

煤的微生物预处理浮选脱硫技术研究现状

陈强¹, 陈帅²

(1. 中国煤炭科工集团北京华宇工程有限公司, 河南平顶山 467002; 2. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽淮南 232000)

摘要:我国大气污染的主要污染物是烟尘(TSP)、SO₂和NO_x,其中以SO₂对环境的污染最为严重。因此,发展洁净煤技术降低煤炭使用过程中对环境的污染迫在眉睫。分析了煤中硫的形态及存在方式,比较了煤的燃前脱硫、燃烧中固硫和燃烧后烟气脱硫技术,介绍了煤的微生物预处理浮选脱硫技术的原理,阐述了国内外对该技术的研究现状,指出了研究中存在对微生物在黄铁矿颗粒表面的吸附和改性机理研究不够深入、缺少工业应用等问题,指出广泛引入微生物学等其他学科理论及技术,积极推广工业应用。

关键词:脱硫;微生物;浮选;氧化亚铁硫杆菌;红假单胞菌

中图分类号:TD925.5 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)03-0118-03

Research status of coal desulfurization by microbial pretreatment and flotation separation

CHEN Qiang¹, CHEN Shuai²

(1. Beijing Huayu Engineering Co., Ltd., China Coal Technology and Engineering Group Co., Ltd., Pingdingshan 467002, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232000, China)

Abstract: In China, TSP, SO₂ and NO_x were the main pollutant. Among them, SO₂ was the most serious pollutant. Since most of SO₂ was from coal combustion, so developing clean coal technology was extremely urgent. The sulfur speciation and existence in coal was introduced. The desulfurization technologies before combustion, sulfur solidifying technologies during combustion and flue gas desulfurization were compared. The mechanism and application of coal desulfurization by microbial pretreatment and flotation separation was introduced. On the surface of pyrite particles, the research of adsorption and modification mechanism of microorganisms was still not deep, there were also no referable industrial application examples. So the introduce of microbiology theory and technology, relevant industrial application promotion were the main measures.

Key words: desulfurization; microorganism; flotation; thiobacillus ferrooxidans; thiodobacter sphaeroides

0 引言

我国基本的资源状况是“富煤、贫油、少气”,煤炭在我国能源结构中占3/4的份额,其中,约有80%的煤炭作为燃料。虽然我国已大力发展煤制气、煤制油等新技术,以期实现煤炭的清洁、高效利用,但由于技术发展仍处起步阶段,且煤化工的发展受地域限制(主要是水源)严重,因此短期内不能得到全面应用。我国全硫大于2%的高硫煤储量占煤炭总储量的1/3,每年燃煤所排放的SO₂占全国总

排放量的90%,约50~70 Mt,对环境造成了严重的污染^[1-3]。煤中硫按赋存状态区分,可分为无机硫和有机硫2类,通过常规的煤炭分选技术可以脱除煤中90%左右的无机硫,但对于有机硫目前仍没有很好的分解技术。随着国家环保力度的加大,燃煤脱硫技术受到了广泛的重视。

1 煤中硫的形态

煤中硫的形态包括有机硫和无机硫。全硫含量在0.5%以下的煤中硫多以有机硫为主,主要来自

收稿日期:2014-10-27;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.03.030

作者简介:陈强(1983—),男,安徽蚌埠人,工程师,从事选煤厂设计工作。E-mail:15093771126@163.com

引用格式:陈强,陈帅.煤的微生物预处理浮选脱硫技术研究现状[J].洁净煤技术,2015,21(3):118-120.

CHEN Qiang, CHEN Shuai. Research status of coal desulfurization by microbial pretreatment and flotation separation[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 118-120.

于成煤原始植物中的蛋白质;全硫大于 2% 的煤中硫多以无机硫为主,硫酸盐硫的含量在 1% ~ 2%。对煤中有机硫的认识至今不够完全,大体上测出以硫醇、硫化物或醚类、含噻吩环的芳香体系、硫醌类、二硫化物或硫蒽类等形式存在。煤中的无机硫主要以硫化矿物形式存在,多为黄铁矿,也有少量的白铁矿、砷黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿;硫酸盐矿物主要是石膏和绿矾^[4]。

2 燃煤脱硫技术

燃煤脱硫技术分为燃烧前脱硫、燃烧中固硫和燃烧后烟气脱硫。燃烧中固硫加入的固硫添加剂会影响煤的热值并增加煤耗,且高温下易分解为 SO_2 ;燃烧后烟气脱硫工艺基建投资及运行成本高^[5];燃烧前脱硫技术具有低成本、高效率的优势,并可实现在源头治理 SO_2 。

燃烧前脱硫技术包括物理法、化学法、生物法。物理法是根据煤和煤中硫物理性质的差异而采取的处理方法,如重选、浮选、磁选、电选等,仅可脱除煤中无机硫,主要是黄铁矿硫;化学法是通过加入可与煤中硫反应的化学物质脱除硫的方法,有机、无机硫均可脱除,能耗大、成本高,甚至会破坏煤的分子结构;生物法是利用微生物对有机、无机硫的氧化而脱除硫的方法,能脱除结构复杂、粒度很细的无机硫及部分有机硫,是一种极受欢迎的脱硫法^[6-7]。

在研究中发现,煤必须破碎到很小的粒度,才能实现微细嵌布黄铁矿的解离,浮选是细粒煤脱硫广泛采用且有发展基础的方法。将浮选和生物法结合的微生物预处理浮选脱硫方法可实现优势互补、扬长避短,并在近年来取得了很大进展^[8]。

3 煤的微生物预处理浮选脱硫技术

3.1 技术原理

由于碳质污染,煤系黄铁矿天然可浮性较高^[9]。在浮选过程中需加抑制剂,改变煤系黄铁矿疏水性,从而实现煤的脱硫分选。微生物表面存在脂肪酸基等官能团,如微生物体和矿体表面能通过某种作用产生吸附,矿物表面性质将被微生物的表面性质所影响或取代。通过该方式可不同程度地改变矿物表面的物理化学性质,如疏水性、表面电性、吸附性、表面元素的氧化-还原等。

煤的微生物预处理浮选脱硫技术是将微生物用作煤的浮选抑制剂而进行脱硫的技术。将专门筛

选、培育的表面具有一定亲水性或带有一定电性,且能在煤浆中对疏水的黄铁矿表面快速、选择性吸附和表面改性的某种微生物加入浮选煤浆进行调浆预处理,使细菌在黄铁矿表面产生快速选择性吸附,抑制黄铁矿的可浮性,从而强化浮选过程黄铁矿的脱除和分离效果^[10]。

3.2 研究现状

3.2.1 脱硫菌种筛选的研究

我国研究微生物脱硫起步较晚。20 世纪 90 年代初,中国科学院微生物研究所武秀琴等^[7]用松藻煤矿分离到的氧化亚铁硫杆菌处理黄铁矿并用其脱除了四川南桐煤矿中 86.11% ~ 95.16% 的黄铁矿硫。张明旭等^[8]研究了氧化亚铁硫杆菌、球红假单胞菌、德阿哈昆假单胞菌、大肠杆菌对浮选脱硫的影响;周桂英等^[11]研究了草分枝杆菌作为预处理剂对浮选脱硫的影响;巩冠群等^[12]研究了白腐菌作为预处理剂对浮选脱硫的影响。研究表明,氧化亚铁硫杆菌和红假单胞菌对浮选脱硫影响最为显著,是很有发展前途的菌种。

3.2.2 微生物脱硫影响因素研究

煤的微生物预处理浮选脱硫技术近年来飞速发展,因环保、低耗、高效的优点,受到青睐,是一种很有前途的燃煤脱硫技术。

魏德洲等^[13]选取氧化亚铁硫杆菌进行了微生物预处理浮选脱硫的研究,研究了煤粒度、不同驯化菌种、不同菌液组成对微生物预处理浮选脱硫效果的影响。结果表明在选定因素条件下,各因素对煤中硫脱除影响的主次顺序依次为:煤样粒度 > 菌液用量 > 预接触时间。最佳的煤样粒度为 0.50 ~ 1 mm。

周志付等^[14]对不同培养基驯化菌液的脱硫效果和浮选药剂用量进行了研究。①用黄铁矿和煤驯化的菌液的脱硫率和脱灰率明显高于 9 k 菌液,同时用黄铁矿驯化的菌液又要比用煤驯化的菌液的脱硫率和脱灰率高一些。②无论是用培养基驯化的菌液还是用黄铁矿和煤驯化的菌液,加药量的最佳值均为捕收剂煤油用量为 121 g/t,起泡剂 2 号油用量为 32 g/t。

周长春等^[15-16]选取红假单胞菌和氧化亚铁硫杆菌研究了煤的微生物浮选脱硫影响因素,认为菌种的诱导驯化、预处理时间、体系的 pH 值、矿浆浓度、细菌浓度等因素都对脱硫效果有显著影响:①红假单胞菌预处理时间 15 min,矿浆浓度 10%, pH =

7,菌液浓度 10 个/L,脱硫效果最好。②氧化亚铁硫杆菌预处理时间 10 min,矿浆浓度 10%,pH 为 1~2 时,脱硫效果最好。

张明旭等^[10]通过对实际高硫煤中的黄铁矿和较纯净低硫煤配制的人工煤样进行了不同菌种和不同条件下的微生物预处理浮选脱硫的研究,证实了黄铁矿解离的重要性,解离度越高,脱硫效果越好。

3.2.3 其他方面的研究

周长春等^[17]研究了红假单胞菌在煤系黄铁矿表面的吸附量,认为红假单胞菌在黄铁矿表面的吸附量遵守 Langmuir 等温方程式,吸附量和矿浆浓度成反比,pH 值对红假单胞菌吸附量有影响,在中性环境下吸附量最高,在碱性环境下吸附量较小,在酸性环境下吸附量最低。红假单胞菌与黄铁矿的吸附作用中,存在静电引力。

3.3 存在问题

近年来,我国在煤的微生物预处理浮选脱硫技术的研究方面取得了很大进展,但也存在诸多问题:①对微生物在黄铁矿颗粒表面的吸附和改性机理研究不够深入;②目前对煤的微生物预处理浮选脱硫技术的研究仍停留在实验室阶段,必须努力将此先进的技术应用到生产中;③引进其他学科先进的理论和技术应用于煤的微生物预处理浮选脱硫技术的研究中,解决研究中存在的问题。

4 结 语

煤的微生物预处理浮选脱硫技术以其环保、低耗高效的优势具有广泛的应用前景。不断深入微生物在颗粒表面吸附和改性机理的理论研究,努力将煤的微生物预处理浮选脱硫技术引入工业生产,引进其他学科的新理论、新技术来深化该技术的研究,将是下一步的研究方向。煤的微生物脱硫技术的研究成功,将推动我国洁净煤技术的发展,为我国高硫煤的绿色环保利用提供技术支持,降低因煤炭燃烧而造成的环境污染。

参考文献:

[1] 张东晨,张明旭,陈清如.煤中黄铁矿表面细菌氧化的 XRD 及 SEM/TEM 研究[J].中国矿业大学学报,2005,34(6):761-765.
 [2] 张鸣林.中国煤的洁净利用[M].北京:化学工业出版社,2007:116.
 [3] 石 斌.高硫煤燃前脱硫及强化脱硫方法[J].选煤技术,2011(4):68-69.

[4] 魏德洲,朱一民,李晓安.生物技术在矿物加工中的应用[M].北京:冶金工业出版社,2008:166-168.
 [5] 陈清如.建设有中国特色的大型坑口电站:燃前采用两段高效干法选煤技术[J].中国煤炭,2004(10):55-56.
 [6] 孙丽梅,单忠健.煤炭脱硫工艺研究进展[C]//国际选煤技术交流大会论文集.徐州:中国矿业大学出版社,2004:221-224.
 [7] 武秀琴,张建新,谷立坤.煤炭微生物脱硫技术的研究及进展[J].选煤技术,2009(2):65-67.
 [8] 张明旭,李 庆,王 勇,等.皖南高硫煤微生物-浮选法脱硫的研究[J].煤炭学报,2001,26(6):671-674.
 [9] 张明旭,李贤国,李 庆.球红假单胞菌对浮选脱除黄铁矿的影响[J].选煤技术,2004(2):12-15.
 [10] 张明旭,李 庆,张东晨,等.几种生物脱硫菌种作为生物抑制剂对人工煤样的浮选脱硫研究[J].选煤技术,2006(10):79-82.
 [11] 周桂英,张 强,曲景奎.煤炭微生物预处理浮选脱硫降灰的实验研究[J].矿产综合利用,2004(5):11-14.
 [12] 巩冠群,陶秀祥.煤炭生物脱硫的白腐菌浮选和浸出研究[J].煤炭科学技术,2006,34(2):49-51.
 [13] 魏德洲,周志付,梁海军,等.燃煤微生物预处理浮选脱硫的试验研究[J].东北大学学报,2002,23(5):477-479.
 [14] 周志付,魏德洲,崔振扬,等.燃煤微生物预处理浮选脱硫的研究[J].矿冶工程,2002,22(2):57-58.
 [15] 周长春,陶秀祥,刘炯天.红假单胞菌浮选脱硫影响因素研究[J].煤炭转化,2005,28(3):35-37.
 [16] 周长春,陶秀祥,刘炯天.煤的微生物浮选脱硫影响因素研究[J].煤炭学报,2006,31(4):497-500.
 [17] 周长春,陶秀祥,刘炯天.红假单胞菌在煤系黄铁矿表面吸附量的测定[J].中国矿业大学学报,2007,36(1):81-84.

(上接第 109 页)

[7] 李芳芹,魏敦崧,马京程,等.燃煤锅炉空气分级燃烧降低 NO_x 排放的数值模拟[J].燃料化学学报,2004,32(5):537-541.
 [8] 贾 力,殷 龙.烟气再循环实现低 NO_x 排放的实验研究[J].工业加热,2003,19(6):47-49.
 [9] 陈 杏.低氮燃烧+选择性非催化还原烟气脱硝技术(SNCR)在循环流化床锅炉脱硝工程上的应用[J].能源环境保护,2013,27(4):33-35.
 [10] 赵宗让.电厂锅炉 SCR 烟气脱硝系统优化设计[J].中国电力,2005,38(11):69-72.
 [11] 冯立波,罗钟高,葛春亮.火电厂 SCR 烟气脱硝工艺系统设计[J].能源工程,2009(2):48-52.
 [12] 王方群,杜云贵,刘 艺,等.国内燃煤电厂烟气脱硝发展现状及建议[J].中国环保产业,2007(1):18-22.
 [13] 顾卫荣,周明吉,马 薇.燃煤烟气脱硝技术的研究进展[J].化工进展,2012,31(9):2084-2092.
 [14] 胡浩毅.以尿素为还原剂的 SNCR 脱硝技术在电厂的应用[J].热力发电,2009,38(3):22-24.
 [15] 项 昆.3 种烟气脱硝工艺技术经济比较分析[J].热力发电,2011,40(6):1-3.