

廢氣中硫化氫之脫硫、脫臭處理系統及實例

楊 顯 謨* 譯

有許多工業在生產或製造過程中必須做脫硫之處理，包括石油，焦灰爐之廢氣，天然瓦斯以及最近開發中之生質能源——沼氣等，為了去除極低濃度下就具有惡臭之原兇，目前已經開發出許多種脫硫設備。

現在已被採用之脫硫法可分為濕式與乾式兩種，乾式可用來處理低濃度硫化氫及脫除惡臭之用，其吸收劑則以氧化鐵，或者以活性碳為主體。

濕式者可分為兩大類，其一是以碳酸鉀水溶液，乙醇胺 (thanolamine) 溶液將硫化氫吸收去除，再依汽提 (Stripping) 方式將硫化氫分離，最後再以 Kirschenbaum 法將它氧化為硫黃的方法。

另外一種是利用含觸媒之鹼性水溶液將硫化氫吸收，並氧化直接生成硫黃之方法。

上述各種方法雖然都已被廣泛的應用，但尚有如下之缺點：

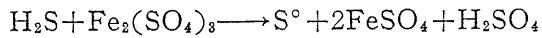
- 1.吸收液及觸媒會劣化。
- 2.會產生衍生物而消耗吸收液，或導致設備之故障。
- 3.需顧慮二氧化碳的影響。
- 4.需要加熱或加壓。
- 5.吸收液具有腐蝕性。

因此本公司新開發一種以硫酸鐵溶液做為吸收液，並利用微生物執行再生工作之獨特處理系統，茲介紹如後：

一、特徵及其原理：

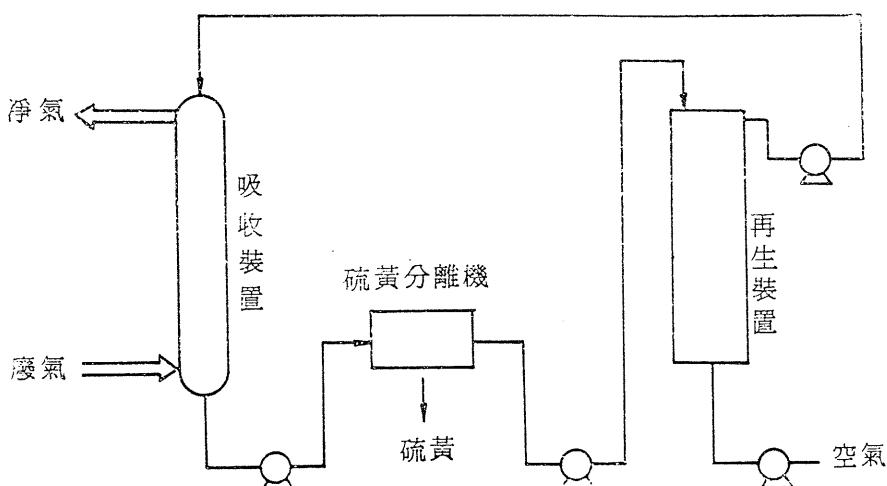
本脫硫法是利用硫酸鐵回收硫黃之濕式脫硫法，圖一為本處理之流程圖。

該吸收裝置，能將廢氣洗淨，而且當廢氣中之硫化氫被吸收液吸收之同時將它氧化生成硫黃，這時硫酸鐵則被還原為硫酸亞鐵，反應式如下：



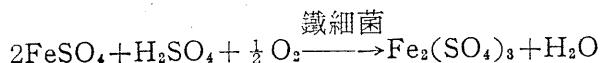
這種反應中不會產生硫代硫酸等衍生，而生成之硫黃，則可依賴脫水方式輕易分離之。還原成硫酸亞鐵形態之吸收液，於再生裝置中利用鐵細菌之作用氧化化為硫酸鐵再繼續循環

* 臺糖公司新營副產加工廠工程師



圖一、利用生物處理硫化氫之系統

利用，其反應式如下：



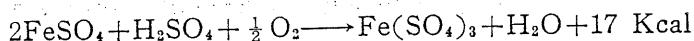
本脫硫法有如下之特點：

1. 吸收液因屬酸性，故不因接觸二氣化碳而影響其功能。
2. 吸收液為純無機鹽的硫酸鐵溶液，因此反應中不會產生衍生物而使吸收液劣化。
3. 在常溫常壓下有可能將硫黃回收。
4. 吸收液之再生依靠微生物來達成，故再生之成本低廉且穩定。
5. 濕的廢氣可以直接進行處理。

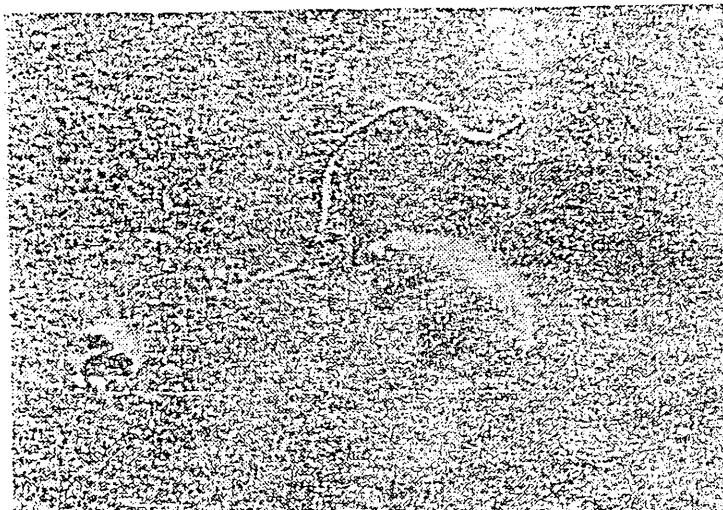
二、鐵 細 菌

鐵細菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)生存於一般的金屬礦山，特別是由硫化礦山湧出之泉水中。通常微生物僅能利用有機化合物做為能源及碳源，這種從屬營養菌(Heterotrophic microbe)在自然界佔了極多數，而少部分也廣為我們熟知的獨立營養菌(Autotrophic microbe)，則可利用無機化合物當做能源及碳源，如鐵細菌等屬之。

鐵細菌能在 pH 2.0~3.0之強酸下正常生長，也可利用將水中之二價鐵氧化成三價鐵時之反應獲得能量，及利用空氣中之二氣化碳做唯一的碳源，合成有機物質，以提供構成細胞之營養，這種好氣性菌能加速如下之氧化反應：



這種反應如在無細參與下反應非常遲緩，但當有鐵細菌存在時其氧化反應速度加快，其速度曾有高達五十萬倍之紀錄，照片一為鐵細菌之形態。



照片一、鐵細菌之形態

鐵細菌為 $0.5 \times 1.0\mu$ 大之短桿狀菌，有鞭毛，具運動性，為中溫性菌適宜在 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下正常生長，因為它是生物所以生長時也會受到種種物質之阻害，但因該菌原來就生長於金屬礦山中，所以具有很強之耐酸性（可耐受 pH 值低至 1.0）它在 Cu、Zn、Ni、Co、Mn、Cd、Cr 等重金屬離子達相當之濃度下，仍不影響其菌體之增殖與對二價鐵之氧化能力，但當 U、Mo、Sn 等離子達某一濃度時就會阻礙菌體之生長，尤其 Hg 及 Ag 級子對它具有很強之毒害，即使在極低的濃度下依然如此，其他如鹵素（Halogens）類，在其離子濃度達到一定之濃度時，大部份均會發生阻害情形，而大部份有機物在一般的濃度下則無影響，但在極高的濃度下也會產生阻害作用依菌株之不同而異，而且只要加以適當之馴養，其耐受性也有提高之可能。

三、鐵細菌之利用

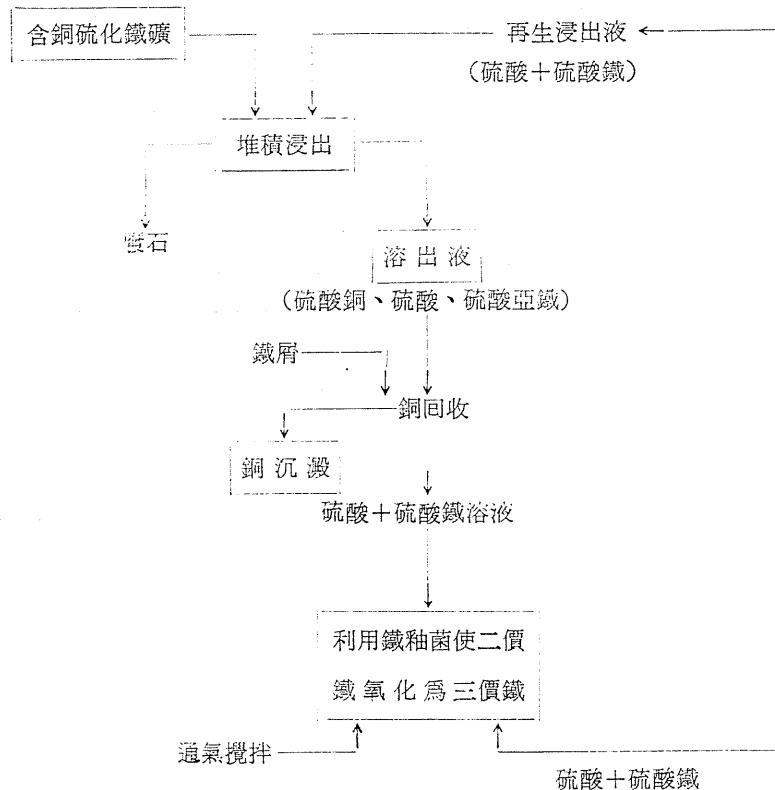
鐵細菌提供了礦業界實用之微生物選礦法（Bacteria leaching）及礦山廢水之處理。

微生物選礦法（Bacteria leaching）乃依賴微生物採礦之方法而言，通常以鐵細菌為主體，將礦石中之銅、鈾（Uranium）等重金屬抽出，這種技術在北美洲地區特別盛行，在美國以這種方式採銅者佔全美產銅量 $10 \sim 20\%$ 。圖二為利用細菌採礦之概要流程。

以鐵細菌處理礦山排水之方法是本公司所開發成功的，對具有強酸性含鐵量多之排水，可利用鐵細菌以低廉之費用將它氧化，這對後段之中和及沉澱處理，極有助益。

這種處理方式於1974年在本公司之棚原礦山開始運轉，然後將該技術移轉到福岡縣之日鐵礦業公司嘉穂炭礦古洞水及岩手縣之舊松尾礦山之排水處理工程上，並獲得良好之成效，對公害之防止貢獻極大，表一為處理水之水質。圖三為其處理流程之一。

又這種方式不僅對礦山之排水有效，對一般之煉製工場依然適用，以本公司位於秋田縣



圖二、利用鐵細菌生理循環將銅溶離之方法

之小坂礦場為例，該場煉製銅時所發生並經濕式處理後之煙灰，於1984年間開始採用——以鐵細菌進行鐵之氧化處理技術，處理情況良好，但因煉製工場之廢水含有各種有害離子，與礦山排水顯然不同，故必須先試圖提高細菌對有害物質之耐受性，目前已採用了高耐性，高氧化效率之鐵細菌，處理效果更加提高，並已獲得令人滿意的結果，表二為處理之水質。圖四為其處理流程。

四、高濃度廢氣之處理實例

本公司之關係企業 Barite (硫酸鋇) 工業公司於秋田縣之小坂工場，對生產銀鹽之過程中所發生之高濃度硫化氫廢氣，於1984年開始順利的採用了下列的處理技術，並獲得令人滿意之結果。圖五為其處理流程。

處理前、後之主要數據如下：

處理前： H_2S 70%

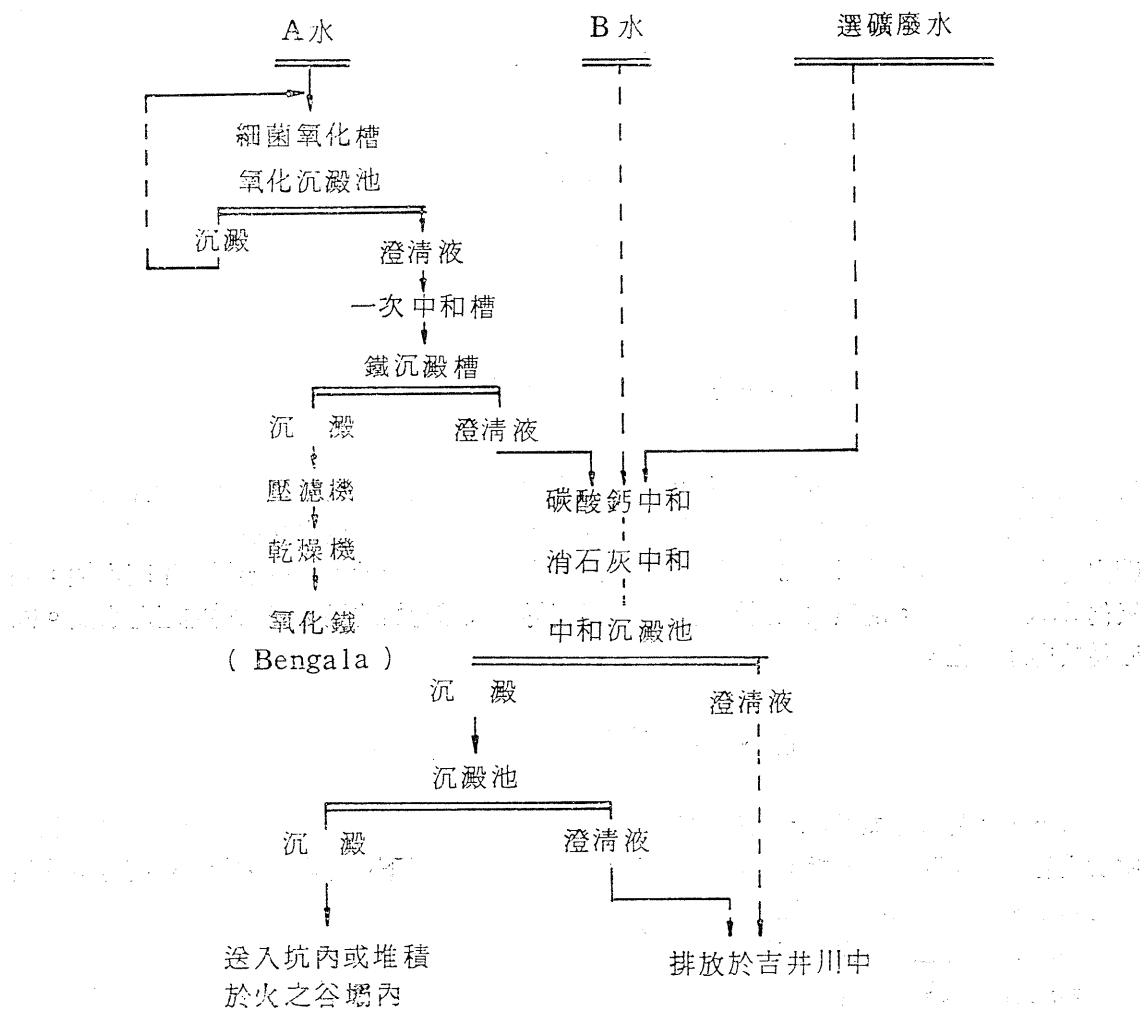
CO_2 20%

H_2O 10%

表一、棚原礦山、舊松尾礦山、嘉穗炭礦排水之水質、水量比較表

成分 礦山別	PH	Fe^{2+} (mg/l)	Fe^{3+} (mg/l)	Al (mg/l)	As (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	水溫 (°C)	水量 (m³/min)
棚 原	2.5	2,100	300	510	3	25	14.5	25	2.0
松 尾	1.5	1,167	0	224	10.8	0.02	0.40	20.0	20.0
嘉 穗	6.0	185	7	5	—	—	—	20	2.0

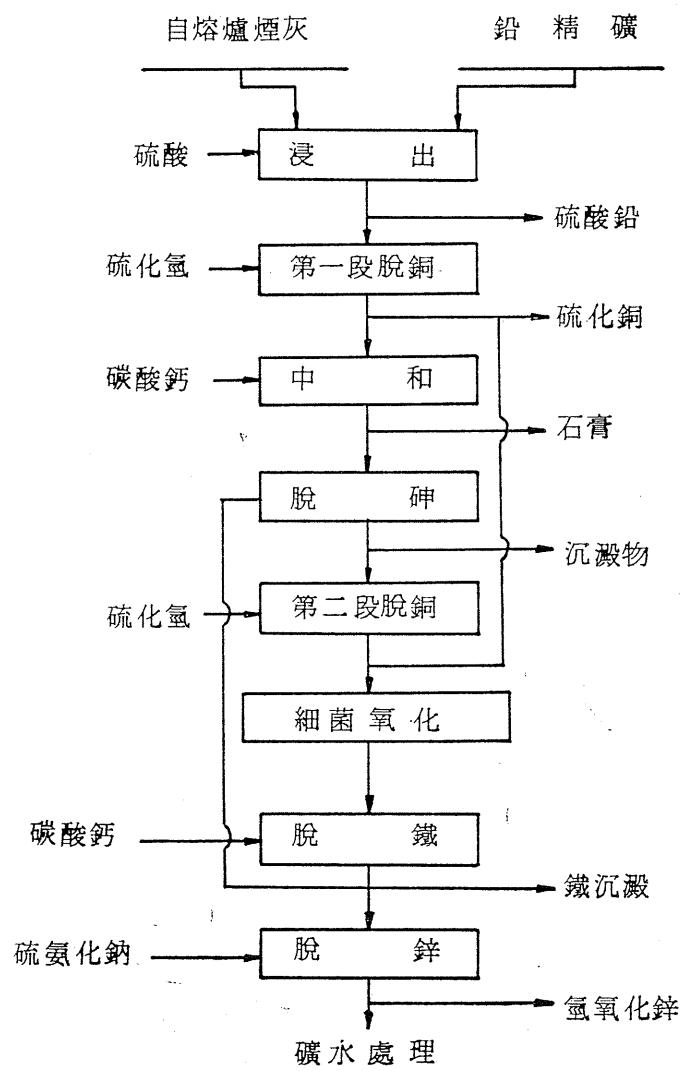
礦水處理系統圖



圖三、棚原礦山排水處理系統

表二、浸出液及細菌氧化原液之量與分析值

	數量 (m ³ /月)	Cu (g/l)	Zn (g/l)	Fe (g/l)	Cd (g/l)
濕式處理脫銅液	16,000	0.1	8.8	12.2	0.1
大谷地選礦排水	18,000	—	1.8	0.9	0.1



圖四、煙灰處理流程

處理後： H_2S 0 ppm

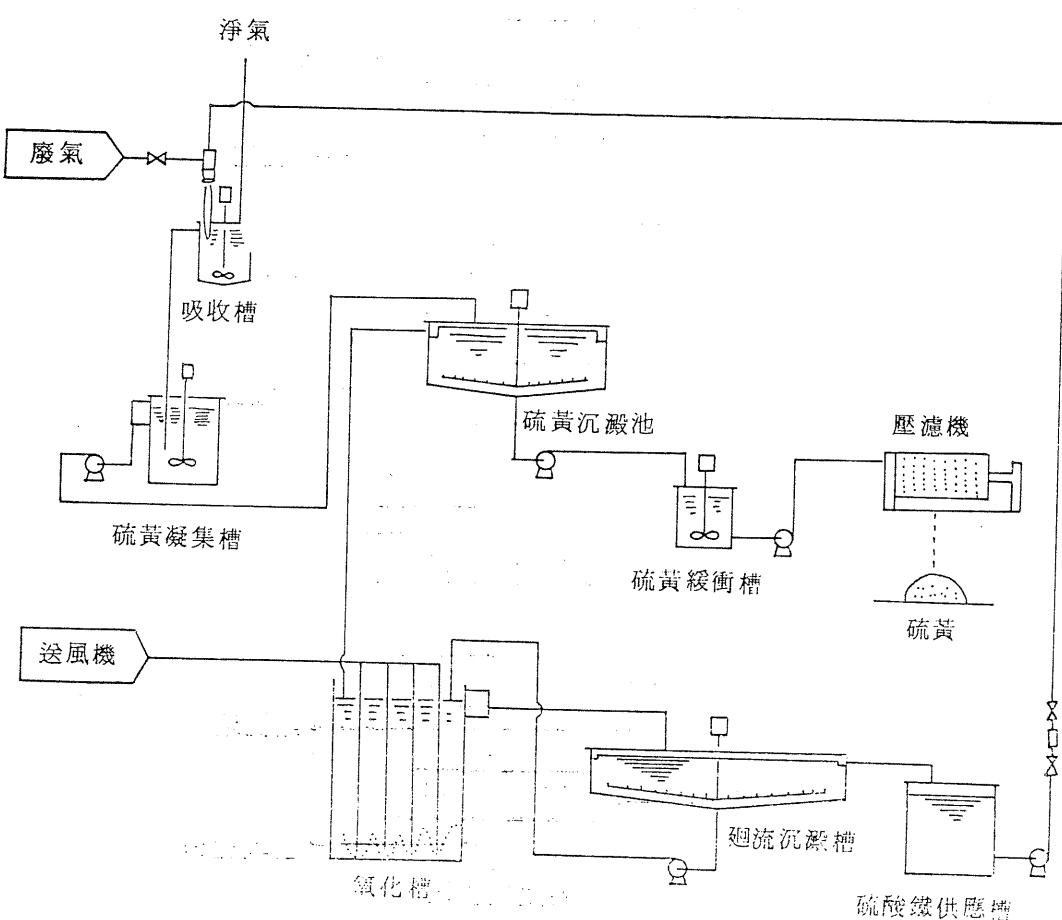
處理量： H_2S 160 t/月

吸收液濃度： Fe^{3+} 15 g/l

廢氣之清淨操作於噴射式清除裝置中進行，吸收液為硫酸鐵溶液，廢氣在清除裝置這一階段即可獲得完全處理，故可直接排放於大氣中。

從清除裝置流出之液體，收集在硫黃凝集槽內，這時因逐漸形成硫黃結晶而增加其沉降性，從硫黃凝集進入沉澱池後濃度提高，最後再以壓濾機脫水，所獲得之硫黃因品質優良，故可直接做為各種化學原料之用。

由硫黃沉澱池溢流之硫酸亞鐵溶液，流入裝有矽藻土做為鐵細菌擔體之氧化槽內，除能使其本身獲得氧化外，同時也為氧化槽內之細菌提供養分，菌體的濃度因而提高，也相對的提高了其氧化之效率，再生後之吸收液再送返吸收裝置中，如此周而復始循環使用。



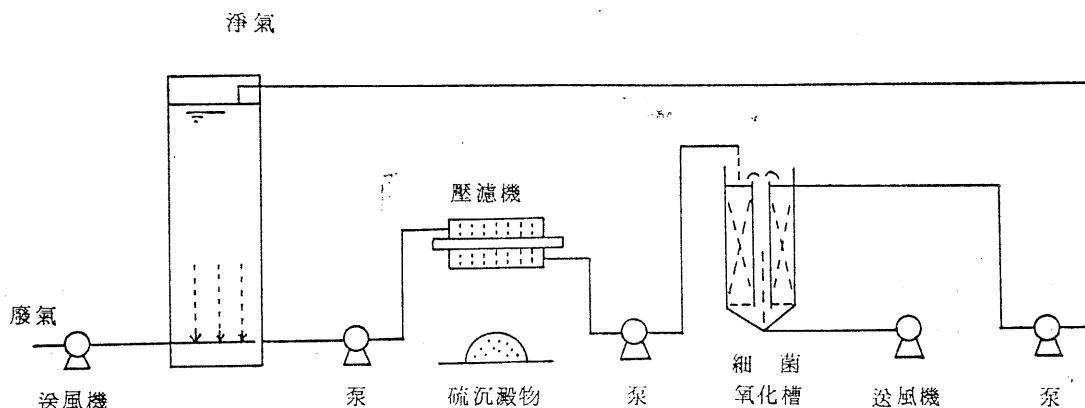
圖五、高濃度硫化氫氣體處理實例

氧化之成績非常理想，由於它是採用微生物處理的，故必須注意到工場每年都需要做定期的停工維修，而且其期間可能長達 2 ~ 3 週之久，這段期間如何維持細菌之生存？這個問題曾經一度引起困擾，但事實證明只要在停止運轉期間供應若干硫酸亞鐵，及實施間斷的曝氣即可解決了。

上述之處理系統，能在常溫常壓下輕易而完整的回收硫黃，故對公害之防止，以及節省能源方面提供極大之貢獻。

五、低濃度廢氣之處理系統

以上之實例如以硫化氫含量而言，屬於高濃度之處理範例，但一般廢氣中硫化氫含量低者佔大多數，故對這類廢氣之處理系統正進行開發中。圖六為其中之一個例子。



圖六、低濃度硫化氫處理系統

主要處理能力如下：

廢 氣 量：200~400 Nm³/hr

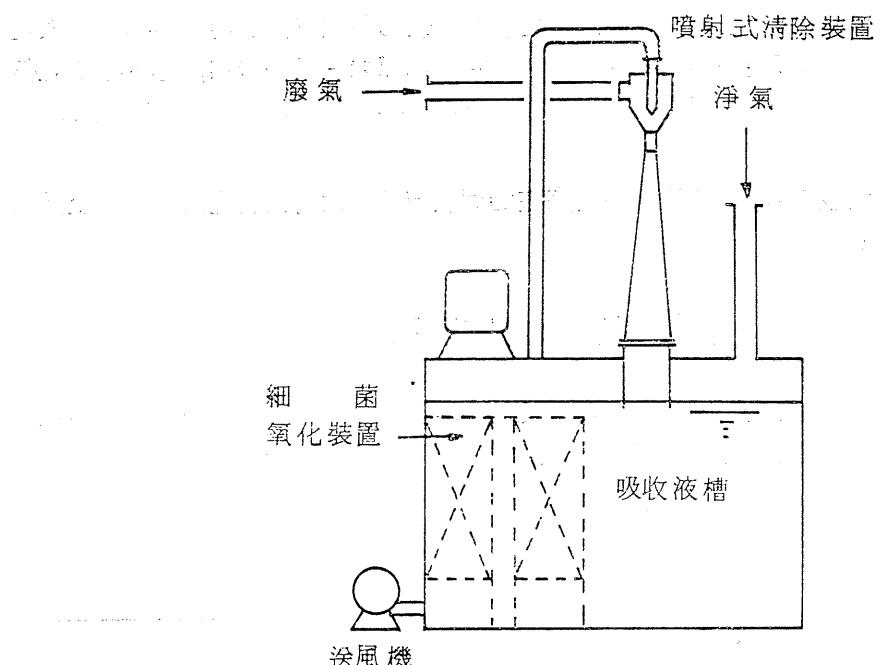
硫化氫濃度：500~2,000 ppm

脫 硫 率：95~99%

本裝置之吸收在去泡塔進行與噴射式清除裝置雷同，已開發完成利用鐵細菌之再生反應設備，因採用細菌體固定化技術，故安裝所需之面積不大。

又為提供小規模業者使用起見，也正開發如圖七所示之一體成型機種，期望不僅能處理小容量之硫化氫廢氣，更能兼具脫臭之功能。

本脫硫法是將過去從未在工程中考慮過的微生物技術導入，為具有許多特點之獨特方式，期望能提高效率，使本處理方式之應用範圍更加擴大。



圖七、小型 H_2S 處理裝置

後記：

近年來國民對周圍之生活環境品質要求日趨嚴格，故特選譯本文以饗讀者，更盼望有識之士早日研究開發，完成不造成公害之低成本脫硫處理系統，應用於國內工業上，造福大眾。

註：本文譯自1986年5月出版的化學裝置——ニューバイオ技術とその實用的利用特集中之「バイオ利用排ガス處理システム」一文。

原作者：大井日完二，服務於日本 Kanji OHIDA 同和礦業（株）研究開發部。