

环保与安全 本栏目由中国化工防治污染技术协会协办

微生物法处理含硫工业废气

马艳玲 赵景联 杨伯伦

(西安交通大学环境与化学工程学院, 西安 710049)

摘要:指出了含硫工业废气传统处理方法的缺陷,介绍了微生物处理方法的优势所在;对微生物菌种的共同特征以及无机硫和有机硫脱除时菌种的选择依据进行了讨论,并对微生物法脱硫的机理进行了分析;评述了国内外生物滤池法、生物滴滤池法和生物吸收法等生物膜法脱硫的工艺及其工业化应用。指出了微生物法脱硫技术有待深入研究的问题、发展趋势和应用前景。

关键词:微生物脱硫;含硫废气;废气处理;菌种

中图分类号:X701.3

文献标识码:A

Treatment of sulfur-containing waste gases by microbial technology

MA Yan-ling, ZHAO Jing-lian, YANG Bo-lun

(School of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Limitations of traditional methods in treating industrial sulfur-containing waste gases are pointed out. Advantages of microbial technology are introduced. Characteristics of microbial strains and bases of selecting microbial strains for inorganic and organic desulfurization are discussed. Mechanisms of microbial desulfurization are analyzed. Some biofilm desulfurization methods including biofilter, biotricking filter and biosorb and their applications in industrial fields at home and abroad are reviewed. Existing problems, development trends and application prospects of microbial desulfurization technology are deliberated.

Key words: microbial desulfurization; sulfur-containing waste gases; waste gas treatment; strains

含硫工业废气的治理已成为工业“三废”治理和控制大气污染物的一项重要任务^[1]。目前国内外相继开发出一系列较为有效的排放控制技术,如吸收法、吸附法和燃烧法等。这些方法虽然脱硫效果较好,但操作条件较为苛刻,催化剂价格昂贵,对设备有腐蚀等。尤其是吸附法和吸收法一般都要求对吸附剂和吸收剂进行再生,由此大大增加了过程的复杂性和设备的投资额;燃烧法则由于废气燃烧不完全而产生二次污染等。微生物脱硫技术的开发,可解决以上问题^[2,3]。

微生物法能够有效脱硫的原因在于所选微生物不仅对废气适应较快,而且可使污染物得到降解和转化。与传统处理方法相比,微生物法处理工业废

气的主要优势在于工艺设备简单,管理维护方便,能耗少,运行费用低,二次污染少,而且去除有害成分效率也比较高^[4,5]。

1 基础研究

1.1 微生物菌种的选择及其特性

1947年, Colmer 和 Hinkle 发现无机化能自氧菌——氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 能够促进煤中黄铁矿的氧化和分解;20世纪70年代开始了煤炭微生物脱硫的应用研究;而将微生物法用于脱除含硫工业废气的研究始于80年代初^[6,7]。研究人员一直在寻找其他也能够应用于工业废气脱硫的微生物,至今已发现此类微生物约有十几种,如硫

收稿日期:2001-11-16

作者简介:马艳玲,女,1975年生,西安交通大学博士生(西北大学讲师),主要从事微生物应用、生物化学、环境保护等方面的研究;杨伯伦,男,1954年生,博士,教授,博士生导师,主要从事反应、分离及其相互耦合的研究。

杆菌属 (*Thiobacillus*)、硫螺菌属 (*Leptospirillum*)、中等嗜热的脱硫杆菌属 (*Sulfobacillus*) 和极喜热的古细菌硫化叶菌属 (*Sulfolobus*) 等均具有明显的脱硫能力^[8,9]。这些细菌的共同特征是,在需氧条件下能够氧化 Fe^{2+} 、S 和无机硫化物,通常将还原性硫化物氧化为 SO_4^{2-} ,使环境变酸,并放出能量。主要脱硫微生物的生长特征如表 1 所示。

表 1 用于脱硫的微生物的生理特征

微生物种类	生长温度/℃	最适 pH 值	营养类型	能源	脱硫形态
<i>T. ferrooxidans</i>	20~35	2.0~3.0	自养	Fe^{2+} 、 S^0 和无机硫化物	黄铁矿
<i>T. thiooxidans</i>	20~35	1.0~3.0	自养	S^0 、无机硫化物	黄铁矿
<i>S. acidocaldarius</i>	60~70	1.5~3.5	异养	S^0 、无机硫化物、 Fe^{2+} 、有机硫化物	黄铁矿 有机硫
<i>Acidicanus</i>	60~70	1.5~2.5	兼性自养	S^0 、无机硫化物	黄铁矿
<i>Brierleyi</i>	40~90	1.0~5.8	兼性自养	Fe^{2+} 、有机硫化物	有机硫
<i>Pseudomonas</i>	25~35	7.0~7.2	异养	有机硫化物	有机硫
芽孢杆菌属	28	6.8~7.2	异养	有机硫化物	有机硫

可以看出,用于脱除无机硫的细菌都属于化能自养型微生物,均从自然环境中分离并进行纯化;而脱除有机硫的异养菌大多经过变异处理。除对已知脱硫菌改性外,对未知脱硫菌的寻找仍在继续进行,近年来又发现某些异养菌在厌氧条件下具有一定的脱硫能力。

1.2 微生物法脱硫的机理

对微生物法治理含硫工业废气的机理已作了许多研究。有关资料表明^[10,11],还原态的无机硫在液相及微生物的作用下氧化,最终生成硫酸根离子,其具体过程为: $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{S}_3\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$,其中有些中间产物很不稳定。具有这种能力的微生物包括氧化亚铁硫杆菌、氧化硫杆菌 (*Thiobacillus thiooxidans*)、酸热硫化叶菌 (*Sulfolobus acidocaldarius*)、光合硫细菌以及真菌等^[12]。

光合细菌以硫化氢为供氢体,还原二氧化碳合成菌体细胞,硫化氢被氧化为单质硫或硫酸。而硫杆菌和丝状硫磺细菌是一类好气微生物,它们可以从硫化物如硫化氢、元素硫的氧化生成硫酸过程中取得能量来同化二氧化碳。

2 处理含硫工业废气的生物膜法

生物膜法是微生物法中最受关注的一种方法,它是将微生物在填料表面固定附着生长的生物处理法^[13]。工业废气中的污染物和空气中的氧,通过相间传质被微生物所吸附并发生生物氧化反应,从而使工业废气得到净化。生物膜法具有以下优点:①生物相多样化,除好氧菌外,还存在厌氧菌;②生物膜的含水率较低,单位体积内生物量较大,因此生物反应器具有较大的处理能力;③共固定化微生物催化剂颗粒小,细胞在单位体积中的活性高,稳定性高;④固定化方法简单,工艺过程比较稳定,动力消耗较少,成本较低;⑤营养物质利用效果好,转化率提高。

用于净化含硫工业废气的生物膜处理装置,主要有生物滤池及生物滴滤池两种型式^[14]。

2.1 生物滤池法

处理工业含硫废气的生物滤池法工艺流程如图 1 所示^[15]。

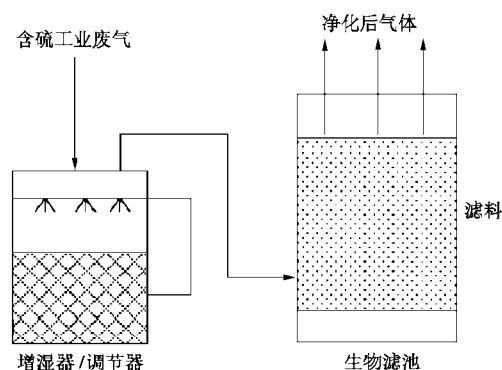


图 1 生物滤池法工艺流程

生物滤池中填充具有吸附性的滤料(如灰泥、泥炭、土壤或活性炭等物质),微生物挂膜前,在滤料中掺入 pH 缓冲液和 N、P 等营养元素(如 NH_4NO_3 和 K_2HPO_4)。将一定湿度的工业废气通入生物滤池,通过相间传质为微生物提供碳源,从而在整个滤料床层中形成生物膜,使工业废气中污染物的生物降解得以持续进行。假定含硫工业废气在生物滤池中的净化过程为传质与生化反应的串联过程,且传质速率比生化反应速率快,生化反应过程为整个过程的控制步骤。由于滤料(特别是活性炭)具有较高的吸附能力,可以使微生物胞外酶和污染物在滤料和微生物膜界面处浓缩,从而提高生化反应速率,并

使工业废气的净化程度得以提高。生物滤池因其较好的通气性和适度的通水和持水性,以及丰富的微生物群落,所以能有效地处理含硫工业废气。

2.2 生物滴滤池法

处理工业含硫废气的生物滴滤池法工艺流程如图 2 所示^[16]。它与生物滤池法的最大区别是,在填料上方喷淋循环液,设备内除传质过程外还有很强的生物降解作用。与生物滤池不同,生物滴滤池使用的填料(如粗碎石、塑料波纹板料、陶瓷等)不具吸附性,且填料的表面是微生物区系形成的几毫米厚的生物膜,填料空隙很大,从而为气体通过提供了大量的空间;也使气体对填料层造成的压力以及微生物生长和生物膜疏松引起的空间堵塞的危险性降到了最低。此外,在生物滴滤池中存在一个连续流动的水相,整个传质过程涉及气、液、固三相,通过回流水可以控制滴滤池水相的 pH 值,也可以在回流水中加入 K_2HPO_4 和 NH_4NO_3 等物质,为微生物提供营养元素。生物滴滤池的反应条件(pH 值、温度)易于控制(通过调节循环液的 pH 值、温度),而生物滤池中 pH 值的控制则主要通过添加适当的固体缓冲剂来完成,一旦缓冲剂耗尽,则需更新或再生滤料,而温度的调节则需要外加强制措施来完成。因此,在处理含硫、含氮等经微生物降解会产生酸性代谢产物及释放能量较大的污染物时,生物滴滤池比生物滤池更有效。

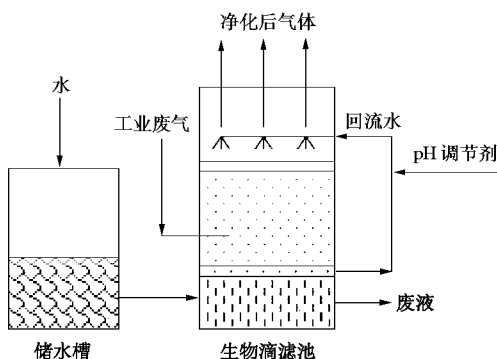


图 2 生物滴滤池法工艺流程

另外,由于单位体积填料附着的微生物浓度较高,生物滴滤池适于处理高浓度有机物。Tonga 等的研究表明,当停留时间为 50 s、处理效率为 90% 时,生物滴滤池处理苯乙烯的负荷是生物滤池的 2 倍,处理苯的负荷是生物滤池的 3 倍以上^[17]。

如果设计合理,上述两种型式的生物膜反应器

都具有微生物浓度高、净化反应速度快、停留时间短等优点,可以使反应装置小型化,从而降低设备成本。与常规处理法相比,具有设备简单、运行费用低、二次污染少等优点。

2.3 生物吸收法

处理工业含硫废气的生物吸收法的工艺流程如图 3 所示^[18,19]。生物悬浮液(循环液)自吸收室顶部喷淋而下,使废气中的污染物和氧转入液相从而实现质量转移,吸收了废气组分的生物悬浮液流入再生反应器(活性污泥池)中,通入空气充氧再生,被吸收的有机物通过微生物氧化作用,最终被再生池中活性污泥悬浮液除去。

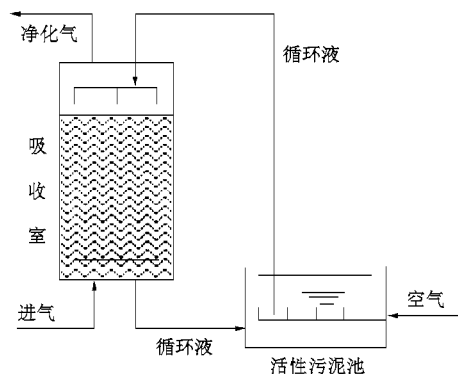


图 3 生物吸收法工艺流程

3 微生物法处理含硫工业废气的应用实例

将微生物法应用于含硫工业废气的净化处理的历史很短,比较广泛的研究是 20 世纪 80 年代初荷兰和德国科学家将其应用于有机废气净化领域且获得良好净化效果后才开始的,随即引起美、日、英、法等国的重视。自 80 年代末期开始,该方法已逐渐成为工业废气净化研究的前沿热点课题之一,并已在世界上一些工业发达国家得到应用^[20]。

微生物法处理工业废气的过程,实质上是一种氧化分解过程。微生物对工业废气进行分解时,部分被分解物由微生物合成为新细胞;而另一部分被分解则产生能量以供其繁殖、生长和运动,这一部分有机物最后转化成无害或少害的物质。研究表明,生物膜法对含有苯乙烯、醇类和硫化氢等的工业废气均能有效地处理。例如,日本钢铁公司建成一套利用生物膜法处理工业含硫废气的工业化装置,硫化氢的脱除率达 99.99%,脱硫后气体的硫化氢浓度一般低于 $2.94 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ^[21]。同时, A. Paul

Togna 等人^[14]研究表明,当有机废气在生物滤池中的停留时间在 1.0 ~ 1.5 min 时,生物滤池可以处理质量浓度达 1 500 mg/m³ 的易生物降解的有机污染物。德国某肉类加工厂采用生物吸收法净化含有氨、胺、硫醇、脂肪酸、乙醛和少量有机硫化物等的有机废气时,污染物脱除率达 97% 以上,且能除去其中很难治理的恶臭硫化氢气体。该项技术净化效率高,对污染物浓度变化的适应性强,费用和能耗低,避免了污染物交叉介质的转移,基本没有二次污染,维护管理所需人力物力投入少^[22]。

美国 Adah 国家工程实验室用氧化亚铁硫杆菌的混合培养物处理含硫废气,4 ~ 5 天内可脱除几乎全部的无机硫(脱除率达 97%)^[23]。美国 Tulsa 大学环境研究和技术中心用脱氮硫杆菌直接氧化硫化氢为元素硫,并对石油精炼厂的酸性废水、废气的硫化氢去除进行了现场实验研究^[24]。Saleen 等^[15]利用筛选到的一株脱氮硫杆菌的耐受株 *T. denitrificans* F,反应去除硫化氢,在厌氧条件下,每克菌体氧化硫化氢 15.1 ~ 20.9 mmol/h,脱硫率达 80%。

近年来,我国又有一些研究者开展了微生物处理有机废气的研究,取得了一些研究成果。例如昆明理工大学环境工程系从 20 世纪 90 年代中期开始从事有机废气的净化处理,其主要方法是采用生物膜填料塔;同时还用此法净化低浓度硫化氢,但尚未取得广泛的实际应用,尚无工业化处理的报道。

综上所述,微生物法具有传统方法不可比拟的优越性和安全性,已成为工业废气净化研究的前沿热点课题之一。生物反应器涉及气、液、固三相传质及生化降解过程,影响因素多而复杂,有关的理论研究及实际应用还不够深入,需要进一步探讨和研究。工业废气的微生物法脱硫是实用性强、技术新颖的生物工程技术,在我国化工和石油化工行业具有巨大的需求和良好的应用前景。

参考文献

- [1] 魏在山,孙佩石,黄岩华.生化法净化工业有机废气的研究[J].环境科学动态,2001(1):21 ~ 23
- [2] 黄晓东,张晓兰.有机废气的生物膜处理技术[J].化工环保,1996,16(1):19 ~ 22
- [3] 郑士民,庄国强,吴志红.酸性工业气体的细菌脱硫[J].微生物学报,1993,33(3):192 ~ 198
- [4] Douglas S Hodge. Biofilter treatment of ethanol vapors[J]. Environmental Progress, 1994, 13(3): 167 ~ 173
- [5] 李国建,何晶晶,马肖卫,等.生物法净化硫化氢气体的研究[J].环境工程,1994,12(2):18 ~ 21
- [6] 李国辉,胡杰南.煤的微生物法脱硫研究进展[J].化学进展,1997(1):79 ~ 89
- [7] Colmer A P, Hinkle M E. Comparison of batch-stirred and electro-spray reactors for biodesulfurization of dibenzothiophene in crude oil and hydrocarbon feedstocks[J]. Science, 1947, 106: 252 ~ 256
- [8] 冯玲,胡稳奇.烟气脱硫技术的发展及应用现状[J].环境工程,1997,15(2):19 ~ 24
- [9] 陶有胜.微生物法在空气污染控制中的应用[J].生物技术,1995,5(6):5 ~ 8
- [10] 邓良伟,刘晶.生物脱硫机理及其研究进展[J].上海环境科学,1998,17(5):58 ~ 62
- [11] 邵立明,何晶晶,傅钟,等.固定化微生物处理含硫化氢气体的试验研究[J].环境科学,1999,20(1):19 ~ 22
- [12] Kyeong Cho. Enhanced removability of odorous sulfur-containing gases by mixed cultures of purified bacteria from peat biofilter[J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1994, 73(30): 219 ~ 224
- [13] 田森林,宁平.有机废气治理技术及其新进展[J].环境科学动态,2000(1):21 ~ 27
- [14] Paul Togna A. Biological vapor-phase treatment using biofilter and biotrickling filter reactors: Practical operating regimes[J]. Environment Progress, 1994, 13(2): 94 ~ 97
- [15] Saleem Hasan. Biological removal of pyritic sulfur from coal by the-mophilic organism[J]. Appl Biochem and Biotech, 1994, 45: 925 ~ 934
- [16] 李国文,胡洪营,郝吉明,等.生物滴滤塔中挥发性有机物降解模型及应用[J].中国环境科学,2001,21(1):68 ~ 72
- [17] 孙佩石.生化法净化低浓度挥发性有机废气的动力学模式研究[J].上海环境科学,1997,16(8):13 ~ 18
- [18] 张晓辉.国外生物过滤器处理化工有机废气进展[J].化工环保,1999(2):84 ~ 88
- [19] 王建龙,文湘华.现代环境生物技术[M].北京:清华大学出版社,2001.318 ~ 324
- [20] 吴玉祥.有机废气的生物处理[J].环境污染与防治,1996,14(4):21 ~ 24
- [21] Yunker S B, Krawiec S. Effects of alginate composition and gelling conditions on diffusional and mechanical properties of calcium-alginate gel beads[J]. Journal of Chem Eng of Japan, 1995, 28: 462 ~ 468
- [22] Tartakovsky B, Andrews G, Darron M. Coupled nitrification processes in a mixed culture of co-immobilized cells: Analysis and experiment[J]. Chem Eng Sci, 1996, 51: 23 ~ 27
- [23] Webster T S, Kargi F, Claude D L. Biofiltration of odors: Toxics and volatile organic compounds from publicly owned treatment works[J]. Environmental Process, 1996, 15(3): 141 ~ 146
- [24] 吴根,陈旭东,夏涛.微生物法脱硫技术的研究现状与发展[J].环境保护,2001,15(2):130 ~ 135