

# 微生物法去除二氧化硫的研究进展\*

贡俊<sup>1,2</sup> 张肇铭<sup>1\*,\*</sup>

(山西大学生命科学与技术学院 太原 030006)<sup>1</sup>

(山西财经大学环境经济系 太原 030006)<sup>2</sup>

**摘要:** 二氧化硫是大气污染中的主要污染物之一, 传统的处理方法由于其成本相对较高, 使其在工业生产上的应用受到限制。近年来国外一些学者开始了微生物法去除二氧化硫的实验室研究, 并进行了工业化试验, 去除效果非常显著, 成本也大幅度降低, 还可回收副产品元素硫和高质量的单细胞蛋白。这一简单、高效、低成本的方法能够满足工业应用的需要, 兼顾环境、经济和社会效益, 必将具有广阔和良好的应用前景。

**关键词:** 二氧化硫, 微生物处理, 硫酸盐还原菌, 硫杆菌

**中图分类号:** Q939.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2004) 03-0162-04

## Research Progress in Microbial Removal of Sulfur Dioxide

GONG Jun<sup>1,2</sup> ZHANG Zhao-Ming<sup>1</sup>

(Life Science and Technology Institute, Shanxi University, Taiyuan 030006)<sup>1</sup>

(Department of Environmental Economics, Shanxi University of Finance and Economics, Taiyuan 030006)<sup>2</sup>

**Abstract:** SO<sub>2</sub> is one of the main pollutants in the air. Traditional disposal methods are limited in the industrial application owing to their high cost. Some foreign scholars began to research in microbial treatment of SO<sub>2</sub> both in laboratory test and in full-scale test in recent years and good results were achieved. This method can significantly lowering costs and acquire sulfur product and microbial biomass protein of high quality. The microbial method which is simple, effect and of low costs can satisfy needs of industry and give attention to environmental, economical and social benefits, therefore, it will have amplitude and well application prospects.

**Key words:** Sulfur dioxide, Microbial treatment, Sulfate-reducing bacteria, Thiobacilli

随着高硫化石燃料使用量的增加, SO<sub>2</sub> 向环境中的大量排放已成为一个重要的问题, 传统的脱硫工艺可分为湿法工艺和干法工艺<sup>[1,2]</sup>, 但其成本相对较高, 且生成的石膏等副产品需进行 2 次处理, 此外洗涤器还容易发生堵塞, 这些都不能满足企业运行的需要。近十几年来, 国外一些学者开始研究一种非常重要的取代工艺——微生物法去除气体中的 SO<sub>2</sub><sup>[3~6]</sup>, 这种方法的优点在于它的技术相对简单, 温度和压力条件较为适度, 而且基建和运行费用远低于传统方法, 还可回收产品硫及高质量的单细胞蛋白。

## 1 微生物法去除 SO<sub>2</sub> 的机理

**1.1 微生物菌种的选择及其特性** 1984 年, Postgate 在其著作中对硫酸盐还原菌进行了系统的阐述<sup>[7]</sup>, 这类微生物能利用各种有机物作为电子供体使亚硫酸盐和硫酸盐作为

\* 国家科技攻关项目 (No. 2001BA540C)

\*\* 联系人 Tel: 0351-7011409, E-mail: zhangzhm@mail.sxu.edu.cn

收稿日期: 2003-11-12, 修回日期: 2004-01-08

最终电子受体并还原为硫化物，这一过程就是异化硫酸盐还原。1988 年 Kerry 将这类微生物用于 SO<sub>2</sub> 气体的微生物还原中，开始了微生物脱除 SO<sub>2</sub> 气体的应用研究<sup>[3]</sup>。SO<sub>2</sub> 气体经硫酸盐还原菌作用产生了 H<sub>2</sub>S 和硫化物，会对环境造成二次污染，需进一步的处理。参与处理硫化物和 H<sub>2</sub>S 的微生物主要有无色硫细菌和光合细菌<sup>[8,9]</sup>，而目前应用较广的为多种硫杆菌，它能够将硫化物氧化为元素硫，并将硫进一步氧化为最终产物硫酸从而获得能量。表 1 给出了几种应用较广的微生物生理特性：

表 1 微生物及其生理特性

微生物种类	最适温度	最适 PH 值	能源	碳源
东方脱硫肠状菌 ( <i>Desulfotomaculum orientis</i> )	37℃	中性	S <sup>4+</sup> S <sup>6+</sup>	氢、甲酸盐、 乳酸盐
脱硫脱硫弧菌 ( <i>Desulfotribrio desulfuricans</i> )	30℃ ~ 36℃	中性	S <sup>4+</sup> S <sup>6+</sup>	氢、乳酸盐、 乙醇、
脱氮硫杆菌 ( <i>Thiobacillus denitrificans</i> )	20℃ ~ 35℃	6.0 ~ 7.2	S <sup>2-</sup> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> S <sup>2-</sup> S <sup>0</sup>	CO <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
嗜硫代硫酸盐绿菌 ( <i>Chlorobium thiosulfatophilum</i> )	20℃ ~ 35℃	6.8 ~ 7.0	硫化物 硫	CO <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

1.2 微生物法去除 SO<sub>2</sub> 的机理 气体中的 SO<sub>2</sub> 可通过硫酸盐还原菌还原为硫化物和 H<sub>2</sub>S，SO<sub>2</sub> 作为电子受体，乳酸盐、乙醇等有机物作为电子供体，NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 作为氮源进行新陈代谢，其代谢过程（以乳酸盐作为电子供体）如图 1 所示<sup>[10]</sup>。

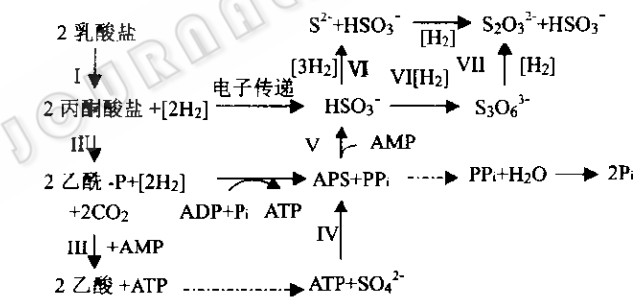
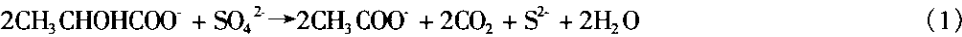


图 1 硫酸盐还原菌的乳酸盐-硫酸盐代谢过程

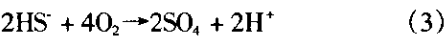
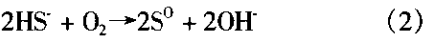
I 乳酸脱氢酶；II 丙酮酸脱氢酶；III 乙酰激酶；IV ATP 硫酸化酶；V APS 还原酶；VI 亚硫酸盐还原酶；VII 连三硫酸盐还原酶；VIII 硫代硫酸盐还原酶

其反应方程为：

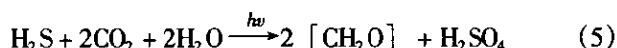
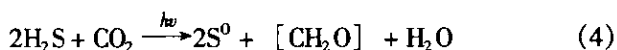


生成的硫化物和 H<sub>2</sub>S 又作为硫杆菌和光合细菌的电子供体，在这些自养菌体内进行进一步的代谢，最终产生元素硫和硫酸盐。

厌氧条件下硫杆菌氧化硫化物的反应<sup>[8]</sup>：



厌氧条件下光合细菌氧化硫化物的反应<sup>[11]</sup>：



## 2 微生物法去除 $\text{SO}_2$ 的应用研究

**2.1 连续发酵法** 1988年, Kerry 开始了微生物法去除  $\text{SO}_2$  的首次研究, 在带有搅拌装置的自动发酵罐中, 几秒内  $\text{SO}_2$  还原为  $\text{H}_2\text{S}$ , 生成的  $\text{H}_2\text{S}$  进入  $\text{H}_2\text{S}$  氧化反应器生成硫和硫酸盐, 最后回收单细胞蛋白<sup>[6]</sup>。在  $\text{SO}_2$  还原发酵罐中分别用 *Desulfovibrio desulfuricans*、*Desulfotomaculum orientis* 进行实验。由于这两个菌种是严格厌氧菌, 而且营养要求十分严格, 这会影响大规模操作的经济性。因此, Kerry 对此进行了不断的改进和完善, 他首先将 *De. desulfuricans* 与异养厌氧微生物混合培养, 使用葡萄糖作为基本碳源, 在  $\text{SO}_2$  的流速小于其最大比活力  $1.7 \text{ mmol SO}_2/\text{h} \cdot 10^{11}$  细胞时, 生成的  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{SO}_2$  的比率为 0.95。为了进一步降低成本, 活性污泥被用做 *De. desulfuricans* 的碳源,  $\text{SO}_2$  完全被还原为  $\text{H}_2\text{S}$ , 其最大比活力为  $0.74 \text{ mmol SO}_2/\text{h} \cdot 10^{11}$  细胞<sup>[12]</sup>。1995年, Kerry L S 又使用厌氧硝化池中的异氧菌絮凝体与 *De. desulfuricans* 共培养, 其  $\text{SO}_2$  还原的最大比活力为  $9.1 \text{ mmol SO}_2/\text{h} \cdot \text{g}$  生物量<sup>[13]</sup>。*Dt. orientis* 是一种可以利用  $\text{H}_2$  作为能源、 $\text{CO}_2$  作为碳源、 $\text{SO}_2$  为最终电子受体的硫酸盐还原菌,  $\text{H}_2$  在足够高的分压下,  $\text{SO}_2$  可以在气液接触  $1 \sim 2 \text{ s}$  内完全还原为  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  还原的最大比活力为  $6.5 \text{ mmol SO}_2/\text{h} \cdot \text{g}$  生物量<sup>[14]</sup>。生成的  $\text{H}_2\text{S}$  进入  $\text{H}_2\text{S}$  氧化反应器, 作为硫杆菌的电子供体和能源被进一步氧化为硫和硫酸盐。

该工艺对 pH 值、温度、溶解氧等影响因素能进行严格的控制, 而且去除效果较为稳定, 还可生产高质量的单细胞蛋白。但处理量相对较小。

**2.2 溶解  $\text{SO}_2$  生物去除法**<sup>[4]</sup> 1993年, Buisman CJN 对火力发电厂进行了生物法去除  $\text{SO}_2$  的工业实验, 整个工艺包括以下步骤: (a) 使废气与初始液相溶液相接触,  $\text{SO}_2$  溶解为亚硫酸盐。(b) 在厌氧反应器中, 亚硫酸盐被硫酸盐还原菌还原为硫化物。(c) 在硫化物反应器中, 硫化物被硫氧化细菌氧化为元素硫。(d) 从液相中分离元素硫。(e) 液相溶液循环进入步骤 a。在厌氧反应器中, 硫酸盐还原菌可利用  $\text{H}_2$ 、CO、有机物作为电子供体, 亚硫酸盐作为电子受体被还原为硫化物。在硫化物氧化反应器中使用无色硫细菌将硫化物部分氧化为元素硫, 氧量控制在每摩尔硫化物  $0.5 \sim 1.5 \text{ mol}$  氧, 水力停留时间为  $20 \text{ min}$  以下, 无色硫细菌可以悬浮也可以固定。

该工艺生成了可再利用的硫, 在对火电厂的脱硫试验中, 其基建投资为传统法的  $1/2$ , 运行费用是传统法的  $5/9$ , 而且还可去除废气中的飞灰和使气相或液相中的重金属。

**2.3 固定化细胞生物法**<sup>[6]</sup> 1997年 Punjai 研究了不同固定化细胞生物反应器对  $\text{SO}_2$  及亚硫酸盐还原的影响。在连续搅拌式反应器中使用了混合的硫酸盐还原菌絮凝体, 当  $\text{SO}_2$  流速为  $2.1 \text{ mmol/h} \cdot \text{L}$  时,  $\text{SO}_2$  被完全转化。而在用卡拉胶-聚乙烯亚胺固定的生物柱反应器中, 亚硫酸盐在进料浓度  $1.7 \text{ mmol/h} \cdot \text{L}$  时被完全转化。用芳香族聚酰胺包埋活性碳固定的生物柱反应器对亚硫酸盐的转化率最高, 在  $16.5 \text{ mmol/h} \cdot \text{L}$  到  $20 \text{ mmol/h} \cdot \text{L}$  之间。此方法的体积产率 8 倍于明胶固定化, 65 倍于悬浮细胞反应器, 同时还可降低出流中的悬浮固体浓度, 使投资和运行成本降低。

**2.4 化学-生物处理法<sup>[5]</sup>** Jan Gasiorek 分别对两种生物去除  $\text{SO}_2$  的方法进行了对比, 方法一是将硫酸铁溶液在吸收器中与  $\text{SO}_2$  接触后生成硫酸, 一部分硫酸进入石灰石吸收塔生成硫酸钙副产品, 另一部分吸收液直接进入真空干燥器, 生成硫酸和硫酸亚铁, 然后进入生物反应器, 在此氧化亚铁硫杆菌将硫酸亚铁氧化为硫酸铁后循环回吸收器。方法二是在吸收器中用缓冲液吸收  $\text{SO}_2$ , 然后进入生物反应器, 亚硫酸盐和硫酸盐被 *De. desulfuricans* 还原为  $\text{H}_2\text{S}$ , 而  $\text{H}_2\text{S}$  可通过方法一中的吸收器进行处理。

在方法一中, 随着液气比 L/G 的降低,  $\text{SO}_2$  的去除速率增高, 生物反应器中亚铁离子的氧化速率随亚铁离子浓度的增高而增高。方法二中,  $\text{SO}_2$  的去除速率与温度及反应类型有关, 温度为  $35^\circ\text{C}$  时的  $\text{SO}_2$  去除速率是  $20^\circ\text{C}$  时的 30 ~ 40 倍, 而当温度均为  $35^\circ\text{C}$  时, 连续流式生物膜反应器对  $\text{SO}_2$  的去除速率最大。

该方法运行稳定, 安全易于操作, 成本相对于传统物理化学法也较低, 生成的石膏副产品可再利用。

### 3 评述与展望

生物法去除  $\text{SO}_2$  作为一种新型的简单、高效的处理方法具有传统方法所无法比拟的优点: 投资和运行费用较低;  $\text{SO}_2$  的去除率较高; 没有二次污染; 生成可利用的元素硫; 生产高质量的单细胞蛋白等。但该方法的研究与应用在国内还是一项空白, 在国外也还主要处于实验室小试阶段, 许多机理还有待进一步探讨, 工艺方法也需进一步改进, 以扩大处理气量, 提高其稳定性和可靠性, 使操作条件更简单、更易于控制。

生物法去除  $\text{SO}_2$  是一项具有较高社会效益、环境效益和经济效益的工程技术, 在我国必将具有非常广阔和良好的应用前景, 为改善我国的大气环境做出贡献。

### 参考文献

- [1] Temel H I. Archives of Nature Conservation & Landscape Research, 2002, **41** (3~4): 141~147.
- [2] Wey M Y, Wu H Y. Environ Sci Health Part A: Tox Hazard Subst Environ Eng, 2003, **38** (5): 975.
- [3] Badri N D, Kerry L S. Biotechnology and Bioengineering, 1989, **34**: 405~409.
- [4] Buisman C J N. (Paques BV) Eur Int Appl EP 451, 922 (Cl. B02 D53/00), 16 Oct 1991, NL Appl 90/876, 12 Apr 1990, 7.
- [5] Jan G. Fuel Processing Technology, 1994, **40**: 129~138.
- [6] Punjai T S, Mark H L, Eric N K. Biotechnol Prog, 1997, **13**: 583~589.
- [7] Postgate J R. The Sulfate Reducing Bacteria. Cambridge. UK: Cambridge University Press, 1984.
- [8] Janssen A J H. Biotechnol Bioeng, 1995, **47** (3): 327~33.
- [9] Kobayashi H A, Stenstrom M, Mah R A. Wat Res, 1983, **17**: 579.
- [10] Peck H D, Jr Le Gall J. Phil Trans R Soc Lond, 1982, **B298**: 443~466.
- [11] Byung W K, In K K. Biotechnology Letters, 1990, **12** (5): 381-386.
- [12] Vinay D, Kerry L S. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1993, **139/140**: 739~752.
- [13] Punjai T S, Kerry L S. Biotechnology Prog, 1995, **11**: 153~158.
- [14] Cheng-Ming L, Kerry L S. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1994, **45/46**: 417~428.
- [15] Patricia C, Kerry L S. Biotechnology and Bioengineering, 1990, **35**: 1150~1154.