

微生物法脱除煤炭中黄铁矿硫

徐毅 钟慧芳 蔡文六

(中国科学院微生物研究所, 北京)

用微生物法脱除四川松藻煤矿煤样中黄铁矿硫的初步试验已经完成。氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 在煤炭脱硫过程中起着重要作用。根据 pH 值、接种量、煤浆浓度、摇床转速、营养成分以及培养时间对微生物煤炭脱硫的影响, 确定了微生物煤炭脱硫的最佳条件。氧化亚铁硫杆菌在 8 天时间内, 可脱除 70% 左右的黄铁矿硫, 使煤的总含硫量从 2.45% 降到 1.12%, 低于国家规定标准(燃煤含硫量 1.50% 以下)。

另外, 还对提高微生物煤炭脱硫的一些措施及脱硫的机理进行了研究, 发现在黄铁矿上适应后的菌体比非适应菌体的脱硫能力强; 吸附在黄铁矿上的菌体比游离菌体的活性高; 微生物直接氧化机理在脱硫过程中起着主要作用; 同时还探讨了细菌处理后的煤样中还残留一部分不能被进一步作用的黄铁矿的原因。

关键词 氧化亚铁硫杆菌; 煤炭脱硫

由于煤炭燃烧引起的酸雨问题日益严重, 现在全世界在这方面已采取了许多措施。我国有关部门规定, 工业燃煤的含硫量一般不准超过 1.5%。然而煤炭中一般都含有一定量的硫(0.25—7.0%), 其中黄铁矿硫占主要, 其次是有机硫^[1]。

煤炭脱硫根据其性质可分为化学法、物理法和生物法。生物法由于具有成本低、能耗省、没有煤流失等优点, 因此受到广泛注意。

国外在微生物煤炭脱硫方面已做了大量工作^[2-5], 有些研究工作已达到半工业水平^[6], 并成立了一些公司, 使微生物煤炭脱硫工艺实现工业化^[7]。我国这方面工作基本上还是一个空白, 亟待开拓。本文着重叙述用微生物法脱除四川松藻煤矿黄铁矿硫的小型试验。

材料和方法

(一) 试验菌种

从四川松藻煤矿分离, 通过亚铁培养

基连续纯化, 并在黄铁矿上进行氧化试验, 选出高产菌种, 经鉴定为氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) T. f-4 菌株 (以下简称 T. f-4)。

(二) 培养条件

采用 Leathen 培养基^[8]培养细菌。两种能源: 硫酸亚铁 60g/L 或 -200 目黄铁矿粉 10g/L。

(三) 煤样与制备

试验煤样采自四川松藻煤矿, 含总硫 2.45%, 黄铁矿硫 1.885%, 有机硫 0.565%, 硫酸盐硫微量。煤样粒度都在 -200 目。

(四) 脱硫试验

1. 摇瓶浸出: 将 10g—200 目的煤样加到含有 100ml、一定 pH 值 Leathen 无机盐培养基 (除另有说明外) 的 250ml 三角瓶中, 预摇一天, 使煤浆 pH 值稳定在 2.0—2.5 左右, 然后加一定量菌种, 30℃, 160r/min 摇床培养浸出。除另有说明外,

本文于 1988 年 9 月 7 日收到。

一般浸出 9 天。脱硫后的煤样, 用 pH1.5 的盐酸溶液冲洗 3—5 次, 60℃ 烘干, 测定含硫量。无菌对照一般都加入 0.2g 硫酸汞作抑菌剂。

2. 煤样的两种处理法: (1) 脱硫前的冲洗预处理: 先在煤样中加入一定量的溶剂(如水, pH1.5 的盐酸或硫酸溶液), 预洗 24 小时, 然后过滤去掉冲洗液, 并用水洗至中性。最后于煤中加入新鲜培养基进行脱硫。(2) 脱硫后的盐酸后处理: 脱硫后, 在煤浆中加入浓盐酸, 使其浓度达到 1:20, 处理 30min 后过滤。

(五) 分析方法

用重铬酸钾容量法测铁; 硫酸钡沉淀法测定硫酸盐硫; 间接法测黄铁矿硫; ZCL 自动测硫仪测总硫^[9]; 血球计数器计细胞数; Hitachi S-450 型扫描电镜(附带 EDAX

9100/70 能谱仪) 观察煤样中黄铁矿的存在形式。

结 果

(一) 微生物煤炭脱硫条件

T.f-4 菌种煤炭脱硫条件试验的结果如图 1 和表 1。可以看出, 在单个试验条件下, T.f-4 菌的总脱硫期约为 12 天(煤总含硫量从 2.45% 降至 1.20%), 但到第 9 天, 脱硫量已接近最佳值。其它最佳条件为: 煤浆起始 pH 值为 2.2 (煤总含硫量从 2.45% 降至 1.18%), 接种量为 10^{12} 细胞/g · 黄铁矿(煤总含硫量从 2.45% 降至 1.09%), 煤浆浓度为 10% (煤总含硫量从 2.45% 降至 1.17%), 摇床转速 140—170 r/min 为最好(煤总含硫量从 2.45% 降至 1.18%), 转速增加或减少都会使脱硫率变

表 1 脱硫量与营养成分之间的关系

Table 1 Relationship between the amount of removal of sulfur and nutrients

| 营养 Nutrients | 无菌对照 Sterile control | 无营养 No nutrient | MgSO ₄ + K ₂ HPO ₄ | (NH ₄) ₂ SO ₄ + K ₂ HPO ₄ | (NH ₄) ₂ SO ₄ + MgSO ₄ | K ₂ HPO ₄ |
|---------------------------|----------------------------|---|---|---|---|---------------------------------|
| 总硫 Total (%) sulfur | 2.4 | 1.70 | 1.60 | 1.30 | 1.26 | 1.51 |
| 营养 Nutrients | MgSO ₄ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 10 × (NH ₄) ₂ SO ₄ | 20 × (NH ₄) ₂ SO ₄ | Leachen* medium | 9K** medium |
| 总硫 Total (%) sulfur | 1.51 | 1.20 | 1.26 | 1.30 | 1.36 | 1.54 |

菌种在亚铁-Leathen 培养基中培养, 对数生长期末收集; 接种量为 2.5×10^{10} 细胞/g · 黄铁矿; 营养成分的量按照 Leathen 培养基说明加入。

Bacterial cells harvested from the cultures grown in Fe²⁺-Leathen medium at the end of exponential growth; Nutrient amount added according to Leathen medium; Concentrations of cells inoculated, 2.5×10^{10} cells/g. pyrite

| Inorganic elements | Leathen(*) medium(g/L) | 9K(**) medium(g/L) |
|---|---------------------------|-----------------------|
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0.15 | 3.0 |
| K ₂ HPO ₄ | 0.05 | 0.5 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 0.05 | 0.5 |

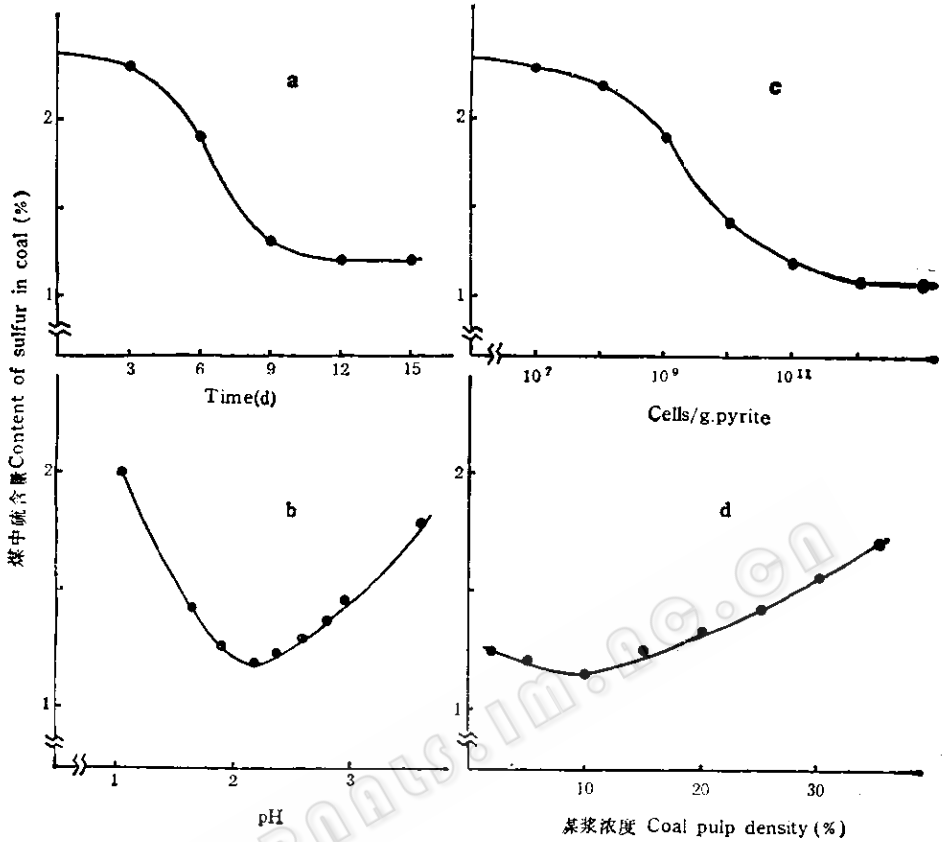


图1 微生物煤炭脱硫的条件试验

Fig. 1 Condition experiment of microbial desulfurization

a. 脱硫时间的影响; b. pH 值的影响; c. 接种量的影响; d. 煤浆浓度的影响条件: a. 菌种在亚铁-Leathen 培养基中培养; 接种量为 2.0×10^9 细胞/g·黄铁矿。b, c, d. 菌种在亚铁-Leathen 培养基中培养, 对数生长期末收集菌体, 接种量为 3.5×10^{10} 细胞/g·黄铁矿 (c. 接种量如图 1-c 中所示)

a. Effect of time; b. Effect of pH; c. Effect of inoculation; d. Effect of coal pulp density. Conditions: a. Bacterium grown in Fe^{2+} -Leathen medium; Concentrations of cells inoculated, 2.0×10^9 cells/gram pyrite. b, c, and d. Bacterial cells harvested from the cultures grown in Fe^{2+} -Leathen medium at the end of exponential growth; Concentrations of cells inoculated, 3.5×10^{10} cells/gram pyrite (c, inoculation as shown in Fig. 1, c)

差。另外脱硫的营养试验表明, 有三种情况脱硫效果差: (1) 煤浆中不加任何营养物; (2) 除不加硫酸铵外, 其他两种营养物硫酸镁和磷酸氢二钾或同时加或单加; (3) 9K 培养基成分。除此外, 只要加入硫酸铵的煤浆其脱硫效果都较好。

(二) 促进微生物煤炭脱硫的措施

1. 冲洗预处理: 为消除煤中碱性物质对脱硫的影响, 用稀盐酸、稀硫酸和水分别对煤样进行预处理, 结果见表 2。其中用稀盐酸和稀硫酸预处理的效果最理想, 水处理的较差, 不处理的明显不如预处理的脱硫效果好。

2. 盐酸后处理: 利用盐酸的高溶解性

表 2 煤样冲洗预处理对脱硫量的影响

Table 2 Effect of washing pretreatment of coal sample on the amount of removal of sulfur

| 冲洗预处理 Pretreatment | 不预处理 No pretreatment | H ₂ O | HCl pH1.5 | H ₂ SO ₄ pH1.5 |
|-----------------------|----------------------------|------------------|--------------|---|
| 总硫(%) Total sulfur | 1.3 | 1.2 | 1.13 | 1.13 |

菌种在亚铁-Leathen 培养基中培养; 接种量为 2.5×10^8 细胞/g·黄铁矿

Bacterium grown in Fe²⁺-Leathen medium;
Concentrations of cells inoculated, 2.5×10^8 cells/gram pyrite

以去掉脱硫中形成的一些不溶物(如黄钾铁钒), 结果见表 3。很明显, 对本试验的煤样来说, 脱硫后是否用盐酸(1:20)处理, 对煤样的含硫量影响很大。

表 3 煤样的盐酸(1:20)后处理对脱硫量的影响

Table 3 Effect of HCl (1:20) post-treatment of coal samples on the amount of removal of sulfur

| 盐酸后处理 HCl post-treatment | 不后处理 No post-treatment | 后处理 Post-treatment |
|--------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| 总硫(%) Total sulfur | 1.20 | 1.01 |

菌种在亚铁-Leathen 培养基中培养; 接种量为 2.5×10^8 细胞/g·黄铁矿

Bacterium grown in Fe²⁺-Leathen medium;
Concentrations of cells inoculated, 2.5×10^8 cells/gram pyrite

3. 不同能源条件下的菌种脱硫: 首先

表 4 不同能源条件的菌种对脱硫量的影响

Table 4 Effect of bacterial species from different energy conditions on the amount of removal of sulfur.

| 生理菌种 Physiological species | 无菌对照 Sterile control | 连续亚铁中培养的菌种 Continuous Fe ²⁺ -growing species | | 先于黄铁矿中培养, 再在亚铁中 转接一次的菌种 FeS ₂ →Fe ²⁺ -growing species | |
|----------------------------------|----------------------------|---|------|---|------|
| 接种量(%) Inoculation | 0 | 20 | 5 | 20 | 5 |
| 总硫(%) Total sulfur | 2.40 | 1.38 | 1.35 | 1.30 | 1.24 |

将同一菌种分别在不同能源(硫酸亚铁和黄铁矿)条件下培养, 而后均再于亚铁中转接一次, 当两者的细胞数达到 2.5×10^8 细胞/ml 时, 同时分别接种。结果见表 4。在黄铁矿上适应后的菌种比没适应的菌种的脱硫效果要好些。

(三) 微生物煤炭脱硫机理初步探讨

1. 游离和吸附菌的脱硫比较: 煤浆培养液中的菌体有吸附和游离两种形式。通过静止沉淀或过滤使固液分离, 然后分别接种, 比较两者的氧化活性(表 5)。吸附

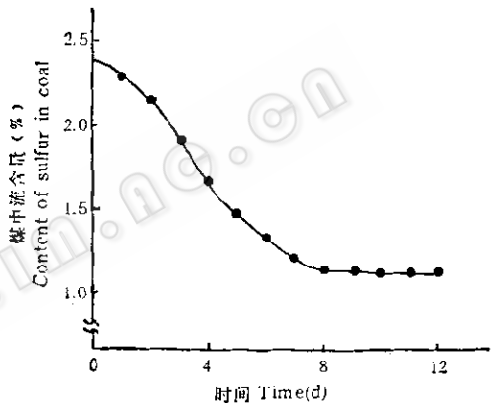


图 2 综合脱硫试验

Fig. 2 Comprehensive desulfurization experiment

菌种在黄铁矿-Leathen 培养基中培养; 接种量为 10%; 起始 pH12.2; 摇床转速为 160 转/分; 营养成分为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 0.15g/L; 煤浆浓度为 10%。Bacterium grown in pyrite-Leathen medium; Amount inoculated, 10%; Initial pH, 12.2; Shaking revolution, 160 r/min; Coal pulp density, 10%; Nutrient ingredient, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.15g/L.

表5 游离和吸附菌的脱硫量

Table 5 Comparison of amount of removal of sulfur between the free and attached bacteria

| 菌种 Species | 黄铁矿中培养的菌种 Bacterium grown in pyrite-Leathen medium | | | |
|--------------------------|---|---|---|---|
| | 10ml 混合菌液 10ml mixed bacterial solution | 10ml 上清菌液 10ml supernatant bacterial solution* | 10ml 过滤菌液 10ml filtered bacterial solution** | 10ml 菌液的滤渣 Filtered solid from 10ml bacte- rial solution |
| 接种物 Inoculum | | | | |
| 总硫(%) Total sulfur | 1.30 | 1.60 | 1.65 | 1.30 |

* 培养的菌液静放 30min 后,取上清菌液 Taking supernatant bacterial solution after the cultural solution was placed at a standstill for 30min.

** 用定性滤纸过滤 Filtering with qualitative filter paper.

表6 高铁离子对脱硫量的影响

Table 6 Effect of ferric ions on the amount of removal of sulfur

| 加入量(ml) Amount added | 无菌对照 Sterile control | 菌种在亚铁- Leathen 中培养 Bacterium grown in Fe ²⁺ -Leathen medium | 含 0.5mol/L 盐酸的 离心后的亚铁- Leathen 培养液 Centrifuged Fe ²⁺ -Leathen cultured solution (0.5 mol/L HCl) | | 离心后的亚铁- Leathen 培养液 Centrifuged Fe ²⁺ -Leathen cultured solution | | pH1.5 的硫酸高 铁化学试剂溶液 pH1.5 Fe ₂ (SO ₄) ₃ chemical reagent (53g/L) | |
|----------------------------|----------------------------|---|--|------|--|------|--|------|
| | | | 5 | 20 | 5 | 20 | 5 | 20 |
| 0 | | 20 | 5 | 20 | 5 | 20 | 5 | 20 |
| 总硫(%) Total sulfur | 2.37 | 1.50 | 2.30 | 2.31 | 2.40 | 2.42 | 2.40 | 2.40 |

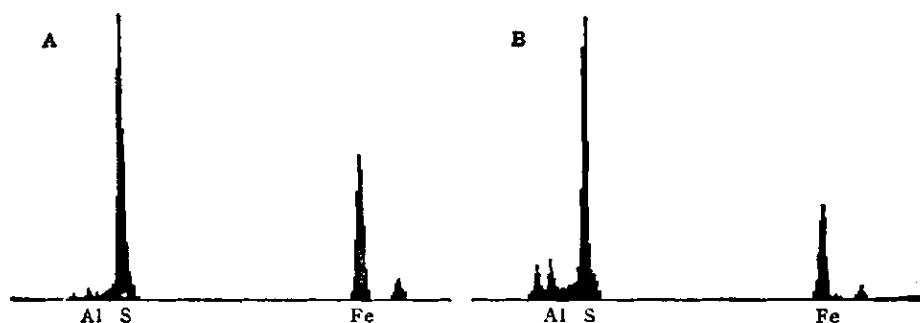


图3 黄铁矿(A)和脱硫前煤样(B)的能谱分析

Fig. 3 Energy dispersive X-ray analysis of pyrite(A) and untreated coal(B)

脱硫后煤样的能谱分析中没观察到黄铁矿的特征峰

Pyrite characteristic peaks of treated coal sample could not be detected in energy dispersive X-ray analysis

菌比游离菌的脱硫效果好得多。

2. 高铁离子对煤炭脱硫的影响: 本试验利用不同来源的高铁溶液作氧化剂来研究高铁离子对煤炭中黄铁矿脱除的影响(表6)。结果表明, 不论是细菌氧化后产生的高铁离子, 还是化学试剂的高铁离子都不使煤样中的黄铁矿氧化。可能在煤样黄铁矿的表面上有一对高铁离子的迟钝层。

(四) 微生物煤炭脱硫的综合试验

在前几个试验的基础上进行了综合试验, 即除考虑最佳试验条件外, 还考虑到菌种的氧化活性和今后的应用。图6的结果表明, 不仅使脱硫终止时间由12天减少为8天, 而且还大大缩短了细菌的适应期, 使最终煤样的总含硫量由原煤的2.45%降至1.12%。

(五) 脱硫前后煤样中黄铁矿的存在形式

通过化学分析发现, 脱硫后的煤样中还残存一部分黄铁矿。经过扫描电镜观察和能谱测定发现, 在脱硫前煤样的能谱图中可观察到黄铁矿的特征峰, 而脱硫后煤样的能谱扫描图中未观察到这种特征峰(图3)。

讨 论

本试验结果表明, 氧化亚铁硫杆菌能够有效地脱除松藻煤矿煤样中的黄铁矿硫。但试验条件对脱硫率也有明显影响。另外还发现在煤浆中只需添加少量硫酸铵, 其他营养物无需加入, 这说明煤中已含有绝大多数细菌生长所必需的营养物^[10]。松藻煤矿的煤样中含有相当量的碱性物质, 从而影响脱硫率, 通过对煤样进行预处理和后处理, 脱硫率都有一定程度提高。试验中还发现在黄铁矿上适应了菌种比未适应者脱硫活性高, 这可能与氧化亚铁硫

杆菌有两套能量氧化系统有关(即组成型的亚铁氧化系统和诱导型的硫氧化系统)。目前对细菌氧化黄铁矿的机理问题有两种观点, 即直接氧化和间接氧化机理^[11]。本试验结果表明, 对于松藻煤样中黄铁矿的微生物氧化来说, 直接氧化机理起主导作用。这是因为其一, 纯高铁离子对该煤矿煤样中的黄铁矿没有任何作用; 其二吸附在黄铁矿上的菌种比游离菌种的氧化活性高得多。采用在黄铁矿中培养的菌体作为起始菌种进行综合试验, 结果使煤样的含硫量在8天内从2.45%降至1.12%, 完全符合国家标准燃煤的含硫值(1.50%)。此外, 通过电镜观察及能谱分析说明, 脱硫后煤中残留的这部分未被作用的黄铁矿不可能是单体解离或连生形式的, 而只能是完全包裹在煤颗粒内的, 也就是说, 氧化亚铁硫杆菌只能脱除原煤中的单体解离和连生体的黄铁矿, 而对完全包裹的黄铁矿则无能为力。

参 考 文 献

- [1] 陆卫平: 生物工程学报, 2(1): 1-5, 1986。
- [2] Zarubina, A. M. et al.: *Izvest. Akad. Nauk SSR. Otdel. Tekh. Nauk Me. i Toplivo*, 1: 117-119, 1959.
- [3] Dugan, P. R. et al.: *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, Academic Press, New York, p. 223-250, 1978.
- [4] Hubner, T. F.: *Biohydrometallurgy*, Cagliari, Italy, p. 279-289, 1983.
- [5] Olsen, G. J. et al.: *Fuel*, 65: 1638-1646, 1986.
- [6] Vaseen, V. A.: *Processing and Utilization of High Sulfur Coals*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, p. 699-715, 1985.
- [7] *Bioprocessing Technology*, 8: 6, 1986.
- [8] Leathan, W. W. et al.: *J. Bacteriology*, 72(5): 700-703, 1956.
- [9] 煤炭科学研究所北京煤炭化学研究所: 煤炭化验手册, 煤炭工业出版社, 北京, p. 326-355, 1983。
- [10] Kos, C. H. et al.: *Biohydrometallurgy*, Cagliari, Italy, p. 479-490, 1983.

[1]: Wakao, N. et al.: *J. Gen. Appl. Microbiol.*,

30: 63—77, 1984.

MICROBIAL REMOVAL OF PYRITIC SULFUR FROM COAL

Xu Yi Zhong Huifang Cai Wenliu

(*Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing*)

A preliminary experiment in microbial removal of pyritic sulfur from coal sample of Song Zao mine in our country has recently been finished. The experimental results fully prove that *Thiobacillus ferrooxidans* plays an important role in desulfurization. The effects of pH, concentrations of cells inoculated, coal pulp density, shake revolution, nutrients and cultural time on microbial desulfurization were studied, and optimum desulfurization conditions were determined. Under the optimum conditions, *Thiobacillus ferrooxidans*-4 removed about 70% pyritic sulfur from coal and reduced total sulfur of coal from 2.45% to 1.12%.

In addition, some measures to enhance the rate of sulfur removal and the mechanism of desulfurization were also explored. It was

found that the pyritic sulfur-removing ability of the bacterium adapted to pyrite is greater than that of the non-adapted bacterium, and the bacterium attached to pyrite particles has higher activity of sulfur removal than the free one. Some treatments of coal samples can improve the results of sulfur removal; The direct bacterial leaching mechanism takes a major role in the process of sulfur removal. Moreover, the reason why there was some residual pyrite in coal after desulfurization was put forward.

Key words

Thiobacillus ferrooxidans; Desulfurization