

图 4 STTC-DHA、VS 与 BOD₅ 平均去除率的关系
1. VS 2. STTC-DHA

把 TTC-DHA 检验看作是一种具有广义性的测定技术。

三、结 论

1. 对于生产性四级转盘的微生物总量，

可以通过测定生物膜的挥发性固体 (VS)、活性微生物数目 (AMN) 以及 TTC-DHA 等活性参数求得。

2. 在四级转盘系统中, VS、AMN 以及 TTC-DHA 的分布是不均衡的。总的说来, 它们均随着转盘级数的增加而依次降低, 这是污水在多级转盘中逐级净化的生化基础。

3. 生物膜 TTC-DHA 与 VS 显著相关 ($r = 0.992$), 并且它们均与进水中 BOD₅ 的平均去除率相关, 但比较而言, TTC-DHA 优于 VS。因此, TTC-DHA 可能将会成为测定转盘生物膜活性的有效参数。至于如何才能有效地将 TTC-DHA 测定技术应用于废水的生物转盘处理中, 很多问题尚待研究。

参 考 文 献

[1] 郑元景等, 生物膜法处理污水, 第 185 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1983 年。
 [2] 美国公共卫生协会编著, 张曾懿等译, 水和废水标准检验法(第十三版), 第 382 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1978 年。
 [3] 王家玲, 环境微生物学实验, 第 119 页, 高等教育出版社, 北京, 1988 年。
 [4] Klapwijk, A. et al., *Wat. Res.*, 8(2), 121 (1974)。

煤粒度和煤浆浓度对微生物法煤炭脱硫的影响

李 雷 张 兴

(中国矿业大学, 徐州 221008)

摘要 本文探讨了煤粒度和煤浆浓度对微生物脱硫的影响。实验结果表明, 煤粒度越小, 煤的脱硫率越高, 小于 0.054mm 粒径的煤样(煤浆浓度 10%), 微生物在 12 天时间内, 可脱除 44.1% 左右的硫, 使煤的总含硫量从 2.55% 降到 1.425%; 浓度为 10% 的煤浆(粒径 0.073—0.088mm) 脱硫效果最好, 微生物在 12 天时间内, 可脱除 38.9% 左右的硫, 使煤的总含硫量从 2.55% 降到 1.558%。从而确定出微生物法煤炭脱硫工艺的最佳粒径要求和煤浆浓度条件。

关键词 煤粒度, 煤浆浓度, 微生物法煤炭脱硫。

煤炭中一般都含有约 0.3—5% 的硫, 主要以黄铁矿 (FeS₂) 形式存在。煤炭直接燃烧或加工利用时, 大部分硫转化为 SO₂ 排入

大气, 造成严重的环境污染。煤炭脱硫方法很

收稿日期: 1991 年 3 月 21 日

多,按原理可分为物理法、化学法和生物法。生物法是通过生物氧化-还原反应使煤中硫得以脱除的方法。生物脱硫反应在常温常压下进行,生产成本低,不仅不会降低煤的热值,而且还能脱除煤中部分有机硫^[1]。由于生物脱硫技术有许多优于物理和化学脱硫工艺的特点,从而引起了世界各国的极大重视。国外在微生物煤脱硫技术方面,已做了大量的工作,有些已达半工业化水平^[2]。微生物脱硫受多种因素影响,本文通过单项实验主要探讨煤粒度和煤浆浓度对微生物脱硫的影响,以确定微生物脱硫工艺的最佳粒径要求和煤浆浓度条件。

一、实验部分

(一) 试验菌种

本实验所用原始菌种,采自枣庄矿务局朱子埠矿矿井水,矿井水 pH 值 3.0。用 9K^[3]培养基对其中微生物进行富集培养,然后分离出氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 和氧化硫硫杆菌 (*Thiobacillus thiooxidans*),再用 9K 培养基进行连续纯化和富集培养,最后制备成混合菌液经黄铁矿驯化后使用。

(二) 煤样与制备

煤样采自枣庄矿务局朱子埠矿,含总硫 2.55%。煤样破碎后,经不同级分筛分离,取 0.5—1.0 mm、0.073—0.088 mm、0.063—0.097 mm、< 0.054 mm 四种粒径范围的煤样做实验。

(三) 实验步骤与方法

1. 不同粒度煤样脱硫实验

(1) 煤样预处理 将 0.5—1.0 mm、0.063—0.097 mm、< 0.054 mm 的三种粒径范围煤样,分别用 0.5 mol · L⁻¹ HCl 溶液冲洗 3 次,然后过滤去掉冲洗液,再用蒸馏水洗至中性,过滤后 60℃ 烘干。

(2) 煤浆制备 取某一粒径范围煤样 10g 加入到 250ml 三角瓶中,注入 50ml 蒸馏

水,然后添加 15ml 菌液,最后补加蒸馏水至 100ml 处,配制成浓度为 10% 的煤浆,在摇床上预摇 30min 后,用 H₂SO₄ 将煤浆 pH 值调至 2.0。按三种粒径范围分别配制 3 组煤浆,每组 10 瓶。另外,取 0.063—0.097 mm 粒径煤样配制 2 瓶不添加菌液的煤浆做无菌对照。

(3) 摇瓶试验 将试验三角瓶放置在 THZ-82 型空气恒温振荡器上进行摇瓶试验,控制温度 30℃,转速 180r/min。摇瓶浸出 12 天,每天测定一次各试样煤浆 pH 值,每隔 2 天测定一次各试样煤浆 SO₄²⁻ 浓度,并定时添补蒸馏水,以使煤浆始终保持 100ml。

(4) 煤样后处理 摇瓶浸出试验结束后,将煤样过滤去除水分,用 0.5 mol · L⁻¹ HCl 冲洗煤样 3 次,然后用蒸馏水冲洗至中性,过滤后 60℃ 烘干。

(5) 测定试验后各组煤样总硫。

2. 不同浓度煤浆脱硫实验

(1) 煤样预处理 取粒径范围为 0.073—0.088 mm 的煤样进行预处理,方法同前。

(2) 煤浆制备 按 5%、10%、15%、20% 的浓度要求配制 4 种浓度的煤浆,每组 10 瓶。另外,取 10% 的浓度配制 2 瓶不添加菌液的煤浆做无菌对照。配制方法同前。

(3) 摇瓶试验 方法同前。

(4) 煤样后处理 方法同前。

(5) 测定试验后各组煤样总硫。

(四) 分析方法

1. 用美国产 SC-132 自动定硫仪测定煤样总硫。

2. 用 821 型袖珍数字 pH 离子计测定煤浆 pH 值。

3. 采用 721 分光光度计硫酸钡比浊法测定煤浆 SO₄²⁻ 浓度^[4]。

二、结果与讨论

(一) 煤粒度对微生物脱硫的影响

1. 试验前后煤样总硫的变化

不同粒度煤样的脱硫结果见表 1。可以

表 1 不同粒径煤样的脱硫率

煤样粒径 (mm)	0.5—1.0	0.063—0.097	<0.054	0.063—0.097 (无菌对照)
脱硫前总硫(%)	2.550	2.550	2.550	2.550
脱硫后总硫(%)	2.071	1.547	1.425	2.441
脱硫率(%)	18.8	39.3	44.1	4.3

看出煤样粒径越小，硫的脱除率越高。这表明微生物脱硫效果与煤的比表面积和分散程度有关。国内已有报道，煤浆中微生物有吸附和游离两种形式，吸附在煤粒表面的微生物比游离微生物的脱硫效果好得多^[2]。煤粒越细小，其比表面积就越大，煤粒表面的吸附微生物就越多，从而可提高煤的脱硫率。同时煤粒越细小，其分散程度就越高，FeS₂ 的暴露面也就越多，这有利于微生物对 FeS₂ 进行氧化。因此，细粒煤样的脱硫效果要好于粗粒煤样。由脱硫率可以看到，对照组试样因没有接种微生物其脱硫率仅为 4.3%，远比粒径同为 0.063—0.097 mm 的非对照组试样脱硫率低得多，这说明 FeS₂ 的自然氧化速率很慢，微生物在 FeS₂ 氧化中发挥了有效的作用。

2. 在脱硫过程中煤浆 pH 值的变化

微生物对煤中 FeS₂ 的氧化作用会引起煤浆 pH 值的变化，通过分析脱硫过程中不同粒度煤浆 pH 值的变化，可以了解煤粒度对微生物脱硫的影响。在脱硫过程中不同粒度煤浆 pH 值的变化如图 1 所示。头 3 天各组试样的 pH 值均有明显上升，这是煤中的一些碱性物质如方解石 (CaCO₃) 等溶出所致，因微生物对硫化物的氧化作用存在一个延迟期(适应期)^[3]，故各组试样的 pH 值都有一个较大的上升幅度。煤粒径越小的试样，pH 值上升幅度越大，显然粒径越小，其可溶性碱性物质暴露的就越多，溶出的也就越多。头 2 天 pH 值上升幅度最大，第 3 天上升幅

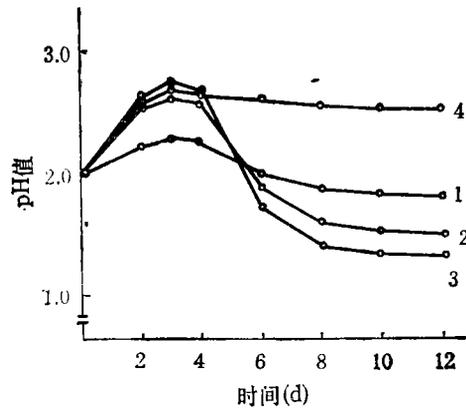


图 1 脱硫过程中不同粒度煤浆 pH 值的变化
1. 粒径为 0.5—1.0mm 2. 0.063—0.097mm
3. <0.054mm 4. 0.063—0.097mm 无菌对照

度已大为降低，第 3 天后 pH 值开始下降。可以认为，煤中碱性物质在头 2 天已基本溶出。从第 3 天起，除无菌对照组外其它各组试样的 pH 值都迅速下降，第 8 天时接近最低值，至第 12 天时已大大低于第 3 天时的 pH 值。上述结果表明，因微生物对煤中 FeS₂ 的氧化作用，1、2、3 组试样中有大量的酸生成。由 pH 曲线可以看出，粒径小于 0.054mm 的第 3 组试样 pH 值下降速度最快，生成的酸也最多，其次是第 2 组，然后是第 1 组，第 4 组试样因没有生物氧化作用，生成的酸很少，故 pH 值缓慢下降。这说明，煤粒径越小，微生物对 FeS₂ 的氧化效率越高，因而脱硫效果就越好。由对照组 pH 值的变化也可看出，FeS₂ 的自然氧化过程是很缓慢的。

3. 在脱硫过程中煤浆 SO₄²⁻ 浓度的变化

微生物对煤中 FeS₂ 的氧化会引起煤浆 SO₄²⁻ 浓度的改变，通过对脱硫过程中不同粒度煤浆 SO₄²⁻ 浓度变化的分析，也可看出煤粒度对微生物脱硫的影响关系。图 2 可见脱硫过程中不同粒度煤浆 SO₄²⁻ 浓度的变化。各组试样 SO₄²⁻ 浓度初始值有所不同，粒径小于 0.054mm 的第 3 组试样初始值最高，这是因为煤中含有少量的硫酸盐类物质，煤粒越细小，越有利于硫酸盐类物质的溶出。各

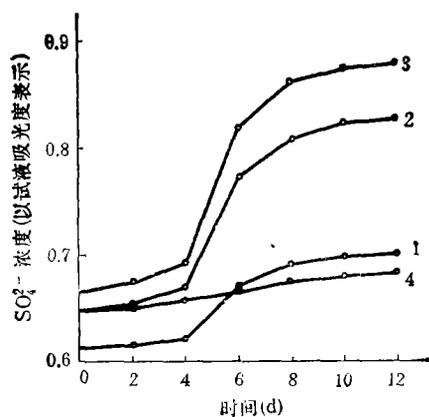


图2 脱硫过程中不同粒度煤浆 SO_4^{2-} 浓度的变化
1. 粒径为 0.5—1.0mm 2. 0.063—0.097mm
3. <0.054mm 4. 0.063—0.097mm 无菌对照

组曲线都处于上升趋势,头4天上升幅度都不大,因微生物对硫化物的氧化作用存在一个延迟期,所以前4天产生的影响还很小,可以认为,此阶段曲线上升的主要原因是煤粒自身含有的硫酸盐类物质的析出,以及硫化物缓慢的自然氧化。4天后,1、2、3组试样 SO_4^{2-} 浓度迅速上升,第8天时接近最大值,而无菌对照组试样 SO_4^{2-} 浓度仅缓慢上升,由此表明,由于微生物对煤中 FeS_2 的氧化作用,1、2、3组试样中生成了大量的硫酸和硫酸盐,粒径最小的第3组试样 SO_4^{2-} 浓度增加的速度最快,生成的硫酸和硫酸盐也最多,其次是第2组,最后是第1组,反映出微生物对煤中硫化物的氧化作用与煤粒度的相关性,即煤粒径越小,越有利于微生物对硫化物的氧化。由对照组 SO_4^{2-} 浓度的变化还反映出 FeS_2 的自然氧化速率远远低于生物氧化速率。上述结果与煤浆 pH 值变化的实验结果是一致的。

(二) 煤浆浓度对微生物脱硫的影响

1. 试验前后煤样总硫的变化

由表2不同浓度煤浆的脱硫结果表明,浓度为10%的煤浆(接种试样)脱硫效果最好,低于或高于此浓度,煤的脱硫率都有所下降。可以推测,在浓度为10%的煤浆中,微

表2 不同浓度煤浆的脱硫率

煤浆浓度	5%	10%	15%	20%	10% (无菌对照)
脱硫前总硫(%)	2.550	2.550	2.550	2.550	2.550
脱硫后总硫(%)	1.629	1.558	1.612	1.706	2.445
脱硫率(%)	36.1	38.9	36.8	33.1	4.1

生物可充分作用于煤粒,因而对 FeS_2 的氧化速率最高;在浓度为5%的煤浆中,一方面反应物浓度较低,另一方面煤浆中含有的微生物生长所需的能源较少,从而影响了微生物对 FeS_2 的氧化效果;在浓度为15%和20%的煤浆中,因加入的菌液量与浓度为10%的煤浆是一样的,故作用于煤粒的微生物数量相对减少,使微生物对 FeS_2 的氧化速率下降。这表明,煤浆浓度是影响微生物脱硫的重要因素之一。由本实验结果来看,微生物脱硫的最佳煤浆浓度为10%左右。此外,无菌对照组脱硫率仅为4.1%,远低于同为10%浓度的加菌液组,这与在不同粒度煤浆脱硫实验中得到的结果是相同的。

2. 在脱硫过程中煤浆 pH 值的变化

图3表明了脱硫过程中不同浓度煤浆 pH 值的变化。头4天 pH 值均有上升,4天

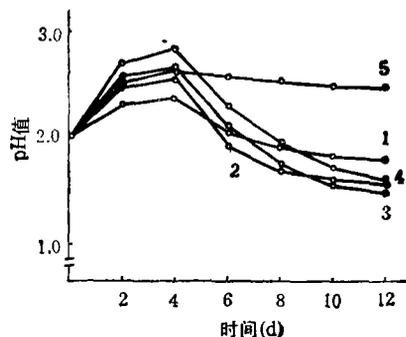


图3 脱硫过程中不同浓度煤浆 pH 值的变化
1. 浓度为 5% 2. 10% 3. 15% 4. 20%
5. 10% 无菌对照

后除无菌对照组外,其它各组试样的 pH 值都迅速下降,尤以浓度为10%的煤浆 pH 值下降速度最快,第8天时已接近最低值,而其它各组试样至第8天时脱硫仍在继续进行。

上述实验结果表明,在浓度为 10% 的煤浆中,微生物对 FeS₂ 的氧化效果最好。

3. 在脱硫过程中煤浆 SO₄²⁻ 浓度的变化
在脱硫过程中不同浓度煤浆 SO₄²⁻ 浓度的变化如图 4 所示。因不同浓度煤浆中煤样

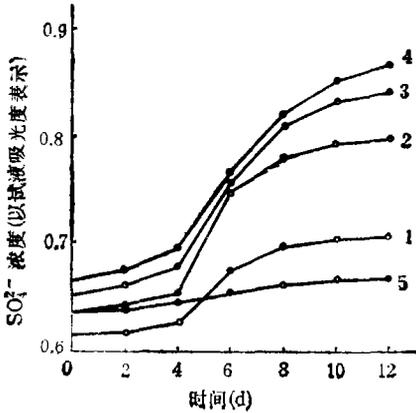


图 4 脱硫过程中不同浓度煤浆 SO₄²⁻ 浓度的变化
1. 浓度为 5% 2. 10% 3. 15% 4. 20%
5. 10% 无菌对照

数量不同,所以各组试样初始 SO₄²⁻ 浓度有一定差异,煤浆浓度为 20% 的第 4 组试样,煤样量相对较多,会有较多的硫酸盐类物质溶出,故初始 SO₄²⁻ 浓度最高。各组试样 SO₄²⁻ 浓度曲线都处于上升趋势,头 4 天上升幅度较小,自第 4 天起除无菌对照组外,其它各组试样 SO₄²⁻ 浓度均迅速上升,上升速度最快的

仍然是煤浆浓度为 10% 的第 2 组试样,其 SO₄²⁻ 浓度在第 8 天时已接近最大值,有效脱硫时间明显少于其它各组,从而再次证明,在 10% 的煤浆浓度条件下,微生物脱硫效果最好。由 SO₄²⁻ 浓度变化曲线可以看出,微生物脱硫大约存在 3—4 天的延迟期。

三、结 束 语

本文从脱硫过程中煤的脱硫率、煤浆 pH 值和 SO₄²⁻ 浓度的变化三个不同角度,探讨了煤粒度和煤浆浓度与微生物脱硫的关系。实验结果表明,煤粒度和煤浆浓度都是影响微生物脱硫的重要因素。在条件许可的情况下,煤炭破碎程度越高,煤粒径越小,微生物脱硫效果越好;煤浆浓度在 10% 左右,最有利于微生物脱硫的进行。

参 考 文 献

- [1] 竺桦等,煤炭综合利用(译丛),13(2),40(1990).
- [2] 徐毅等,微生物学报,30(2),134(1990).
- [3] 美国公共卫生协会等编著,宋仁元等译,水和废水标准检验法(第 15 版),第 737 页,中国建筑工业出版社,北京,1985 年.
- [4] 美国公共卫生协会等编著,宋仁元等译,水和废水标准检验法(第 15 版),第 404 页,中国建筑工业出版社,北京,1985 年.
- [5] 顾夏声、李献文,水处理微生物学基础,第 24 页,中国建筑工业出版社,北京,1980 年.

(上接第 82 页)

式中, V₀ 为 25.00ml 重蒸水空白所消耗 0.01 mol · L⁻¹ ($\frac{1}{5}$ KMnO₄) 高锰酸钾溶液的毫升数。

V_# 为所取水样的毫升数。

a 为稀释水样中所含重蒸水的比值。例如,25.00ml 含有 20.00ml 重蒸水时,

$$a = \frac{20.00}{25.00} = 0.8000$$

其它符号意义与前计算式相同。

5. 高锰酸钾溶液与草酸根离子的反应要

求在 60—80℃ 进行。本试验得知: 消解完毕试液在室温下以 4—5℃/min 的速度降温,应采取必要的保温措施。

参 考 文 献

- [1] 城乡建设环境保护部环境保护局,环境监测分析方法,第 150—152 页,环境科学出版社,北京,1986 年.
- [2] Schelkoph. G. M., Miline. D. B., *Anal. Chem.*, 60(19), 2060(1988).
- [3] Aysola. P. et al., *Anal. Chem.*, 59(11), 1582 (1987).
- [4] Nadkarni, R. A., *Anal. Chem.*, 56(12), 2233 (1984).
- [5] 陈学德,中国环境监测,5(2),20(1989).

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

most probably become an efficient parameter in determining RBC biological film activities.

Key words: rotating biological contractor (RBC), biological film activity, TTC-dehydrogenase activity.

Influence of Coal Size and Pulp Concentration upon Microbial Desulfurization of Coal. Li Lei, Zhang Xing (China University of Mining and Technology, Xuzhou): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(1), 1992, PP.

On the basis of experiments, this paper discusses the influence of coal size and pulp concentration upon microbial desulfurization of coal. Experimental results show that the smaller the coal size is, the higher the coal desulfurization rate will be. When the coal size is smaller than 0.054mm (coal pulp concentration is 10%), 44.1% of the sulfur in the coal can be removed in 12 days, thus reducing the total sulfur content of the coal from 2.55% to 1.425%. The optimum pulp concentration for coal desulfurization is 10%. Under this condition (coal size is 0.073—0.088mm), the microorganism can remove about 38.9% of the sulfur in the coal in 12 days, thus reducing the total sulfur content of the coal from 2.55% to 1.558%.

Key words: coal pulp concentration, coal desulfurization, Microbial desulfurization of coal.

Research of Ferrite Coating on Neutralization Precipitation Sludge. Tu Pingguan (Dept. of Biology, Tsinghua University, P. R. China), H. Abe (NEC Environmental Engineering Co., Japan), Y. Tamaura (Dept. of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan): *Chin. J. Environ. Sci.* 13 (1), 1992, PP.

The method of ferrite coating on neutralization precipitation sludge (NPS) was studied. Ferrite coating on NPS is influenced by various elements, such as total amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ adding reaction temperature, pH value, air velocity, oxidation—reduction potential and frequency of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ added. Low amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ added makes the results of coating worse. High reaction temperature is detrimental to the localization of Mn. However low reaction temperature is unfavourable for the coating of Cd, Cu and Zn. Low air velocity results in slow reaction rate which is not beneficial to coating. The coating reaction would be difficult to control at pH lower than 9. ORP has little influence on coating for the experimental conditions. The higher the frequency of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ addition is, the better the results of coating would be. In this experiment, complete ferrite film was found to be formed on the surface of small NPS particles. Through this kind of disposal process, heavy metal ions will no longer leach out from NPS under weak acidic conditions.

Key words: ferrite coating, heavy metal ions, neutralization precipitation sludge.

An Investigation of Noise Sources and Me-

asure of Noise Control in the City Underground Buildings. Chen Yanxun. (Chongqing Institute of Architecture and Engineering, Chongqing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(1), 1992, PP.

This paper presents some measurement data on the noise sources in the underground buildings, including blower rooms, pump rooms and generator rooms of diesel engine, discusses requirements of sound environment in different city underground buildings, and gives an analysis on the measurement data of underground constructions of air sound insulation.

Key words: underground building, noise source, noise control, sound insulation.

The Application of Linear-Schematic Method to the Analysis of Watermass Tracing Experiment Data in River. Guo Jianqing. (Farmland Irrigation Research Institute of MWR): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(1), 1992, PP.

A linear equation can be deduced by changing, properly, the analytic representation reflecting the variation of tracer's concentration in water mass tracing experiment under the condition that the first-order reaction rate constant (K1) is not equal to zero. Only the original observed data are included in the independent and dependent variables of the equation and three parameters (K1, D, U) are included in the linear constant. Thus, after knowing two constants by using linear-schematic method or linear-regression method, the other parameters can be obtained if either K1 or U is known.

Key words: Water mass tracing, linear schematic analysis.

A New Method for the Treatment of NO_x Containing Waste Gas. Yu Longxing (Department of Chemical Engineering, Shanghai Second Polytechnic University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13 (1), 1992, pp.

In this article, a new method for treating NO_x containing waste gas generated from the process of oxalic acid production by starch method is introduced. Firstly, the oxidative extent of NO_x gas is raised using air as oxidant. Then it is absorbed with water and 13% dilute nitric acid is formed. Secondly, the acid is used as an absorbent which is repeatedly sprayed over the NO_x containing waste gas under the presence of catalyst, thus resulting in 41% nitric acid. The acid can be recovered as a material for the production of oxalic acid with "starch method". Through discussions on the factors which influence the effect of absorbent spray, such as temperature and concentration of the spraying absorbent, the velocity of spray, and the variety and the sizes of the particles of the catalysts, the optimum conditions of the process are defined.

Key words: NO_x waste gas, absorption of NO_x gas.