

基于 3DMINE 生物脱硫技术的应用

侯殿坤¹, 张太宝¹, 张院生², 李 伟¹

(1. 内蒙古科技大学 矿业工程学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 论述了煤炭脱硫方法主要有燃烧前的物理方法、化学方法和生物方法, 燃烧中的固硫技术及燃烧后的烟道气脱硫技术, 提出目前可行且环保的脱硫方法主要是选煤技术脱硫与生物技术脱硫。阐述了有机硫、无机硫的脱除机理, 提出了生物脱硫方法主要有微生物浸出法、微生物浮选法及微生物絮凝法, 并对 3 种方法的优缺点进行分析。基于 3DMINE 软件, 选用距离幂次反比法对钻孔进行插值以生成矿体, 选用普通克里格法对矿体赋以含硫率, 并最终建立矿体三维模型。采用燃烧前物理与生物结合方法对某矿进行脱硫分析, 结果表明: 6-2 煤层含硫量为 0.59%~1.00% 的区域无需脱硫, 含硫量为 1.00%~1.72% 的区域进行选煤脱硫, 含硫量为 1.72%~2.47% 的区域进行生物脱硫, 而 2.47%~2.93% 区域生物脱硫后的含硫量为 1.00%~1.19%, 还应进行有机硫的脱除。

关键词: 生物脱硫; 3DMINE 软件; 微生物; 硫分; 选煤脱硫; 矿体模型

中图分类号: X701.3; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)05-0034-04

Application of biological desulphurization technology based on 3DMINE

HOU Diankun¹, ZHANG Taibao¹, ZHANG Yuansheng², LI Wei¹

(1. College of Mining Engineering Inner Mongolia University of Science and Technology Baotou 014010 China;

2. Civil and Environmental Engineering School University of Science and Technology Beijing Beijing 100083 China)

Abstract: The coal desulfurization methods include physical, chemical and biological method before combustion, sulfur capture technologies during combustion and flue gas desulfurization technologies after combustion. The feasible and environmentally friendly method is coal preparation technology and biological technology. Expound the removal mechanism about organic sulfur and inorganic sulfur. Introduce that biological desulfurization methods mainly include microbial leaching, microbial flotation and microbial flocculation method, analyse their advantages and disadvantages. With the help of 3DMINE software, adopt the Inverse Distance to generate the ore body on borehole interpolation and the Ordinary Kriging to assign the ore body with sulfur content, and the 3-D ore body model is set up finally. Analyse the sulfur content of ore body combining the physical and chemical desulfurization method before combustion. The results show that, the sulfur content of NO. 6 to NO. 2 coal seam, ranging from 0.59 percent to 1.00 percent, 1.00 percent to 1.72 percent, 1.72 percent to 2.47 percent, 2.47 percent to 2.93 percent, except the first one, desulfurize with coal preparation, biological and biological method. After desulfurization, the sulfur content of last one still ranges from 1.00 percent to 1.19 percent, which need to remove based on the organic sulfur removal mechanism.

Key words: biological desulfurization; 3DMINE software; microorganism; sulfur content; coal preparation desulfurization; ore body model

收稿日期: 2013-04-25 责任编辑: 白娅娜

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51064018)

作者简介: 侯殿坤(1960—)男, 内蒙古乌兰察布人, 教授, 1984年毕业于辽宁工程技术大学采矿专业, 现在内蒙古科技大学从事采矿专业教学工作。E-mail: sxq414@126.com。

引用格式: 侯殿坤, 张太宝, 张院生, 等. 基于 3DMINE 生物脱硫技术的应用[J]. 洁净煤技术, 2013, 9(5): 34-37.

0 引言

中国是世界上最大的煤炭生产和消费国,也是世界上排放 SO₂ 最多的国家,其中 90% SO₂ 来自燃煤。冶金工业方面,焦炭含硫量过高会导致炉渣碱度增加,降低高炉效率,使冶炼生铁含硫量偏高,降低质量。通常焦炭硫分每增加 0.1%,焦炭消耗量增加 1.2%~2.0%,生铁产量减少 2% 以上^[1]。发电方面,锅炉和管道被硫分腐蚀,设备工作效率及使用寿命明显降低,同时生成的 SO₂ 会形成具有强烈腐蚀作用的酸雨。为了提高焦炭使用率,降低硫分对设备的腐蚀,防止酸雨形成,实现节能减排^[2],对煤炭进行脱硫处理势在必行。

1 脱硫方法

煤炭中的硫分通常以无机硫和有机硫 2 种形式存在^[3],无机硫主要以与煤炭伴生的黄铁矿(FeS₂)硫和白铁矿硫为主。有机硫通常与煤炭共生,主要以有机键与煤炭中的芳香族和脂肪族结合,形成硫醚、硫醇及噻吩。此外,煤炭中还含有微量呈单体状态的元素硫^[4-5]。

煤炭脱硫方法主要有燃烧前的物理方法、化学方法和生物方法,燃烧中的固硫技术及燃烧后的烟道气脱硫技术^[6-7]。物理方法是洁净煤技术源头^[8-9],其主要依据煤与黄铁矿表面性质、密度、电极磁性等物理性质的差异,采用重力、浮选或磁电的方法脱除煤炭中的无机硫;目前广泛采用的选煤技术脱硫属于物理方法中的重力脱硫法。化学法主要依据不同化学试剂,在高温、高压和不同催化剂的强氧化还原条件下,与煤炭中的无机硫或有机硫发生反应以脱除硫分,此种方法工艺费用高,且在一定程度上破坏了煤中有机质的化学特性^[10],导致煤的热值损失,净化煤的用途受到了限制。生物脱硫法主要利用微生物自身对元素的需求或分泌代谢产物,在温和条件下加速或参与煤炭中有机硫或无机硫的氧化还原反应,使煤硫分离,脱硫率高且无污染环境^[11]。魏德洲等^[12]采用氧化亚铁硫杆菌作为脱硫菌,通过生物浸出脱硫实验发现:氧化亚铁硫杆菌细胞及黏性分泌物对脱硫起重要作用。

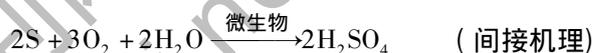
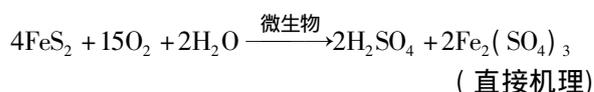
燃烧中的固硫技术及燃烧后的烟道气脱硫技术也可在一定条件下脱硫,但燃烧中的固硫技术投资费用高,工艺复杂且副产品难以处置。虽然烟道气脱硫技术是目前采用较广泛的脱硫方法^[13],但同时增加了锅炉排灰量,消耗了煤炭燃烧过程中的热

能,降低设备利用率。因此目前可行且环保的脱硫方法主要有选煤技术脱硫与生物技术脱硫。

2 生物脱硫的机理与方法

2.1 无机硫脱除机理

煤炭中无机硫化物主要为 FeS₂,微生物脱除无机硫分直接机理和间接机理,首先在液体环境中,微生物侵蚀并吸附到 FeS₂ 晶体表面或晶体与晶体间的缺陷处,加速 S⁻ 氧化,此过程为直接作用,反应中同时产生了 Fe³⁺,其又在微生物的作用下参与 S⁻ 的氧化过程,此过程为间接机理。化学反应方程式如下:



微生物氧化 FeS₂ 过程中,既有微生物的直接作用,又有 Fe³⁺ 氧化的间接作用,即复合作用理论^[14]。现有理论研究和实验应用表明直接机理起主导作用^[15]。

2.2 有机硫脱除机理

煤炭中有机硫化物的代表是 DBT(二苯噻吩),微生物脱除有机硫主要有 2 种途径:一是 Kilbane^[16]以 R. erythropofis IGTS8 菌株为研究对象,提出微生物以硫代谢为目的的“4S”专一性脱硫途径;二是微生物以碳代谢为目的的环状破坏途径^[17]。

“4S”专一性脱硫途径即在微生物的作用下,专一性地切断 C—S 键,在一系列复杂的反应过程中,硫最终以 SO₄²⁻ 形式脱除,而不破坏 DBT 的环状有机分子热键^[18-19],煤炭热值不受影响。环状破坏途径是在微生物的作用下,DBT 被氧化成含有 C—S 键的水溶性噻吩,使煤硫分离,同时产生 CO₂;此过程中 C—C 键被破坏,碳原子骨架降解,煤炭热值受到影响^[17,20]。

2.3 生物脱硫方法

生物脱硫方法主要有微生物浸出法、微生物浮选法及微生物絮凝法,各方法优缺点见表 1。

生物脱硫效果易受多种因素影响,高效菌种的诱变与筛选决定了脱硫效率的高低,脱硫过程还易受各种物理化学因素及微生物浓度的影响。此外,进行大批量煤炭脱硫时,还需适合的生物反应器做

支撑。生物脱硫虽处于实验室研究和半工业化阶段,但在欧共体资助下,意大利托雷斯港依法建成

了一个生物脱硫中试装置进行大批量煤炭脱硫实践,6 d可脱除90%的黄铁矿^[21]。

表1 生物脱硫方法优缺点

项目	优点	缺点
浸出法 浮选法 絮凝法	技术成熟、操作简单、效果显著、成本低 脱硫效率高,可同时去除灰分 菌种单一,易筛选和培育	脱硫时间长,废液易造成二次污染 仅能脱除无机硫 研究与应用处于探索阶段

3 三维矿体含硫量块体模型的建立

为了经济合理、科学有效地脱除煤炭中的硫分,首先要对矿体中含硫状况的分布有准确直观的认识,针对不同区域煤炭采用不同脱硫方法,以达到节约成本、提高效率的目的。

3.1 矿体含硫量概况

某矿煤层分为6-1和6-2煤层,6-1煤层全硫含量为0.62%~0.74%,平均值0.68%,根据GB/T 15224.2—2010《煤炭质量分级 第2部分:硫分》可知,原煤属低硫分煤。6-2煤层全硫含量为0.59%~2.93%,平均值1.43%,原煤属于低硫~中高硫煤,平均为中硫煤。

3.2 三维矿体含硫量块体模型的建立

建立地质数据库,运用3DMINE全煤层建模的功能,采用数学插值方法建立矿体模型。适宜的空间插值方法是描述矿体真实情况,揭示矿体内部属性及变化规律的关键^[22]。3DMINE插值方法有距离幂次反比法和普通克里格法。

距离幂次反比法(IDW)的原理是将距离作为影响权重的因素^[23],采样点与预测点越近,对其影响的权重就越大,其公式^[24-25]如下:

$$Z(x_i) = \sum_{i=1}^n Z(x_i) \lambda_i; \lambda_i = \left(\frac{1}{d_i^k} \right) / \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i^k} \right) \quad (1)$$

式中 $Z(x_i)$ 为预测点属性值; $Z(x_i)$ 为采样点属性值; λ_i 为采样点属性值的权重系数; d_i^k 为采样点距未知预测点的距离; n 为参估钻孔个数。

普通克里格法即利用已知量的变量相关性、变异性及半方差函数的结构性,在限定区域内通过已知点对预测点进行无偏、最优估计的一种方法^[26],此方法广泛应用于研究土壤理化性质空间分布^[27],其公式如下:

$$Z(x_i) = \sum_{i=1}^n Z(x_i) \lambda_i \quad (2)$$

式中 $Z(x_i)$ 为预测点属性值; $Z(x_i)$ 为采样点属性值; λ_i 为采样点属性值的权重系数; n 为参估钻孔个数。

权重系数不仅取决于采样点与待估点的距离及拟合模型,还取决于预测点周围已知点间的空间关系,在求权重系数时需满足:

$$E[Z(x) - Z(x)] = 0 \quad (3)$$

$$Var[Z(x) - Z(x)] = E[Z(x) - Z(x)]^2 \rightarrow \min \quad (4)$$

距离幂次反比法只单一考虑了距离作为权重系数的影响因素,因此,某矿选用距离幂次反比法对钻孔进行插值以生成矿体。普通克里格法将距离和采样点空间关系均作为影响因素,由于某矿含硫量差异性较大,因此选用普通克里格法对矿体赋以含硫率。矿体三维模型如图1所示,6-2煤层块体模型含硫量如图2所示。

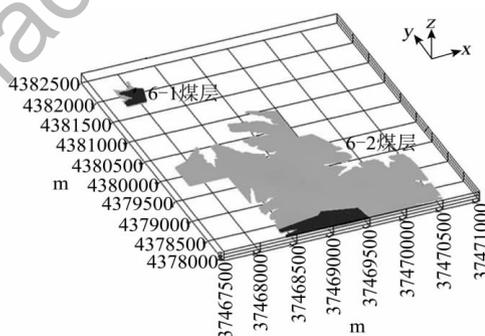


图1 矿体三维模型

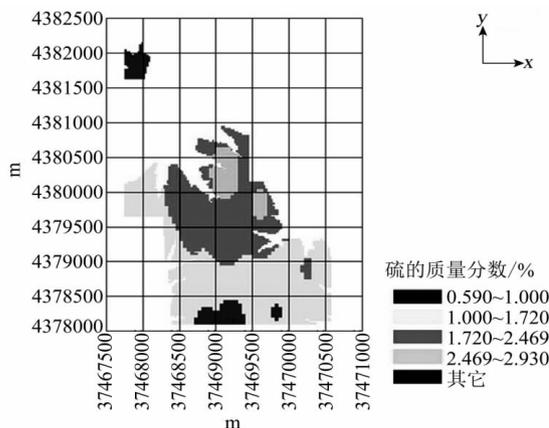


图2 6-2煤层块体模型含硫量

3.3 矿体脱硫方法的选择

建立煤层块体模型时,选用块体尺寸 (x, y, z) 参数为 $50, 50, 1$;选用次级模块尺寸 (x, y, z) 参数为 $12.5, 12.5, 0.25$ 。6-2煤层含硫量 $0.59\% \sim 1.00\%$ 约150万块, $1.00\% \sim 1.72\%$ 约1450万块, $1.72\% \sim 2.47\%$ 约1100万块, $2.47\% \sim 2.93\%$ 约1100万块;6-1煤层含硫量全部在 1.00% 以下。

发电用煤需将含硫量降至 1.00% 以下,因此6-1煤层无需脱硫处理。 FeS_2 在全硫中质量分数按70%计算,选煤脱硫技术和生物脱硫技术分别脱去60%和85%的 FeS_2 计算,两者分界点分别为 1.72% 和 2.47% 。选煤脱硫技术较为成熟,且成本比生物脱硫技术低,因此,6-2煤层含硫量为 $0.59\% \sim 1.00\%$ 的区域无需进行脱硫,含硫量为 $1.00\% \sim 1.72\%$ 的区域进行选煤脱硫,含硫量为 $1.72\% \sim 2.47\%$ 的区域进行生物脱硫,而 $2.47\% \sim 2.93\%$ 区域生物脱硫后的含硫量为 $1.00\% \sim 1.19\%$,因此该区域还应进行有机硫的脱除。由于微生物脱除有机硫的菌种选育和大批量脱硫生物反应器的制造等一系列技术还有待研究,因此该区域生物脱硫后的煤炭可改做他用或结合矿山采掘方法与采掘计划,将此区域与 $0.59\% \sim 1.00\%$ 区域混合后作为燃煤。

4 结 语

微生物采油与微生物采矿已广泛应用于工业领域,在构建资源节约型、环境友好型社会的同时,应高度重视微生物在煤炭脱硫方面的作用。为了经济合理、科学有效地脱除煤炭中硫分,某矿结合当前物理脱硫技术及生物脱硫技术,以3DMINE建立的三维矿体含硫量块体模型为基础,针对不同含硫量的矿体选取不同脱硫方法,在最大限度脱除硫分的同时将成本降至最低。随着科技的发展,煤炭最终一定会成为洁净、高效的能源。

参考文献:

[1] GB/T 5751—2009,中国煤炭分类[S].
 [2] 刘立麟.中国洁净煤发展战略探究[J].洁净煤技术,2012,18(2):1-5.
 [3] 陈鹏.中国煤中硫的赋存特征及脱硫[J].煤炭转化,1994,17(2):1-9.
 [4] 舒新前,徐旭常.微生物浸滤法脱除煤中的黄铁矿[J].煤炭转化,1996,19(4):24-30.
 [5] Anna J, Florian D, Mieczyslaw K, et al. Microbial desulphurization of coal with *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria[J]. Fuel, 1995, 74(5): 725-728.

[6] 秦建华.选煤是当前我国煤炭脱硫的首选方法[J].选煤技术,2000(1):10-12.
 [7] 张鸿波,边炳鑫,康华.当前我国煤炭脱硫方法的应用[J].国外金属矿选矿,2002(8):20-22.
 [8] 王忠萍.新疆洁净煤技术现状和前景[J].洁净煤技术,2009,15(4):9-13.
 [9] 邢宝林,谔伦建,焦红光,等.煤粉磁选脱硫技术的研究现状与展望[J].洁净煤技术,2009,15(1):17-20.
 [10] 李彪,沙杰.煤炭燃前脱硫方法及其应用现状[J].矿山机械,2010,38(20):9-11,14.
 [11] 吴琼,何绪文,竹涛,等.中国燃煤企业烟气脱硫技术现状与发展[J].洁净煤技术,2010,16(2):80-83.
 [12] 魏德洲,周志付,林永波.生物技术在煤炭脱硫过程中的应用[J].岩石矿物学杂志,2001,20(4):467-470.
 [13] 步学朋,徐振刚,李文华,等.中国活性焦烟气净化研究分析[J].洁净煤技术,2010,16(2):67-71.
 [14] 菅建威,杨洪英,巩恩普.煤中硫的赋存特征及微生物脱硫[J].选煤技术,2004(1):4-8.
 [15] 邓恩建.微生物在煤炭生物脱硫中的应用研究[D].长沙:湖南大学,2006.
 [16] Kilbane J J. Desulphurization of coal: the microbial solution[J]. Trends in Biotechnol, 1989, 7(4): 97-101.
 [17] 徐宏祥,陈宣辰.煤炭生物脱硫技术的研究及其应用[J].煤炭技术,2009,28(7):159-160.
 [18] 万涛,辛星,闰建平.“4S”途径生物脱硫菌的研究进展[J].现代化工,2012,32(5):24-27.
 [19] 蔡冰.复合菌对煤炭进行脱硫的理论探究[J].煤炭技术,2012,31(6):231-232.
 [20] 赵新法,张光华,杨黎燕.煤有机硫赋存形态模拟与微生物脱硫研究进展[J].煤炭转化,2003,26(3):16-20.
 [21] 刘露琛.煤炭脱硫微生物高效菌种选育及脱硫试验研究[D].成都:成都理工大学,2008.
 [22] 僧德文,李仲学,李春民.空间数据插值算法与矿体形态模拟的研究[J].矿业研究与开发,2005,25(3):67-69.
 [23] 张焱,周永章,李文胜,等.基于矿体三维地质建模的云浮高枞矿区储量计算[J].金属矿山,2011(1):93-97.
 [24] Patrick M. Bartier, C. Peter Keller. Multivariate interpolation to incorporate thematic surface data using inverse distance weighting (IDW) [J]. Computers and Geosciences, 1996, 22(7): 795-799.
 [25] 王铁,金智求,王志宏.距离幂次反比法的改进及参数优选[J].中国矿业,1994,3(4):47-50.
 [26] 谭万能,李志安,邹碧,等.地统计学方法在土壤学中的应用[J].热带地理,2005,25(4):307-311.
 [27] Wu J, Norvell W A, Welch R M. Kriging on highly skewed data for DTPA-extractable soil Zn with auxiliary information for pH and organic carbon [J]. Geoderma, 2006, 134(1/2): 187-199.