficients for bovine serum albumin on anion-exchange columns [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 827(2): 259-267.
- [20] Mondal A, Balasubramanian S. Molecular dynamics investigation of efficient SO₂ absorption by anion-functionalized ionic liquids [J]. *Journal of Chemical Ences*, 2017, 129(7): 1-14.
- [21] Liu K, Gao X, Xing Q, *et al.* Adsorption kinetics of platinum group elements onto macromolecular organic matter in seawater [J]. *Acta Oceanologica Sinica English Edition*, 2019, 38(8): 8-16.
- [22] Chen H, Li W. Solubilizer enhanced biodesulfurization of the simulated diesel [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2017, 31(3): 720-725. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号82—67。