

# 强化接种微生物对自然堆放煤矸石的淋滤脱硫

杜善周<sup>1,3</sup>, 毕银丽<sup>2</sup>, 柳博会<sup>2</sup>, 李强<sup>3</sup>, 王泽惠<sup>2</sup>

1. 中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083
2. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083
3. 神华神东煤炭集团有限责任公司, 陕西大柳塔 719315

**摘要** 利用中国矿业大学(北京)微生物复垦实验室自主分离筛选出的嗜酸氧化硫硫杆菌, 模拟自然堆放条件, 采用柱状淋滤脱硫试验来研究其对大武口高硫煤矸石的脱硫效果。结果表明, 脱硫微生物能够促进煤矸石中硫的氧化, 使淋滤液 pH 值降低, 电导率明显增加, 煤矸石中的盐基离子被脱出来, 脱硫微生物缩短了煤矸石的脱硫周期, 在淋滤前 4 次脱出的硫酸根浓度增加明显。经过 15 次淋滤后, 煤矸石脱硫量达到 67.64%, 氧化硫硫杆菌对脱硫的贡献率为 11.08%。经过脱硫后煤矸石基质的 pH 值有所提高, 盐分含量明显下降, 矸石的性状趋于稳定, 可为煤矿区矸石山的生态恢复奠定基础, 促进煤矿区环境的可持续发展。

**关键词** 煤矸石; 氧化硫硫杆菌; 柱状淋滤脱硫; 生态恢复

中图分类号 X701.3

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)01-0055-04

## Microbial Leaching Desulphurization of Coal Wastes in Natural Conditions

DU Shanzhou<sup>1,3</sup>, BI Yinli<sup>2</sup>, LIU Bohui<sup>2</sup>, LI Qiang<sup>3</sup>, WANG Zehui<sup>2</sup>

1. School of Resources and Safe Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China
2. School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China
3. Shenhua Shendong Mine Group Co. Ltd., Daliuta 719315, Shaanxi Province, China

**Abstract** The treatment of coal wastes in coal mine areas is a difficult issue. A strain of chemolitho autotrophic sulfur oxidizing bacteria was isolated from coal wastes in the lab to study its desulphurization effects on coal wastes coming from Dawukou coal mine areas. The pole leaching experiment was conducted in natural conditions. The results show that the microbe can promote sulfur oxidation in the coal wastes. It also can reduce the pH value and increase electricity conductivity (EC) in the leaching solution. The iron was emerged from the coal wastes. The microbe can shorten the desulphurization periods. The sulphate concentration was enhanced after leaching 4 times. The desulphurization rate can reach 67.6% and its desulphurization distribution rate is 11% after leaching 15 times. EC and pH values were measured in the coal wastes after desulphurization. pH value was increased and EC decreased significantly in the coal wastes medium. That will make the coal wastes more stable in their properties, which may contribute to the ecological restoration with respect to the coal wastes and promote environmental sustainable development in the coal mine areas.

**Keywords** coal mining waste; *thiobacillus thiooxidans*; pole leaching desulphurization; ecological restoration

中国是煤炭能源大国, 煤炭开采后导致大量煤矸石堆放, 使矿区环境恶化, 因此煤矸石山生态治理是目前矿区环

境污染防治的重要内容。高硫煤矸石能够自燃, 同时产生酸性废水, 脱硫是煤矸石治理的基础<sup>[1]</sup>。煤炭本身就带有能脱除

收稿日期: 2009-09-23

基金项目: 中国高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2006AA06Z372); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-06-0200); 国家科技支撑计划项目(2006BAC09B03)

作者简介: 杜善周, 博士研究生, 研究方向为绿色开采及环境修复, 电子信箱: dushanzhou@sina.com; 毕银丽(通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: E382450003M), 教授, 研究方向为微生物与矿区环境治理, 电子信箱: byl@cumtb.edu.cn

黄铁矿中硫的脱硫细菌<sup>[2]</sup>,如果利用煤炭自身天然具有的细菌去脱硫,可避免由于微生物适应性差而带来的问题,能省去脱硫前需要驯化菌种的问题<sup>[3]</sup>。20 世纪 80 年代以来,国内外学者加强了对煤系固废淋滤行为的研究<sup>[4-5]</sup>。煤矸石的脱硫与煤的脱硫机理一致<sup>[6]</sup>,钟慧芳等<sup>[7-9]</sup>认为煤炭脱硫的最佳条件为:煤粒度为 200 目,每毫升用菌液 108~109 个细菌,初始 pH 值为 1.6~1.7 配制成浓度为 20%煤浆,试验温度为 28~30℃,试验 3d,可脱除 95%以上的黄铁矿硫。目前煤炭脱硫已达到中试阶段。罗道成等<sup>[10]</sup>通过对氧化亚铁硫杆菌的培养、驯化及不同条件下该菌的脱硫试验,认为在接种量为每毫升  $3\times 10^6$  个,煤粉细度为 200 目,煤浆浓度为 10%的条件下,10d 脱硫率可达 50.5%,20d 时达 88%。对煤矸石的微生物脱硫,胡瑜等<sup>[11]</sup>从宁夏大武口矿区的煤矸石中分离纯化得到一株嗜酸氧化硫硫杆菌 (*Acidithiobacillus thiooxidans*),通过跟踪该菌培养的 pH 值和硫酸根的动态变化研究了其氧化硫的特性。该菌在煤矸石粒径<2mm,矸石粒浓度为 10%,初始 pH 值为 1.5,30℃培养条件下,14d 后细菌浸出脱硫率可达到 84.5%。毕银丽等<sup>[12]</sup>选择培养基质为去离子水,接种量为 20%,接菌 2h 内脱硫量达 0.79g/L,脱硫率达 25%。持续到第 21 天时脱硫率持续稳定升高,达到 28.3%;漏斗淋滤脱硫表明,前 3 次淋滤是脱硫的活跃期。

本研究通过接种本地筛选出的高效脱硫微生物,利用该微生物对煤矸石中含硫化合物的生物化学反应,使其含硫化合物氧化后,用淋滤的方法实现生物脱硫。模拟自然堆放条件下煤矸石的微生物浸出脱硫,以期对煤矸石的微生物脱硫寻求一种新的方法与技术,并能够在矸石山的生态恢复中推广运用。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置和材料

采用柱状淋滤装置,淋溶柱由 PVC 管制成,直径 10cm,长 30cm。底部用同种材质相同直径的 PVC 正方形板封底,底板中央部位打 5 个直径为 3mm 的小孔以便于淋滤液流出。在每个圆柱底部内垫、外包 30 $\mu$ m 的尼龙布,底部再外兜正中剪有小口的自封袋,防止淋滤液外溅或流失,使淋滤液能全部流入下方烧杯中。将该装置固定于槽状铁架上,下接烧杯,用来收集淋滤液。

煤矸石样品,采自宁夏大武口洗煤厂矸石山。全硫含量为 3.22%,煤矸石破碎后过 1mm 筛待用;采用的氧化硫硫杆菌,来源于中国矿业大学(北京)微生物复垦实验室自主分离筛选出的菌种<sup>[7]</sup>。

### 1.2 试验方法

在每个淋溶柱中分别装入 1.5kg 的煤矸石样品,设接种微生物(接菌)与对照两个处理组,各处理组 5 个重复;为了量化每天的自然水分蒸发量,另外加设 2 个对照,共 12 个柱状试验。对于接菌和对照处理分别添加相同量的对数期生长期的菌液和无菌的培养基,使柱中煤矸石样品处于湿润状态,水分达到最大饱和持水量(分别吸收菌液和培养基各 600mL)。以后每隔 2d 根据蒸发量,补充菌液和空白培养基使

煤矸石始终处于饱和状态,如此持续 2 周,共补充菌液和培养基各 100mL。间隔 2d 后淋滤,开始用 200mL 去离子水淋滤煤矸石,以后每隔 48h 用等量的去离子水淋滤,连续淋溶 1 个月,测定其淋滤液的体积、pH 值、电导率和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度的数据。淋滤液体积、pH 值、电导率使用常规方法测定,淋滤液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度用硫酸钡比浊法测定。

## 2 结果分析

### 2.1 不同处理淋滤液体积的动态变化

2 种不同处理淋滤液体积的动态变化如表 1 所示。在整个试验过程中,2 种处理淋滤液体积基本上保持一致,接菌处理的淋滤液体积平均值为 189.3mL,对照处理的淋滤液体积平均值为 189.2mL,两者几乎相等。说明本试验的 2 种处理在相同的开放环境中,相同的通风、水分和温度等条件下,各装置蒸发量基本相同,为后期测定不同处理的淋滤液 pH、电导率、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度等指标的可靠性奠定了基础。

表 1 不同处理淋滤液体积的变化

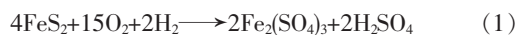
Table 1 Volume change of the leaching solution with different treatments

| 淋滤次数 | 接菌处理淋滤液体积/mL | 对照淋滤液体积/mL   |
|------|--------------|--------------|
| 1    | 179.80±5.81  | 165.80±7.43  |
| 2    | 193.40±3.44  | 191.60±1.80  |
| 3    | 186.40±2.70  | 189.00±4.00  |
| 4    | 193.00±4.74  | 187.60±1.14  |
| 5    | 190.60±4.72  | 190.40±1.67  |
| 6    | 195.20±1.92  | 198.20±0.84  |
| 7    | 196.60±2.88  | 196.20±1.79  |
| 8    | 191.20±3.11  | 194.60±2.7   |
| 9    | 190.80±4.21  | 192.20±2.49  |
| 10   | 191.00±6.40  | 193.40±3.05  |
| 11   | 190.80±4.66  | 192.60±1.95  |
| 12   | 186.60±7.70  | 179.00±17.20 |
| 13   | 189.40±5.81  | 191.80±6.53  |
| 14   | 182.80±7.29  | 188.20±5.85  |
| 15   | 181.40±10.48 | 189.40±3.97  |

### 2.2 淋滤液 pH 值的动态变化

无论是接菌还是对照处理,煤矸石淋滤液均呈强酸性,pH 值的变化范围为 1.14~2.25(图 1),pH 值的变化过程相似,都经历了一个先降低后增高的过程。而且接菌处理在前期的 pH 值降低过程历时短而在后期的升高过程上升比较缓慢,对照的 pH 值降低过程历时相对较长且后期 pH 值持续稳定升高。接菌处理的 pH 值在第 2 次淋滤(第 4 天)时达到最低,对照的 pH 值在第 3 次(第 6 天)淋滤时达到最低。二者在第 6 次(第 12 天)淋滤时 pH 值基本相同。在整个淋滤过程中,接菌处理的 pH 值基本都低于对照。黄铁矿的硫脱除机理和化学反应式如下。

直接机制:



间接机制:

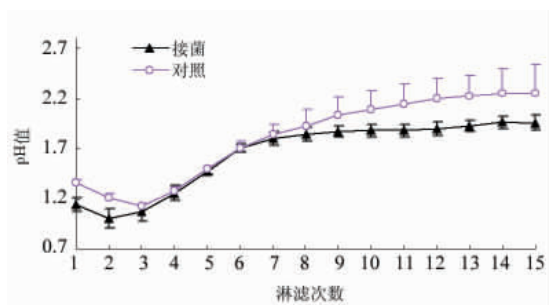
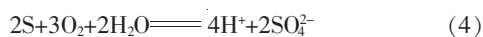
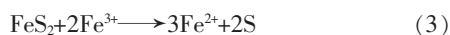


图1 淋滤液 pH 值的动态变化

Fig. 1 pH change in the leaching solution

由式(1)~(4)可知,氧化硫硫杆菌的存在促进了煤矸石中还原态硫的氧化,产生大量  $\text{H}^+$  离子,是淋滤液 pH 值降低的根本原因。刚加入菌反应 2d 后,淋滤液的 pH 值较对照明显降低,在第 2 次淋滤时降到最低,随着接种氧化硫硫杆菌脱硫及淋滤的进行,脱出的  $\text{H}^+$  浓度减少, pH 值上升,当淋滤至第 7 次时,脱出的  $\text{H}^+$  浓度维持稳定, pH 值不再升高。而不接菌处理,在自然条件下也有硫的氧化反应发生,在刚开始淋滤时 pH 值降低,随着淋滤次数的增加,淋滤 3 次后,  $\text{H}^+$  浓度逐渐降低, pH 值逐渐升高。可见氧化硫硫杆菌对于煤矸石的脱硫起着积极的促进作用,可以缩短脱硫周期。

### 2.3 不同处理淋滤液电导率的动态变化

电导率与水中溶解性固体(矿物质)有密切关系。由于水溶液中溶解的绝大多数盐为强电解质,它们在水中能电离成离子形式,各种离子对电导都有贡献,即盐的浓度与导电能力之间存在正相关关系。电导率是基质溶液中盐离子浓度的反应。随淋滤次数增加,不同处理时的电导率整体上均呈下降的趋势(图 2)。

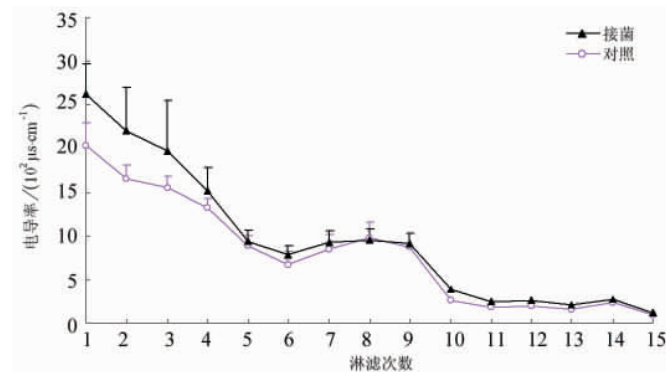


图2 淋滤液电导率变化趋势

Fig. 2 Conductivity change in the leaching solution

在前 5 次(前 10 天)、第 9、10 次之间(第 18~20 天之间)下降最为剧烈,在第 6~8 次之间(即第 12~16 天之间)、第 13~14 次之间(即第 26~28 天之间)有一个缓慢上升的过程,但差

异不显著。第 10 次(第 20 天)之后无论是接菌还是对照组的电导率已经很低(低于  $400\mu\text{s}/\text{cm}$ )。整个过程中接菌处理的电导率值基本上高于对照。

电导率整体上呈下降趋势,说明随着淋滤次数的增加,电导率减小,导电能力减弱,淋滤液中可溶性盐的浓度逐渐减小。而第 6~8 次(第 12~16 天)和第 13~14 次(第 26~28 天)之间有一个微小的上升趋势,这可能是该时间段内外界环境的温度升高,淋滤液中水分蒸腾量大而造成盐浓度有所增加的结果。

第 10 次(第 20 天)以后,无论是接菌还是对照处理,电导率变得很小,表明电解质的含量已经很小。说明用水淋滤过的煤矸石,其性状较稳定,对于进一步治理和生态恢复更有利。

接菌处理的电导率值基本上高于对照,表明脱硫菌的存在促进了煤矸石中无机盐的溶解或生成,使淋滤液中的无机盐浓度相对对照较大。说明脱硫菌的存在能够促进无机盐的溶解,从而在一定时期内加速煤矸石理化性状的稳定。

### 2.4 不同处理淋滤液 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的动态变化

从  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的变化情况看(图 3),接菌和对照的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度都是一个逐渐降低的过程,且都是前 4 次(前 8 天)降低较快,以后降低趋势逐渐平缓,与图 2 中 pH 值的变化规律相一致。这是由于装置中的煤矸石经过了 2 周的培养液浸泡之后,大量的可溶性  $\text{SO}_4^{2-}$  已从煤矸石中溶解出来。接菌处理第 1 次(第 2 天)淋滤的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度达到了  $177.5\text{g}/\text{L}$ ,而对照第 1 次淋滤液的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为  $152.5\text{g}/\text{L}$ ,随着淋滤次数的增加,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度都逐渐降低。

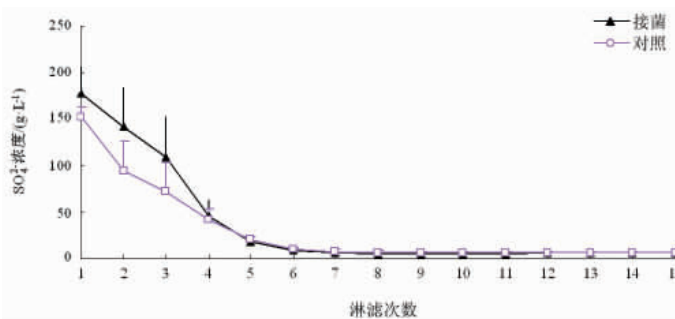


图3 淋滤液  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的动态变化

Fig. 3 Sulphate concentration change in the leaching solution

前 4 次(前 8 天),接菌处理的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度高于对照,第 4 次(第 8 天)之后,接菌处理的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度基本上接近对照。这是由于氧化硫硫杆菌的存在能够加速  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶解,促进了  $2\text{S} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$  反应的发生,使更多还原态硫氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ 。而在第 4 次(第 8 天)之后,则可能是加入的菌活性降低,脱硫难度与未加菌处理一致所致。

计算接菌与对照处理中每次淋滤液  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增量。第 1 次淋滤后  $\text{SO}_4^{2-}$  增加  $25\text{g}/\text{L}$ ,第 2 次增加  $47\text{g}/\text{L}$ ,第 3 次增加  $37\text{g}/\text{L}$ ,第 4 次增加  $4\text{g}/\text{L}$ ,淋滤 5 次后增加量均为 0。表明淋滤前 4 次(第 8 天)接菌处理的脱硫量均高于对照,氧化硫硫杆菌在对硫的氧化过程仍产生着持续作用,但增加量却随着淋滤次数的增加呈现逐渐降低的趋势,在淋滤第 5 次时几乎和

