

文章编号: 1000-6524(2001)04-0467-04

# 生物技术在煤炭脱硫过程中的应用

魏德洲<sup>1</sup>, 周志付<sup>2</sup>, 林永波<sup>3</sup>

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 辽宁电力科学研究所 化学所, 辽宁 沈阳 110006; 3. 黑龙江省 环境保护科学研究院, 黑龙江 哈尔滨 150056)

**摘要:** 以沈阳红阳三矿的煤样为研究对象, 用氧化亚铁硫杆菌对其进行了生物直接浸出脱硫和生物预处理浮选脱硫的实验研究。结果表明, 在煤样含硫(全硫) 2.30% 的条件下, 用细菌浸出 20 d, 可以使煤样的含硫量下降到 1.20%, 脱硫率达 47.83%; 当对煤样进行生物预处理浮选脱硫时, 氧化亚铁硫杆菌菌液可明显改善脱硫效果, 在适宜的菌液用量下, 经过 3~10 min 的预处理, 可以使脱硫率比不经预处理时提高 10% 左右。

**关键词:** 生物技术; 煤炭; 脱硫

**中图分类号:** P618.11; X701.3

**文献标识码:** A

在我国, 煤炭既是主要的矿物燃料, 又是重要的化工原料, 火力发电、冶金、化工以至人民生活等方面都与煤炭紧密相关, 煤炭工业在国民经济中占有相当重要的地位<sup>[1]</sup>。煤炭无论是作为矿物燃料, 还是作为化工原料, 在其加工和利用过程中, 其中的硫大都以 SO<sub>2</sub> 的形式进入大气, 造成严重的环境污染。随着人们对生活质量要求的不断提高和保护生态环境意识的逐渐增强, 对燃煤含硫量的限制越来越严格, 不少大城市都已明确规定, 在市区内使用的燃煤, 其含硫量必须小于 0.5%, 从而使开发有效的煤炭脱硫技术成为当前的重要研究课题之一<sup>[2,3]</sup>。煤炭中的硫分为有机硫、无机硫和硫铁配位化合物 3 类<sup>[4]</sup>, 其中有机硫包括以硫醇、硫醚和噻吩形式存在的硫, 无机硫包括黄铁矿硫、硫酸盐硫和单质硫。本文着重介绍生物技术在脱除煤炭中黄铁矿硫方面的一些实验研究工作。

## 1 实验设备、材料及分析方法

### 1.1 实验设备及材料

实验用主要设备有 HZQ-XL 空气浴恒温振荡器、磁力搅拌器、浮选机等。实验材料包括氧化亚铁硫杆菌(简称 T. f 菌) Silvermen (9K) 培养基和 9/4K 培养基<sup>[5]</sup>、蒸馏水、煤样、捕收剂、起泡剂等。

T. f 菌是利用二价铁(Fe<sup>2+</sup>)、元素硫或硫化物在氧化过程中释放出的能量进行生命活动的一种化能自养型微生物<sup>[5]</sup>, 呈杆状, 最适宜的生长温度和 pH 值分别为 25~30 °C 和 2.0~3.5, 属严格和兼性自养型, 所需能源来自 Fe<sup>2+</sup>、S<sup>0</sup> 和无机硫化物, 可脱除 FeS<sub>2</sub>、S<sup>0</sup> 中的硫。煤样取自沈阳红阳三矿, 煤样各成分含量(w<sub>B</sub>%) 为全硫(St) 2.30、黄铁矿(Sp) 1.66、硫酸盐硫(Ss) 0.02、有机硫(So) 0.62、灰分(A) 32.11(以空气干燥基 Ad 为煤样分析基准)。

### 1.2 实验与分析方法

本项研究用重量法和美国 Leco 公司生产的 SC132 型自动测硫仪(红外线吸收法)测定煤中的硫; 采用

收稿日期: 2001-05-07

基金项目: 高等学校骨干教师资助计划资助项目

作者简介: 魏德洲(1956-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事矿物加工和环境工程领域的教学和科学研究工作。

生物浸出方法脱硫时,脱硫率表示为浸出处理前后煤炭中硫含量的差值占处理前硫含量的百分数;采用生物预处理浮选脱硫方法时,脱硫率采用我国学者借鉴浮选完善度指标提出的煤炭脱硫效率指标  $\eta_s$  来表示,其计算公式为<sup>[6]</sup>:

$$\eta_s = \left| \frac{y_j \times (S_y - S_j) \times 100}{S_y \times (100 - A_y - S_y)} \right|$$

式中:  $y_j$ 、 $S_j$ ——精煤产率和硫含量;  $A_y$ 、 $S_y$ ——原煤灰分和硫含量。 $\eta_s$  用于评定全硫脱除效果时,公式中的  $S_y$  和  $S_j$  均用全硫;用于评定黄铁矿硫脱除效果时,  $S_y$  和  $S_j$  均用黄铁矿硫。

T. f 菌的培养和浸出脱硫实验均在恒温振荡器中进行,振荡器的振荡频率为  $2.5 \text{ s}^{-1}$ ,温度保持在  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ 。浸出脱硫实验的初始 pH 值为 2.0。对煤样进行预处理的 T. f 菌液是用 9K 培养基对细菌培养 13 d 而获得的。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 生物浸出脱硫实验

生物浸出脱硫实验用 250 mL 三角瓶在恒温振荡器中进行,煤样的粒度为 0.055 mm,浸出浆体中煤样的质量分数为 10%。浸出脱硫分别在 150 mL 9K 培养基、9/4K 培养基和无铁培养基(除不加  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  外,其他成分与 9K 培养基的完全一样)等 3 种介质中进行,浸出时间为 10 d、15 d 和 20 d,实验结果如表 1 所示。

表 1 中的数据表明,随着介质中初始  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的降低,脱硫率逐渐上升,这与用 T. f 菌氧化黄铁矿、毒砂和黄铜矿的结果完全一致<sup>[7-10]</sup>。这是因为,当液相中含有  $\text{Fe}^{2+}$  时, T. f 菌首先将其氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,从中获取生长发育所需要的能量,这就延缓了细菌

与煤样中黄铁矿的接触,从而导致脱硫率下降。另一方面,尽管煤样已破碎至 0.055 mm,经过 20 d 的浸出,硫脱除率才达到 47.83%,这意味着若采用生物浸出脱硫工艺,则需要较长的处理时间方能获得令人满意的效果,这无疑会对该项技术的工业应用产生严重影响。

### 2.2 生物预处理浮选脱硫实验

生物预处理浮选脱硫实验使用的煤样粒度为 0.5 mm,捕收剂用量为 120 g/t,起泡剂用量为 32 g/t,浆体中煤样的质量分数为 11.76%,采用的实验流程如图 1 所示。

#### 2.2.1 不同介质的脱硫实验

为了考查微生物在煤炭浮选脱硫过程中的作用,分别用蒸馏水(150 mL)、9K 培养基(70 mL)+蒸馏水(80 mL)和 T. f 菌液(70 mL)+蒸馏水(80 mL)作介质,对煤样进行了浮选脱硫实验,其中 9K 培养基和 T. f 菌液的 pH 值均为 2.0。实验结果表明,上述 3 种介质中前 2 种脱硫率均约为 30%,而以 T. f 菌液+蒸馏水作介质进行浮选时,脱硫率则提高到 40% 左右。这表明,通过 T. f 菌液处理,的确能使浮选脱硫效果得到一定程度的改善。

#### 2.2.2 不同菌液用量的脱硫实验

T. f 菌液用量对煤样浮选脱硫效果的影响实验,是以 T. f 菌液

表 1 生物浸出脱硫实验结果  
Table 1 Experimental results of desulphurization by bioleaching

介质种类	处理后煤样含硫( w <sub>B</sub> / % )			脱硫率 / %		
	10 d	15 d	20 d	10 d	15 d	20 d
9K 培养基	2.29	2.21	1.86	0.43	3.91	19.13
9/4K 培养基	1.64	1.55	1.30	28.70	32.61	43.48
无铁培养基	1.48	1.47	1.20	35.65	36.09	47.83

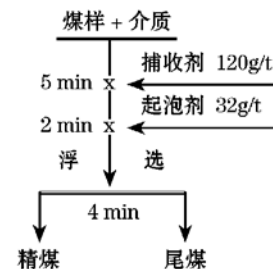


图 1 生物预处理浮选实验流程

Fig. 1 Flow sheet of microbial pretreatment and floatation

+ 蒸馏水作介质进行的。实验中介质加入量为 150 mL, 其中 T. f 菌液用量分别为 0 mL、40 mL、70 mL 和 100 mL, 结果对应的浮选脱硫率分别为 30.5%、34.1%、39.6% 和 32.3%。这一结果表明, 当 T. f 菌液用量较小时, 随着其用量的增加, 脱硫率也相应增大, 直到菌液的用量增加至 70 mL 时, 脱硫率达最大值。此后, 再增加菌液的用量, 脱硫率反而下降。这是因为, 添加适量的 T. f 菌液可有效地抑制黄铁矿, 使浮选精煤的含硫量明显降低, 反而提高煤样的浮选脱硫率; 而当 T. f 菌液用量过大时, 既抑制了黄铁矿, 又降低了煤颗粒的可浮性, 进而降低浮选精煤的产率, 导致脱硫率下降。

### 2.2.3 不同预处理时间的脱硫实验

以 70 mL T. f 菌液+ 80 mL 蒸馏水作介质, 加捕收剂和起泡剂进行浮选前的调浆预处理, 时间分别定为 3 min、5 min、10 min、20 min 和 30 min。结果不同预处理时间的脱硫率分别为 37.3%、39.3%、37.7%、24%、28%。这一结果表明, 煤样浮选前的预处理时间以 3~ 10 min 为宜, 预处理时间超过 10 min 后脱硫率反而下降。这主要是因为, 在预处理过程中, 受趋化性驱动, T. f 菌细胞首先吸附到黄铁矿颗粒表面, 降低其可浮性, 从而改善浮选脱硫效果; 而当预处理时间过长时, 一些多糖、多肽等粘性细菌分泌物会吸附到黄铁矿颗粒和煤颗粒的表面, 这既可能降低煤颗粒的可浮性, 导致浮选精煤的产率下降, 又可能使煤颗粒与黄铁矿颗粒互相粘附在一起, 导致以机械夹杂形式进入浮选精煤中的黄铁矿颗粒的数量增加, 这两方面的最终结果都会导致煤样的浮选脱硫率下降。

## 3 结 论

通过上述实验, 使我们就生物技术在煤炭脱硫过程中的应用问题, 得到了如下一些新的认识:

(1) 利用氧化亚铁硫杆菌可以直接浸出煤炭中以黄铁矿形式存在的硫, 但较长的浸出时间是影响这项技术在工业上推广应用的关键。

(2) 在煤炭的生物预处理浮选脱硫过程中, 发挥作用的是氧化亚铁硫杆菌的细胞及其粘性分泌物, 而细菌培养基中的化学成分对脱硫效果几乎没有影响。

(3) T. f 菌液的用量对煤样的生物预处理浮选脱硫效果有明显影响, 加入量不足或过多都不能获得满意的脱硫效果。

(4) 生物预处理的作用时间对煤样的生物预处理浮选脱硫效果也同样具有较大影响, 就本实验条件而言, 预处理时间以 3~ 10 min 为宜。如此短的预处理时间, 使得煤炭的生物预处理浮选脱硫工艺比生物浸出脱硫工艺更容易实现工业化。

就煤炭的生物预处理浮选脱硫而言, 本文介绍的仅是一些初步实验结果, 深入系统的研究工作尚在进行之中。

### 参考文献:

- [1] 《矿产资源综合利用手册》编辑委员会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000, 673~ 686.
- [2] 陈雪莉, 马喜军. 煤的生物浮选脱硫技术研究及发展[J]. 煤质技术, 1999, (5): 24~ 26.
- [3] 周志付, 王中谦, 崔振扬, 等. 燃煤微生物法脱硫研究及应用前景[J]. 中国电力, 2000, (11): 90~ 92.
- [4] Mrinal K B and Probin C G. A new form of sulfur in coal: the discovery of an iron\_sulfur coordination compound[J]. Fuel, 1998, 77 (9/10): 979~ 985.
- [5] 魏德洲. 资源微生物技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996, 53~ 66.
- [6] 王力, 刘泽常. 煤的燃前脱硫工艺[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1996, 93~ 96.
- [7] 张维庆, 魏德洲, 沈俊. 氧化亚铁硫杆菌对黄铜矿的氧化作用[J]. 矿冶工程, 1999, 19(3): 30~ 33.
- [8] 何良菊, 李秀艳, 周建民, 等.  $Fe^{2+}$ ,  $NH_4^+$  对氧化亚铁硫杆菌氧化黄铁矿的影响[J]. 黄金学报, 1999, 1(4): 278~ 280.

- [9] 李秀艳, 魏德洲, 郑龙熙. 氧化亚铁硫杆菌在黄铜矿颗粒表面的吸附规律及浸出作用[J]. 中国学术期刊文摘(科技快报), 2000, 6(7): 894~ 896.
- [10] 李秀艳, 魏德洲, 郑龙熙. 含砷金精矿生物预氧化过程中细菌吸附的作用[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2000, 21(6): 641~ 644.

## The Application of Biotechnology to the Desulphurization Process of Coal

WEI De\_zhou<sup>1</sup>, ZHOU Zhi\_fu<sup>2</sup> and LIN Yong\_bo<sup>3</sup>

(1. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Institute of Chemistry, Liaoning Electric Power Academy of Sciences, Shenyang 110006, China; 3. Heilongjiang Environmental Protection Academy of Sciences, Harbin 150056, China)

**Abstract:** This paper deals with the removing of pyritic sulfur from coal by means of biotechnology, which includes bioleaching and microbial retreat and floatation. The coal samples used, whose total sulfur was 2.30%, were taken from the Third Hongyang Mine in Shenyang. Through the process of bioleaching which lasted for 20 days, the total sulfur was reduced to 1.2% and the removing rate of sulfur was 47.83%. The suspension of thiobacillus ferrooxidans (T.f for short) can affect the desulphurizing results notably in the process of microbial retreat and floatation. Under the reasonable condition, the removing rate of sulfur can be increased by 10% or so in the period of microbial pretreatment which lasted for only 3 to 10 minutes.

**Key words:** biotechnology; coal; desulphurization