

生物-非生物煤炭脱硫新技术的研究

陈 敏 徐复铭 吴宏翔 樊 旭

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要 对生物-非生物煤炭脱硫的原理、菌种及操作条件等问题进行了探讨和实验研究。实验结果表明非生物-乳化技术与生物脱硫技术结合应用, 大大提高了脱硫效率。在2-3d内煤炭黄铁矿硫去除率为53.2%, 总硫去除率为32.7%。而且改变煤粒度或反应条件均会改变总硫去除率, 最高可达47%(2d)。

关键词 煤炭脱硫, 生物净化, 生物-非生物综合技术。

煤炭均含有一定量的硫分, 其中以黄铁矿硫(FeS_2)为主要的无机硫成分, 其次为有机硫。它们在燃烧过程中转化为 SO_2 排入大气造成严重的污染。研究和开发降低煤炭燃烧引起的 SO_2 污染的方法是根治酸雨, 充分利用煤资源的重要途径。煤炭燃烧后脱硫(又称烟道气脱硫)技术上比较成熟, 但工艺复杂, 运转费用很高; 燃烧中脱硫不但技术不成熟, 而且成本高; 燃烧前脱硫(又称煤炭脱硫)较之中脱、后脱具有许多潜在的优势, 而且符合“预防为主”的方针。煤炭脱硫有化学法、物理法和生物法。物理、化学方法脱硫反应时间短, 但成本高, 反应条件严格(高温、高压), 脱硫不彻底而且煤能损失大。生物法脱硫反应条件温和、成本低, 但脱硫反应时间较长。

笔者在前人工作的基础上, 综合生物脱硫法、物理、化学脱硫法之长处, 提出煤炭脱硫的生物-非生物综合新技术, 并进行了基础实验研究, 以期确定最佳脱硫技术工艺条件, 为今后实现工业化奠定基础。

1 实验

1.1 实验菌种

(1) 硫杆菌属(*Thiobacillus*) 采用 Leathen 培养基和 starkey 培养基^[9], 从煤场积水中分离获得氧化亚铁硫杆菌(*T. ferrooxidans*)和氧化硫硫杆菌(*T. thiooxidans*)。其培养条件为: pH=3.0左右, 28℃, 摇床160 r/min 振荡培养(或通气泵曝气培养)。

(2) 硫化叶菌属(*sulfolobus*) 采用不同的培养基从汤山温泉水(70℃, pH=6)中分离获得嗜高温嗜酸性细菌。经鉴定为硫化叶菌属(*sulfolobus*, sp)。培养条件为 pH=3.0, 70℃, 摇床160 r/min 振荡培养(或通气泵曝气培养)。

1.2 分析方法

(1) 煤炭全硫量分析^[9] 采用经典的艾氏法。煤样与艾氏剂(氧化镁、碳酸钠混合物)混合灼烧生成硫酸镁、硫酸钠, 再在一定酸度条件下, 加入氯化钡生成硫酸钡沉淀。称出硫酸钡重量折算出煤的全硫含量。

(2) 煤炭黄铁矿硫含量分析 用硝酸提取煤中铁元素生成硝酸铁, 再根据 Fe^{3+} 分析, 间接测定煤样黄铁矿硫含量。

1.3 煤样制备

取自煤场(淮北煤矿)煤炭, 其全硫含量为0.88%; 黄铁矿硫含量为0.47%。

煤样经粉碎, 过-100目筛子制得煤粉(粒度 $\leq 153 \mu\text{m}$)备用。

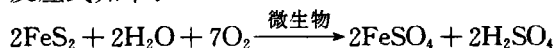
1.4 技术路线和原理

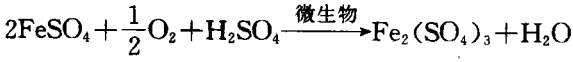
1.4.1 生物-非生物综合脱硫新技术

技术路线见图1。

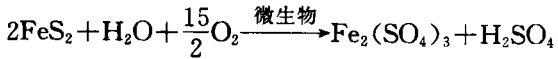
1.4.2 生物脱硫反应机理^[12]

微生物脱除煤中硫的代谢机理一般认为有以下2种途径: 直接氧化和间接氧化。直接氧化反应式如下:

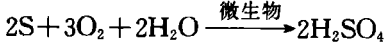
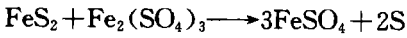




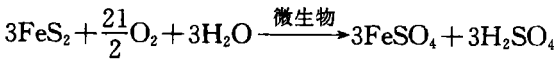
总反应式:



间接氧化反应式为:



总反应式为:



上述脱硫反应以黄铁矿硫为主。关于微生物去除煤炭有机硫的机理目前虽有种种假设,但看法尚不成熟。

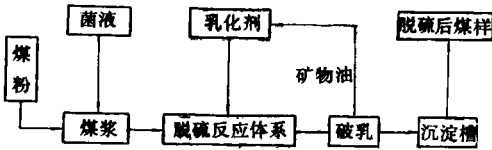


图1 生物-非生物脱硫技术路线

1.4.3 生物-非生物脱硫反应体系的构成及原理^[11]

在20%煤浆(添加适当营养物)中加入一定量微生物菌种(菌浓度大约为 1×10^9 个/L),培养一定时间后作为生物-非生物脱硫反应体系的水相。而油相(乳化剂)由煤油与适当比例的表面活性剂 span-80相混配制而成。水相与油相以1:1比例搅拌(或振荡)相混数分钟后形成相对稳定的生物-非生物脱硫反应体系。显微镜观察分析表明该体系为逆胶体溶液(即在油的乳液中分布微粒的水),而煤粒大多吸附于两相界面或存在于油相中^[11]。为此,笔者提出脱硫反应生物-非生物乳化体系模型(见图2)。因为煤颗粒易为煤油润湿,所以当乳化剂与水相形成油包水(W/O)型乳状液时,煤颗粒主要在油介质中,并且只略为水相所润湿,即位于两相液膜界面上。在这样的体系中,当进行脱硫反应时,由于煤炭脱硫反应产物 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等易输入水内相并富集,从而使整个反应速度加快,而且这个体系很可能促进黄铁矿硫的自然氧化速率。

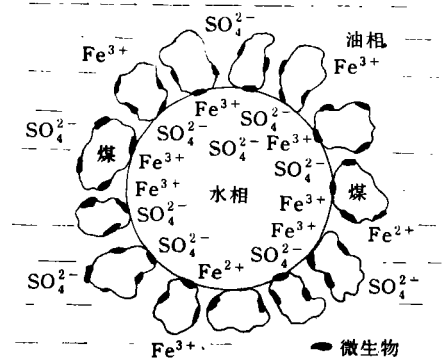
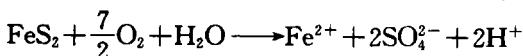


图2 生物-非生物脱硫反应模型

2 结果与讨论

2.1 硫杆菌-非生物脱硫反应体系

2.1.1 硫杆菌脱硫效果

用0.015%(NH_4)₂SO₄水溶液配制20%煤浆于锥形瓶中(pH=3.0),加入氧化亚铁硫杆菌(1×10^{10} 个/L左右),在28℃振荡水浴中培养(160 r/min),分别于4 d,7 d和10 d取煤样分析,其结果见表1。

表1 硫杆菌脱硫效果分析

处理时间 (d)	煤炭无机硫含量(%)		去除率 (%)	煤炭总硫含量(%)		去除率 (%)
	处理前	处理后		处理前	处理后	
4	0.47	0.28	40.4	0.88	0.75	14.3
7	0.35	0.18	48.5	0.67	0.52	22.4
10	0.35	0.11	68.5	0.67	0.45	32.8

从表1中我们可以看出硫杆菌主要脱除煤炭无机硫,脱除率可达68.5%(10 d),煤炭全硫去除为32.8%。

2.1.2 硫杆菌-非生物综合脱硫效果

根据图1所示技术路线,用0.015%(NH_4)₂SO₄溶液配制20%煤浆,在28℃,160 r/min条件下培养后进入生物-非生物脱硫反应体系,再反应1 d后终止实验,破乳(70℃,2 h)分析,其结果见表2。

实验结果表明乳化方法本身在无微生物参与情况下可去除14.1%的煤炭全硫。而生物与非生物技术结合可去除煤炭全硫的32.7%。从数据分析中可以推知生物-非生物脱硫反应体系

促进了煤炭脱硫反应，其总硫去除率(32.7%)大于微生物与非生物反应之和(13.4%+14.1%)。说明生物-非生物脱硫反应体系促进了微生物脱硫反应，使生物反应产物及自然氧化反应产物(Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 等)及时输出，避免产物的抑制作用。

从表2中我们还可以看出煤粒度对该反应影响很大，粒度 $\leq 74\text{ }\mu\text{m}$ 的煤粉经菌预处理2 d 乳 化1 d 后，其全硫去除率达45.8%，这可能是由于煤粒度的减小，扩大了脱硫反应的比表面积，使脱硫反应效率提高。

2.2 硫化叶菌-非生物脱硫反应体系

表2 硫杆菌-非生物反应体系脱硫效果分析

处 理 项 目	煤炭全硫含量(%)		去除率(%)	煤炭无机硫含量(%)		去除率(%)
	处理前	处理后		处理前	处理后	
有菌预处理2 d	0.880	0.762	13.4	0.47	0.34	27.7
有菌预处理后乳 化1 d	0.880	0.592	32.7	0.47	0.22	53.2
有菌预处理后乳 化2 d	0.880	0.597	32.1			
煤浆无菌乳 化	0.728	0.625	14.1			
煤 ¹⁾ 有菌乳 化1 d	0.693	0.376	45.8			

1) 煤粉为200目，粒度 $\leq 74\text{ }\mu\text{m}$ ，其余为-100目，粒度 $\leq 153\text{ }\mu\text{m}$

2.2.1 硫化叶菌脱硫效果

采用多种无机盐溶液配制20%煤浆于锥形瓶中(pH=3)，加入硫化叶菌(1×10^9 个/L 左

右)，65℃通气培养，分别于2 d、4 d、8 d 取煤样分析，结果见表3。

从表3中得知硫化叶菌不仅可脱除煤炭无

表3 硫化叶菌脱硫效果分析

时间 (d)	项 目	1 [#]			2 [#]			3 [#]
		全硫量 ¹⁾	无机硫量 ¹⁾	相对有机硫含量	全硫量	无机硫量	相对有机硫含量	全硫量
2	含硫量(%)	0.562			0.644			
	去除率(%)	22.8			11.5			
4	含硫量(%)	0.508	0.313	0.226	0.478	0.354	0.124	0.625
	去除率(%)	30.2	33.6	11.7	34.3	25.1	51.6	14.1
8	含硫量(%)	0.416	0.247	0.169	0.365	0.288	0.077	0.599
	去除率(%)	42.9	47.6	34	49.9	38.9	69.5	17.7

1) 原煤样全硫含量为0.728%，无机硫含量0.472%，相对有机硫含量0.256%

1[#]——0.015%(NH_4)₂SO₄水溶液为培养基 pH=3.0；3[#]——蒸馏水空白

2[#]——含K₂HPO₄(0.5 g/L)，(NH₄)₂SO₄·7H₂O(3.0 g/L)；MgSO₄·7H₂O(0.5 g/L)，KCl(0.1 g/L)，Ca(NO₃)₂(0.01 g/L)多种无机盐培养基(pH=3)

机硫，而且可有效脱除煤炭有机硫，而且脱硫效率高于硫杆菌。8 d 脱除煤炭全硫49.9%，有机硫去除率达69.5%。

2.2.2 硫化叶菌-非生物综合脱硫效果

根据图1所示技术路线，以2[#]培养基溶液配制20%煤浆，45℃，通气培养1 d 后进入生物-非生物脱硫反应体系，破乳(80℃，2 h)分析，结果见表4。

实验结果表明有菌参与的脱硫反应体系其

脱硫反应时间过短会影响其去除率，综合脱硫

表4 硫化叶菌-乳 化反应体系脱硫效果分析

项 目	煤炭全硫含量(%)		去除率 (%)
	处理前	处理后	
有菌预处理1 d	0.728	0.679	6.72
预处理1 d 后乳 化反应20 min	0.728	0.578	20.6
预处理1 d 后乳 化反应1 d	0.728	0.497	31.7
预处理1 d 后乳 化曝气反应1 d	1.72	0.92	47
无预处理直接乳 化反应20 min	1.72	1.51	12.7
无预处理直接乳 化反应1 d	0.728	0.625	14.2

反应1 d后总硫去除率达31.7%，而且曝气条件可加速反应的进行，综合脱硫反应1 d后去除总硫达47%。在无菌-非生物反应体系中，乳化反应时间的加长对总硫去除率影响不大。这说明菌-非生物脱硫反应体系的协同促进作用。

3 结论

(1) 生物-非生物脱硫反应体系可大大缩短脱硫反应时间，提高脱硫效果，2 d可去除煤炭全硫达47%。

(2) 煤粒度大小影响生物-非生物脱硫反应体系，减小煤粒度每天可提高脱硫率13.1%。

(3) 乳化脱硫技术在无菌参与条件下，其脱硫反应时间对煤炭脱硫率影响不大。而在有菌参与条件下，其生物-非生物综合脱硫反应时间以1 d为最好。

(4) 不同菌种、不同反应条件对生物-非生物脱硫反应效率有一定的影响。

总之，生物-非生物脱硫反应体系缩短了脱硫反应时间，脱硫效果明显，是一项很有发展前景的新技术。但是该技术目前主要还处于实验室研究阶段，在实用化或工业化应用上还有

许多问题有待研究，如①生物-非生物脱硫反应装置的开发；②矿物油的回用率及成本；③破乳技术的开发。相信通过不断的研究和实验，不久的将来生物-非生物脱硫新技术会发挥其巨大的潜力。

参考文献

- 1 徐复铭. 水利电力机械. 1991(1): 53
- 2 Kargi F, Robinson J M. Biotechnol. & Bioeng. 1985. 27: 41
- 3 Kilbane J. Trends in Biotechnology. 1989, 7(4): 97
- 4 Michael R. Applied and Environmental Microbiol.. 1981, 42(2): 259
- 5 Myerson A S, Kline P C. Biotechnol. & Bioeng.. 1984. 26: 92
- 6 Tuttle J H, Dugan P R. Can. J. Microbiol.. 1976, 22: 719
- 7 徐毅等. 微生物学报. 1990, 30(2): 134
- 8 李雷等. 环境科学. 1992, 13(1): 32
- 9 煤炭科学研究院北京煤炭科学研究所. 煤炭化验手册. 北京: 煤炭工业出版社, 1983: 326
- 10 俞毓馨. 环境工程微生物检验手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 114
- 11 吕春绪. 表面活性理论与技术. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992: 103
- 12 陈敏等. 华东工学院学报. 1993(3): 84

·环境信息·

欧洲国家与加拿大签署 SO₂协议

1994年6月，来自20多个欧洲国家和加拿大的政府官员，签署了一项关于SO₂排放的协议。联合国欧洲经济委员会订的这项协议，成为跨国界大气污染公约的一份草案。它促使欧洲大量削减排放量(很多国家削减80%)，目的在于减少酸雨对河流、森林和建筑物的影响。正象1985年签署的一份早期草案文件一样，美国拒绝签署这项协议。但这一次，英国、西班牙和波兰(它们燃烧大量煤，并拒绝参加1985年草案签字)，已在协议上签字。这项协议的目标与早先草案中所定的1980年基

线年有关。但有鉴于1985年协议规定所有国家都削减30%，这次削减取决于各国排放量的影响。所商定的这些数字按照精心计算和协商的年头来确定。瑞典、丹麦、芬兰和奥地利，到2000年将使排放量降低80%；德国到2005年将使排放量降低87%(部分通过停止其东部一些污染工厂的生产)。已在将燃煤发电改为燃气发电的英国，到2010年将使硫排放量降低80%。

淮海译自 ES & T, 1994, 28(8): 353A

Key words: wastewater treatment, two-phase granular sludge, UASB, mathematic model, anionic exchange.

Study on the photodegradation of Dyes in Aqueous Solution over a Ag-loaded TiO_2 Catalyst. Jiang Weichuan et al. (Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 15–18

Photodegradation of dyes in aqueous solution was investigated by irradiating with a 300 watts high pressure mercury lamp and using silver loaded titanium as a catalyst. The results show that the Ag loaded TiO_2 had a higher catalytic activity than a pure TiO_2 . An aqueous solution containing 50 mg/L of dye could be decoloured over a Ag loaded TiO_2 catalyst with a 40–60 min irradiation, which was 15–40 min less than that in the case of using a pure TiO_2 as a catalyst. The effects of temperature, pH, photo-intensity and quantity of catalyst agent were also investigated.

Key words: silver, catalyst, photodegradation, dye.

Radon Levels in the Regional Environment of Gejiu, Yunnan, and Their Relationship to the Geological Features. Lu Wei et al. (Tianjin Institute of Geology and Minerals, Tianjin 300107); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 19–22

By using a SSNTD method, the study on the concentrations of radon and its distribution and transportation patterns in the regional environment of Gejiu was carried out, during the period of 1990–1992, through an environ-geological field survey and the soil and indoor monitoring at selected sites, with 479 data obtained. The results show that, although uranium or thorium ores had not yet discovered in this area, the soil radon levels were generally higher than the world average of soil radon in the earth's crust. In the residential houses located on geological faults, there was an average indoor radon level of up to $471.9 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, much higher than the average radon level measured in some parts of this country in recent years. In contrast to the results reported in domestic and international literatures, the indoor radon levels in this area were higher in summer and lower in winter and were positively correlated to the number of building storeys, with the indoor radon level at a top storey being as much as 2.70 times that at a ground storey. This could be related to the environmental and geological factors in Gejiu area. It was suggested that

the measures for preventing radon from causing a cancer should be taken, including the construction of residential houses at a distance far away from the geological faults, and the prevention of ascending air streams with radon radiation from the escape into the residential rooms.

Key words: Gejiu area, radon level, soil, indoor.

Study on the Combined Bacteria-Emulsion Process for Coal Desulfurization. Chen Min, Xu Fuming et al. (School of chemical Eng., Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing 210094); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 23–26

A study was made on the principles of a combined bacteria-emulsion process for removing sulfur from coal, the species of bacteria used for this purpose, and the operation conditions of this process. The results show that a combination of emulsification technology with microbial desulfurization technology has substantially improved the efficiency of desulfurization. During a period of 2 or 3 days, 53.2% of pyrite were removed from coal at a total desulfurization rate of 32.7%. The sulfur removal varies with the changes in the size of coal particle and the conditions of reaction, with a maximum removal of up to 47% in 2 days.

Key words: coal desulfurization, microbial desulfurization, combined bacteria-emulsion, desulfurization process.

Study on Desulfuration Characteristics of Limestone with Thermogravimetric Analysis Technique. Liu Qianxin, Ni Xiaofen et al. (Thermoenergy Eng. Research Institute, Southeast Univ., Nanjing 210008); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 27–30

A thermogravimetric analyzer was used in studying the desulfuration reaction of limestones from Jiawang, Changshan and Tongshan in Xuzhou city. The effects of limestone type, desulfuration temperature, the concentration of SO_2 and limestone particle size on sorbent conversion rate were investigated; the values of constant K of chemical reaction velocity and the coefficient b of reaction velocity were calculated. A particle size of less than 0.5 mm gave a value of K in the range of $9.4 \times 10^{-4} - 22 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$; a particle size between 0.5–1.0 mm, $b = 1254 \text{ min}^{-1}$; and a particle size between 1.0–2.0 mm, $b = 1103 \text{ min}^{-1}$.

Key words: thermogravimetry, limestone, desulfuration.