

液相生化法烟气脱硫实验研究

刘启旺¹, 刘智安¹, 张春风², 张知见¹

(1. 内蒙古工业大学 能源与动力工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古工业大学 化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 将过渡金属(Fe³⁺/Fe²⁺ 电对)催化氧化与微生物代谢功能结合, 利用铁离子 Fe³⁺ 的强氧化性, 将 S(IV) 氧化为 S(VI), 本身还原为 Fe²⁺; 利用微生物(DYB1)的代谢作用迅速将 Fe²⁺ 转化为 Fe³⁺, 二者协同作用完成脱硫循环。室内试验在液气比 L/G: 2.70~8.40 L/m³, 输灰量: 16~30 g/min, 湍球塔内风速: 4~15 m/s, 铁离子浓度(以 Fe₂O₃ 计算): 1.60~3.00 g/L, pH: 2.7~5.0, SO₂ 浓度: 2 574~5 434 mg/m³ 下进行, 结果表明, Fe³⁺ 浓度对于反应有明显控制作用, 生成物 Fe²⁺、SO₄²⁻ 对反应有抑制作用, 特别是 Fe²⁺, 由于其可与 HSO₃⁻ 生成内界配合物, 影响 SO₃⁻ 自由基的产生, 从而导致氧化还原反应的终止。加入 DYB1 后, 可以有效地将 Fe²⁺ 转化为 Fe³⁺, 使氧化还原反应得以持续, 脱硫率在同等条件下和不加 DYB1 时相比高 19~49 个百分点。

关键词: 液相生化法; 烟气脱硫; 实验研究

中图分类号: X701 文献标识码: A

引 言

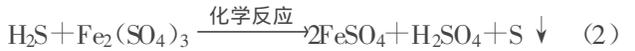
火电厂燃煤锅炉的烟气排放是大气污染的主要污染源, 是环境治理的主要对象。现有治理技术投资大、运行费用高, 使得烟气治理困难重重。随着研究深入, 利用过渡金属催化氧化 S(IV) 为 S(VI) 的研究已有报道^[1~3]; 利用微生物代谢功能进行煤中脱硫及废气 H₂S 的脱除也有报道^[4~5]。但将过渡金属催化氧化与微生物代谢结合, 参与硫素 S(IV)→S(VI)→S(0) 转化, 除作者所在课题组作了一些报道^[6~7], 目前见到的报道较少。本文提出把 Fe³⁺ 的催化氧化与微生物 DYB 的代谢功能结合, 完成前述硫素循环进行火电厂烟气脱硫。

1 生化法脱硫的基本原理

1.1 微生物脱硫机理

微生物脱硫机理的研究, 提出了许多假设, 比较成熟的有两种: 直接氧化和间接氧化作用。后者是将溶液中的亚铁离子 Fe²⁺ 氧化为高铁离子 Fe³⁺, Fe³⁺ 再氧化含硫废气(化学氧化), 本身被还原为

Fe²⁺, 实现可逆循环, 硫素转化为 SO₄²⁻ 或 S(0), 然后设法去除。机理如下:

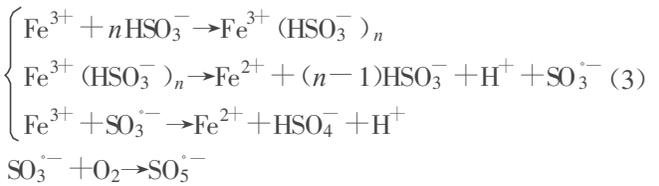


锅炉烟气中的硫化物主要是 SO₂, SO₂ 的还原性不及 H₂S, 但 SO₂ 溶水性很好。在水溶液中, Fe³⁺ 可直接将 SO₃²⁻ 氧化为 SO₄²⁻, 自身还原为 Fe²⁺, 然后由微生物 DYB1 按反应式(1), 把 H⁺ 转化为 H₂O, 把 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺, 维持脱硫吸收液 Fe³⁺/Fe²⁺ 电对的循环, 达到脱硫的目的。

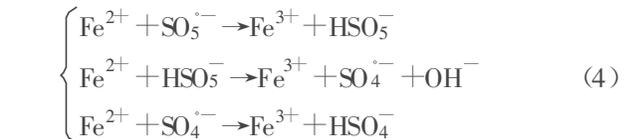
1.2 过渡金属催化氧化脱硫机理

文献[8~10]报道酸性条件下铁离子催化氧化脱除烟道气 SO₂ 研究情况, 但其机理非常复杂, 至今存在争议, 主要有两种: 非自由基反应机理和自由基反应机理。后者认为过程中 Fe³⁺ 以配合物的形式参与反应。关键步骤如下:

铁素还原反应:



铁素氧化反应:



由上述反应看出, 溶液中亚硫酸催化氧化成硫酸的关键是 Fe³⁺ 的还原反应。控制 Fe³⁺ 还原反应的主要步骤是 Fe³⁺(HSO₃)_n 复合物的生成和分解, 增加 Fe³⁺、S(IV) 浓度有利于 Fe³⁺ 还原反应的进行, Brandt 的研究发现^[1], 当 C_{Fe³⁺}: C_{S(IV)} = 1: 10 时, S(IV) 向 S(VI) 转化速率几乎保持稳定。

反应中联系和维持 Fe³⁺ 氧化还原反应的纽带

收稿日期: 2007-01-17; 修订日期: 2007-06-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20567003)

作者简介: 刘启旺(1945-)男, 内蒙古呼和浩特人, 内蒙古工业大学教授

是自由基 $SO_3^{\cdot -}$ 的传递与终止。 $SO_3^{\cdot -}$ 的产生可以诱发 Fe^{3+} 大量生成,在有氧参与的情况下, $SO_3^{\cdot -}$ 很快与 O_2 结合成 $SO_5^{\cdot -}$ 。 $SO_5^{\cdot -}$ 是很强的氧化剂,它能迅速将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,以维持上述的还原反应。当氧耗尽时, $SO_5^{\cdot -}$ 不再生成, $SO_3^{\cdot -}$ 因不转化而过剩,导致 Fe^{2+} 不能氧化为 Fe^{3+} ,使氧化还原反应终止。

合理地把微生物代谢和 Fe^{3+} 的催化氧化结合,利用微生物将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,弥补 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 后的不足,在微生物最佳繁殖 $pH=2.0\sim 4.5$ 的环境下,可以有效地降低 SO_2 的排放量。脱硫示意图如图 1 所示。

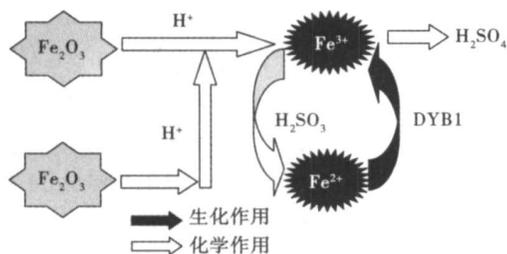


图 1 脱硫机理示意图

2 实验方法

2.1 脱硫自养菌(DYB)的培养与鉴定

样品来源:内蒙古某地土壤(DYB2),取有明显黄色沉积物的土层,厚度 15 cm, $pH=2.0\sim 2.5$;内蒙古某地工业污水(DYB1),液体有明显浑浊, $pH=2.0$ 。

培养基:参照文献[3]给出。用 1:1 硫酸调至 1.8~2.0,分装入 500 ml 三角瓶,每瓶 200 ml,高压灭菌、放冷、接种。

接种物:两种接种物 DYB1 与 DYB2,接种量 2%。

培养条件:28 °C,摇床培养,培养 20 天。培养中和培养结束后分别取样涂片,结晶紫染色,油镜观察细菌形态和数量。

形态与菌数:采用常规方法,Olympus 光学显微镜观察,磷钨酸染色作电镜片,日立 H-600 型透射电镜拍照,DYB1 为杆状,DYB2 为球杆状。血清计数器观察菌数,DYB1 约为 10^4 个/ml,DYB2 约为 10^6 个/ml。

培养液颜色: DYB1 由培养前的淡青色变为黄棕色; DYB2 由培养前的黄色变为乳白色。

2.2 实验装置与仪器

实验装置如图 2 所示。模拟烟气由引风机引入,后经洗涤塔洗涤,气液逆向交换,净化后的烟气由引风机排空。 SO_2 进出口浓度用德国产 MRU95/3C 烟气分析仪测量,模拟烟气流速、流量用日本理

学 6128 型风温风速仪检测。粉煤灰成分用日本岛津 X 荧光光谱仪分析。吸收液 pH 用上海分析仪器厂 pH 计测定。铁离子浓度用上海分析仪器厂 721 分光光度计测定。

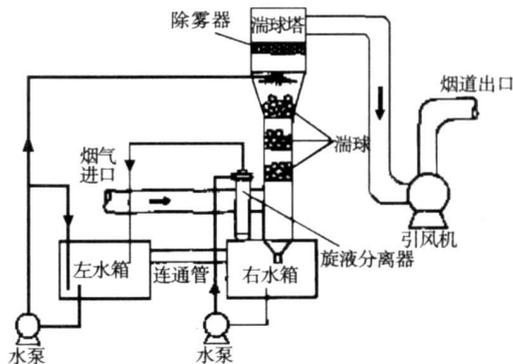


图 2 实验装置

3 实验与结果分析

3.1 吸收液制备与结果分析

实验用呼和浩特发电厂电除尘器粉煤灰,经 X 荧光光谱分析,得到金属氧化物含量,如表 1 所示,吸收液制备优化条件通过正交实验实现,正交实验得到的最佳实验条件如表 2 所示。

表 1 粉煤灰金属氧化物含量

	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O
含量/%	6.18	0.06	40.30	1.78	0.56	0.015	0.10	0.13

表 2 吸收液制备最佳实验条件

	pH	DYB1	固水比	浸取时间/h	温度/°C
最佳条件	4.5	加	1:40	8	40

在正交实验基础上对各参数进行了单因素试验,试验表明,浸取时间长有利于 Fe^{3+} 的溶出,但浸取时间超过 8 h 后, Fe^{3+} 的溶出量增加不再明显。pH 小, Fe^{3+} 浓度增加,但不利于 SO_2 的吸收;pH 大, Fe^{3+} 因水解损失浓度下降。因此,适宜的 pH 应选在 3.5~4.5 的范围,这也是微生物繁殖的最佳酸度。固水比选取 1:40(g/ml),与电厂烟气含灰量一致。搅拌时间和温度的变化对 Fe^{3+} 的溶出量影响不大。加入微生物 DYB1 使 Fe^{3+} 浓度明显增加,一方面是 DYB1 的直接氧化作用把 Fe^{2+} 代谢为 Fe^{3+} ,另一方面 DYB1 促进了不溶性氧化物 Fe_2O_3 的离子化,增加了溶液中 Fe^{3+} 的浓度。DYB2 功能主要是使溶液中硫素转化,即 S(VI) 转化为 S(IV),所以添加 DYB2 对 Fe^{3+} 浓度影响不大(DYB2 的转化功能另文发表)。

3.2 脱硫实验及结果分析

蒸馏水中, 加入不同量的硫酸铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 配成 Fe^{3+} 浓度为 15、20、50、100 mg/L 的溶液 20 L, 实验中分别用稀 HCl 和缓冲溶液 $\text{HAc-NH}_4\text{Ac}$ 调节 pH 为 2.0、4.0, 室温通入 SO_2 , 入口浓度 3 432 mg/m^3 , 液气比 (L/G): 8 L/m^3 , 加入 DYB1, 两种酸度下 Fe^{3+} 浓度与脱硫效率关系如图 3 所示。pH=4.0 时不同 Fe^{3+} 浓度与相同条件下纯水及飞灰浸取液对比脱硫实验如图 4 所示。

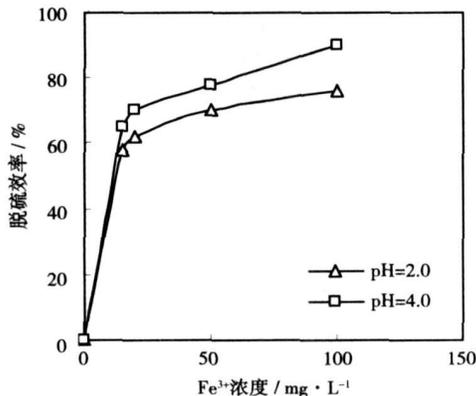


图 3 不同 pH 下 Fe^{3+} 浓度对脱硫率影响

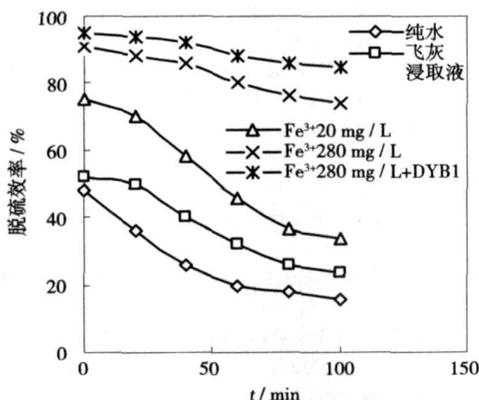
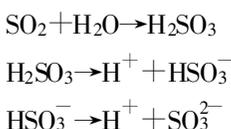


图 4 不同条件下脱硫率随时间变化

由图 3 可见, pH=4.0 明显比 pH=2.0 时脱硫效率要高, 说明 pH 高有利于 SO_2 脱除, 但吸收液 pH 也不是越高越好, pH 较高时 Fe^{3+} 会由于沉淀而失去活性; pH 低虽有利于 Fe^{3+} 稳定存在, 但不利于 SO_2 吸收反应的正向进行, 即:



而有利于反应逆向进行, 因此脱硫率下降。实验结果表明, 脱硫反应的适宜 pH 约为 4.0。

由图 4 可以看出, 在相同 pH 条件下, 随着 Fe^{3+} 浓度的提高, 曲线明显增高, 增高的时间也加长。这是因为 Fe^{3+} 量增加, 配合物 $\text{Fe}^{3+}(\text{HSO}_3^-)_n$ 生成量也增加, 促进了 Fe^{3+} 还原反应中主要步骤 $\text{Fe}^{3+}(\text{HSO}_3^-)_n$ 的生成和分解, 使脱硫效率增加。尤其是在加入 DYB1 后, 曲线始终处于较高位置, 这显然是由于微生物发挥代谢功能, 将 Fe^{3+} 的还原产物 Fe^{2+} 迅速代谢为 Fe^{3+} , 维持了 Fe^{3+} 浓度的平衡, 保持了较高的脱硫效率。

4 结 论

(1) Fe^{3+} 催化氧化 S(IV) 本身还原为 Fe^{2+} , 微生物 DYB1 新陈代谢又将 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} , 维系了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电子转移, 促进了溶液中氧化还原反应的持续进行, 保证了生化法脱硫的顺利进行。

(2) Fe^{3+} 浓度对于反应有明显控制作用, 生成物 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 对反应有抑制作用, 特别是 Fe^{2+} , 由于其同样可以和 HSO_3^- 生成内界配合物, 影响了 SO_3^- 自由基的产生, 从而导致氧化还原反应的终止。室内实验表明, 加入 DYB1 后, 可以有效地将 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} , 使氧化还原反应得以持续, 脱硫率在同条件下和不加 DYB1 时相比高 19~49 个百分点。

参考文献:

- CHRISTIAN BRANDT. Transition metal catalyzed oxidation of sulfur (IV) oxides atmospheric-relevant processes and mechanisms[J]. Chem Rev. 1995, 95: 119-190.
- 刘启旺. Fe^{3+} 离子催化与微生物代谢在烟气脱硫中的协同效应[J]. 环境工程, 2005, 23(5): 42-44.
- 王小燕. 细菌菌液脱硫的实验研究[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2003, 6(3): 1-4.
- 郑士民. 酸性工业气体的细菌脱硫[J]. 微生物学报, 1993, 33(3): 192-198.
- CHARYA C A, KAR R N, SUKLA L B. Bacterial removal of Sulfur from three different coals[J]. Fuel, 2001, 80: 2207-2216.
- 王永川. 细菌湿法烟气脱硫试验研究初探[J]. 中国电机工程学报, 2004, 28(8): 233-237.
- 张俊姣. 液相生化法烟气脱硫的研究—微生物的培养及脱硫技术[J]. 锅炉技术, 2003, 34(6): 70-73.
- PRINSLOO F F. Formation of transient iron(III)-sulfur(IV) complexes revisited application of rapid-scan techniques[J]. Inorg Chem, 1997, 36: 119-121.
- 赖庆柯. 酸性 Fe(III) 溶液催化氧化 S(IV) 的研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6): 1091-1097.
- KRAFT J, ELDIK R. Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur oxides in aqueous solution. 1. Formation of iron(III)-sulfur(IV) complexes[J]. Inorg Chem, 1989, 28: 2297-2305.

(编辑 柴 舒)

outlet is 4.25 mm, the spray angle of the nozzle will decrease with an increase of the liquid flow rate and when the clearance height at the nozzle outlet is greater than 4.25 mm, the spray angle under a same nozzle clearance height will increase with an increase of the liquid flow rate. **Key words:** spray type desulfuration tower nozzle, liquid film model, rupture, spray angle, average particle diameter

湿法烟气脱硫对锅炉稳定运行的影响与对策分析= **Effect of Wet-method Flue Gas Desulfurization on Boiler Stable Operation and Analysis of Related Countermeasures**[刊, 汉] / LI Da-zhong, ZHANG Rui-xiang (Automation Department, North China Electric Power University, Baoding, China, Post Code: 071000), SHUAI Guo-qiang (Guohua Dingzhou Power Generation Co. Ltd, Dingzhou, China, Post Code: 073000) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 677 ~ 680

The use of flue gas desulfurization (FGD) in power plants is one of the effective measures to reduce SO₂ emissions, among which limestone/plaster wet method desulfurization technology is the most proven one. However, in the FGD system, such problems as unreliability of the supercharged fan control system and a blockage in a gas-gas heater (GGH) have brought about many adverse effects to boiler stable operation. In practical applications, it is possible to open a bypass baffle in the desulfurization system and change the control mode to enhance the stability of boiler flue gas and air system. Measures, such as improving the GGH on-line wash mode etc. may be taken to effectively control the blockage. With Dingzhou Power Plant serving as an example, an in-depth analysis and study was conducted to seek solutions to the above problems. **Key words:** wet-method flue gas desulfuration, boiler stable operation, analysis of countermeasures

液相生化法烟气脱硫实验研究= **Experimental Study of Flue Gas Desulfuration by Using a Liquid-Phase Biochemical Method**[刊, 汉] / LIU Qi-wang, LIU Zhi-an, ZHANG Zhi-jian (College of Energy Source and Power Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot, China, Post Code: 010051), ZHANG Chun-feng (Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot, China, Post Code: 010051) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 681 ~ 683

By combining the transition metal (Fe³⁺/Fe²⁺ galvanic couple) catalytic oxidation with microbic metabolism function and making use of the strong oxidation of iron ion Fe³⁺, S(IV) can be oxidized to S(VI) with the iron ion Fe³⁺ being reduced to Fe²⁺ while the microbe (hereinafter referred to as DYB1 for short) metabolism function can be used to quickly convert Fe²⁺ to Fe³⁺. By a synergism of the latter two a desulfuration cycle can be completed. An indoor experiment was performed under the following parameter conditions: liquid/gas ratio, 2.70 ~ 8.40 L/m³, amount of ash conveyed, 16 ~ 30 g/min, wind speed inside the turbulence ball tower, 4 ~ 15 m/s, concentration of iron ion, 1.60 ~ 3.00 g/L (calculated on the basis of Fe₂O₃), pH value, 2.7 ~ 5.0, concentration of SO₂, 2574 ~ 5434 mg/m³. The test results show that the concentration of Fe³⁺ plays an obvious role of controlling the reaction and the products generated Fe²⁺ and SO₄²⁻ exercise an inhibitive role to the reaction, especially Fe²⁺, because the latter can react with HSO₃⁻ to produce an internal complex and affect the generation of SO₃⁻ free radical, putting an end to the reduction reaction of oxidization. After DYB1 has been added, Fe²⁺ can be effectively converted to Fe³⁺, enabling the above-cited reduction reaction of oxidization to sustain and continue. The desulfuration rate can be 19 ~ 49 percentage points higher than that under same conditions and when no DYB1 has been added. **Key words:** liquid-phase biochemical method, flue gas desulfuration, experimental study