

Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER*

Teresa FARBISZEWSKA**

BIOEKSTRAKCJA SIARKI Z WĘGLA BRUNATNEGO. WPŁYW ZIARNISTOŚCI WĘGLA I TEMPERATURY NA WYDAJNOŚĆ PROCESU.

Zbadano wpływ uziarnienia i temperatury na intensyfikację procesu bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego. Wykazano, że w temperaturze 30°C dla węgla o uziarnieniu 1.0-0.4 mm wylugowaniu uległo 87% siarki zawartej w węglu.

1. Wprowadzenie

Prowadzone przez nasz zespół prace nad bakteryjnym ługowaniem odpadów powstałych po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego zasugerowały nam możliwość poddania temu procesowi węgla brunatnego będącego obecnie i w najbliższych latach podstawą energetyki krajowej [7].

Dwutlenek siarki powstający w wyniku spalania węgla, to główny czynnik powodujący degenerację środowiska. Problem zmniejszenia jego emisji do atmosfery jest od szeregu lat w centrum zainteresowania wielu ośrodków naukowych w kraju i zagranicą. Prowadzi się w nich badania nad opracowaniem praktycznych metod zmniejszenia zawartości SO_2 w spalinach, oraz usunięcia siarki z paliw przed spalaniem. Jedną z proponowanych metod odsiarczania węgla kamiennego, jest poddanie go procesowi bakteryjnego ługowania [1,2,3,8,9,15,18], oparte na stosowanych w świecie procesach bakteryjnego ługowania metali z ich rud [2].

Procesy mikrobiologicznego odsiarczania węgla mogą stanowić obiecującą alternatywę w stosunku do innych technologii mającą na celu zmniejszenie emisji dwutlenków siarki do atmosfery, gdyż mogą być połączone z bioekstrakcją metali [11]. Wstępne przeprowadzone przez nas prace nad procesem bakteryjnego ługowania węgla brunatnego wykazały, że istnieje możliwość prowadzenia tego procesu w środowisku kwaśnym [6].

* Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Techniki, 45-365 Opole

** Wyższa Szkoła Inżynierska, Inst. Mat. Fiz. Chem., 45-036 Opole

W niniejszej pracy przedstawiono wpływ rozdrobnienia i temperatury na intensyfikację bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego.

2. Materiały i metody.

W przedstawionych badaniach stosowano węgiel brunatny z Odkrywkowej Kopalni Węgla Brunatnego w Turoszowie, po obróbce wstępnej polegającej na zalaniu go wodą, której pH utrzymywano na poziomie 1,5. Po 4 dniach, kiedy składniki alkaliczne zostały usunięte, węgiel przemyto wodą i metodą spalania w tlenie oznaczono w nim siarkę ogólną. Zawartość siarki ogólnej w badanym węglu wynosiła 0,75%. Procesy ługowania prowadzono przy wykorzystaniu autochtonicznych szczepów bakterii *Thiobacillus thiooxidans* T1-87 i *Thiobacillus ferrooxidans* F7-87, hodowanych odpowiednio w pożywkach Waksmana [19] i Silvermana i Lundgrena [14]. Badania prowadzono w kierunkach oceny:

- wpływu rozdrobnienia węgla na wydajność bioekstrakcji siarki
- wpływu temperatury na przebieg tego procesu.

Badania prowadzono w kolbach Erlenmayera poj. 250 cm³ w potrójnych układach pomiarowych. Układom pomiarowym odpowiadały potrójne układy kontrolne, bezbakteryjne, zawierające tymol jako substancję bakteriostatyczną. Do kolb pomiarowych wprowadzono po 20g badanego węgla brunatnego, 80 cm³ płynu ługującego i 20 cm³ mieszaniny hodowli (zawierających 10⁷ komórek w 1 cm³) bakterii *T. thiooxidans* T1-87 i *T. ferrooxidans* F7-87.1:1. Płynem ługującym używanym w omawianych badaniach była pożywka Silvermana nie zawierająca jonów żelazawych. Badając wpływ rozdrobnienia węgla brunatnego na przebieg procesu stosowano węgiel o uziarnieniu < 0.4 mm, 1.0-0.4 mm i 1.5-1.0 mm. Proces prowadzono w temperaturze 20±1°C. Badając wpływ temperatury na przebieg ekstrakcji siarki stosowano węgiel o uziarnieniu 1.0-0.4 mm i proces prowadzono w temperaturze 10°C, 20°C i 30°C. W przeprowadzonych badaniach co cztery dni oznaczano pH płynu ługującego, ilość tlenu pobieranego przez bakterie zawarte w 1 cm³ płynu, będącego miernikiem aktywności biologicznej bakterii w czasie trwania procesu, zawartość jonów Fe⁺² i Fe⁺³, jonów SO₄⁻² w płynie ługującym. Proces ługowania prowadzono przez 32 dni przy pH=1,5-1,6 uznanym w ostatnich badaniach jako optymalna wartość dla używanych szczepów bakterii [6,7,16].

3. Wyniki i omówienie wyników.

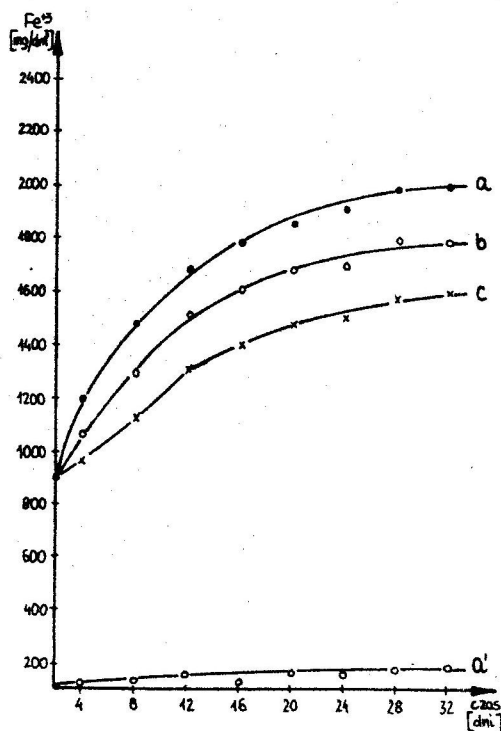
Ocena wpływu uziarnienia ługowanego węgla na dynamikę bioekstrakcji siarki.

Badanie wpływu uziarnienia ługowanego węgla na dynamikę bioekstrakcji siarki prowadzono w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ oceniając wzrost stężenia jonów siarczanowych oraz wzrost stężenia jonów żelazowych w płynach ługujących. Równocześnie kontrolowano pH płynów ługujących i aktywność biologiczną bakterii w nim zawartych, za miarę której przyjęto ilość μl O_2 pobrana przez 1 cm^3 płynu ługującego w czasie 60 minut.

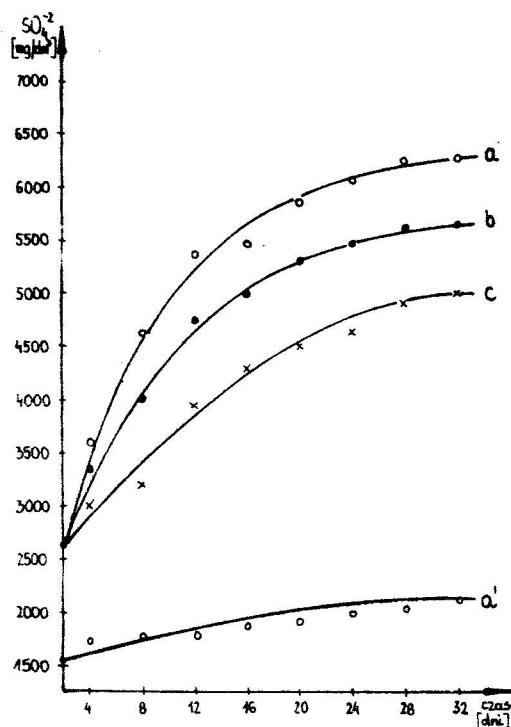
Na rys.1 przedstawiono dynamikę wzrostu stężenia jonów żelazowych w roztworze w procesie ługowania w zależności od uziarnienia ługowanego węgla. Z przebiegu krzywych wynika, że proces ługowania przebiega najintensywniej dla węgla o ziarnie mniejszym od 0.4 mm i w 32-dniowym procesie ługowania stężenie żelaza w płynie ługującym wzrasta z wyjściowego wynoszącego 900 mg/dm^3 do 2000 mg/dm^3 . Najniższe końcowe stężenie żelaza w płynie ługującym 1580 mg/dm^3 osiągnięto w procesie ługowania węgla o rozdrobnieniu $1.5 - 1.0\text{ mm}$. Wynik ten dowodzi jednak, że z 20 g próbki węgla o tej gradacji wyługowaniu uległo 88 mg żelaza, co przy założeniu, że byłoby to żelazo pochodzące z pirytu odpowiada bioekstrakcji 77.7 mg siarki z węgla.

Rys.1.
Dynamika ługowania
żelaza z węgla o
uziarnieniu:
a - $< 0.4\text{ mm}$
b - $1.0 - 0.4\text{ mm}$
c - $1.5 - 1.0\text{ mm}$
a' - kontrola

Fig.1.
The effect of par-
ticle size on the
yield of the lea-
ching of iron
from lignite :
a - $< 0.4\text{ mm}$
b - $1.0 - 0.4\text{ mm}$
c - $1.5 - 1.0\text{ mm}$
a' - control



Równolegle oznaczany wzrost stężenia jonów siarczanowych w płynie ługującym w omawianym procesie przedstawia rys.2. Krzywe na rysunku potwierdzają znacznie intensywniejszy przebieg procesu dla węgla o uziarnieniu poniżej 0.4 mm. W 32- dniowym procesie ługowania tego węgla stężenie jonów SO_4^{-2} wzrosło z wyjściowego 2600 mg/dm^3 do 6260 mg/dm^3 czyli o 3660 mg/dm^3 , co odpowiada wzrostowi stężenia siarki w 100 ml płynu ługującego o 122 mg. Ponieważ badany węgiel zawierał 0.75% S więc do roztworu w procesie ługowania przeszło 81% siarki zawartej w węglu. Wzrost stężenia jonów siarczanowych w płynie ługującym w układzie z węglem o uziarnieniu 1.5-1.0 mm jest o około 45% niższy w porównaniu do układu z węglem najdrobniejszym. Proces bioekstrakcji siarki z badanego węgla przebiegał najintensywniej w pierwszych 12 dniach, co zauważamy oceniając zarówno wzrost stężenia jonów SO_4^{-2} jak i wzrost stężenia jonów Fe^{+3} w płynach ługujących.

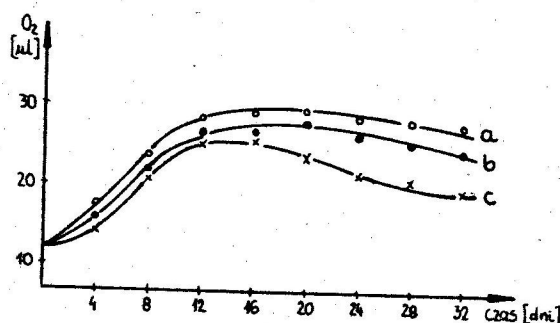


Rys.2.
Dynamika bioekstrakcji siarki z węgla o uziarnieniu :
a - < 0.4mm
b - 1.0 - 0.4mm
c - 1.5 - 1.0mm
a' - kontrola

Fig.2.
The effect of particle size on the yield of the bio-extraction of sulphur from lignite:
a - < 0.4mm
b - 1.0 - 0.4mm
c - 1.5 - 1.0mm
a' - control

Potwierdzeniem tych obserwacji jest przebieg zmiany aktywności bakterii w czasie trwania procesu ługowania węgla przedstawiony na rys.3. Wzrost aktywności bakterii obserwujemy, dla węgla o badanych uziarnieniach, w

pierwszych 12 dniach trwania procesu, a następnie aktywność bakterii zaczyna zmniejszać się. W tabeli 1 przedstawiono zmiany pH płynów ługujących podczas trwania procesu. Przedstawione w tabeli wyniki potwierdzają prawidłowy przebieg procesu ługowania.



Rys.3. Aktywność biologiczna bakterii podczas ługowania węgla o uziarnieniu: a-<0.4mm, b-1.0-0.4mm, c-1.5-1.0mm

Fig.3. The biological bacteria activity during the leaching process of lignite. The particle size: a-<0.4mm, b-1.0-0.4mm, c-1.5-1.0mm

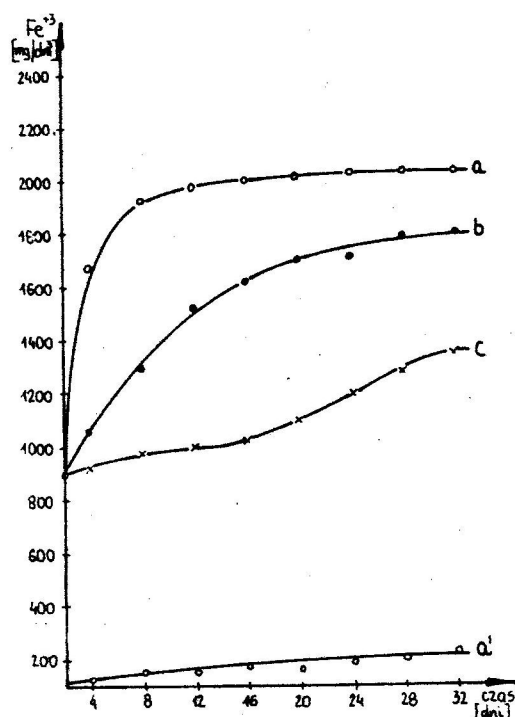
Tablica 1.

Zmiana pH płynów ługujących w czasie trwania procesu ługowania węgla brunatnego o różnych uziarnieniach w układach bakteryjnych i bezbakteryjnych.

dzień	pH płynu ługującego					
	< 0.4mm		1.0 * 0.4mm		1.5 * 1.0mm	
	bakt	K	bakt	K	bakt	K
1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
4	1.7	1.5	1.6	1.5	1.6	1.5
8	1.82	1.5	1.65	1.5	1.63	1.5
12	1.93	1.5	1.70	1.5	1.60	1.5
16	1.90	1.5	1.72	1.5	1.55	1.5
20	1.90	1.5	1.70	1.5	1.60	1.5
24	1.83	1.5	1.65	1.5	1.55	1.5
28	1.80	1.5	1.62	1.5	1.50	1.5
32	1.72	1.5	1.62	1.5	1.45	1.5

Ocena wpływu temperatury na dynamikę bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego.

Badając wpływ temperatury na dynamikę bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego oceniano ilości wyługowanego żelaza i siarki z węgla o uziarnieniu 1,0-0,4mm w procesach prowadzonych w temperaturze 30, 20 i 10°C.



Rys. 4.
Wpływ temperatury
na ługowanie Fe z
węgla:
a - 30°C
b - 20°C
c - 10°C
a' - 30°C kontrola

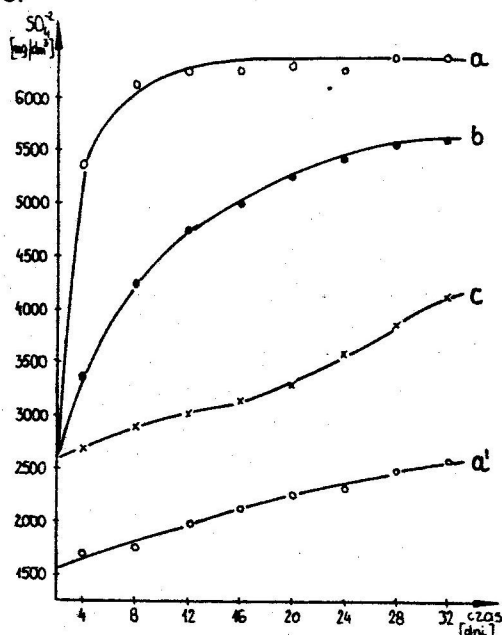
Fig. 4.
The influence of
temperature on the
leaching of Fe
from lignite:
a - 30°C
b - 20°C
c - 10°C
a' - 30°C control

Na rys.4 przedstawiono dynamikę ługowania żelaza z węgla w wybranych temperaturach. Przebieg krzywych wskazuje, że proces przebiega najintensywniej w temperaturze 30°C, optymalnej dla wzrostu używanych bakterii. W temperaturze tej już w 8 dniu obserwujemy wzrost stężenia żelaza w roztworze o 1050 mg/dm³ co odpowiada wyługowaniu 105 mg żelaza z 20g węgla. Przedłużenie procesu do 32 dni spowodowało wzrost wyługowania żelaza jedynie o 10 mg. Można więc uznać, że 90% żelaza uległo wyługowaniu w pierwszych ośmiu dniach trwania procesu. Ługowanie żelaza prowadzone w temperaturze 20°C przebiega najintensywniej w pierwszych 16 dniach trwania procesu i zostaje wtedy wyługowane 85% żelaza. Najslabiej bioekstrakcja żelaza z węgla przebiega w temperaturze

10°C. W 32 dniu trwania procesu wylugowania uległo zaledwie 35% zelaza. Wzrost stężenia jonów siarczanowych w płynie ługującym w omawianym procesie przedstawiono na rys. 5.

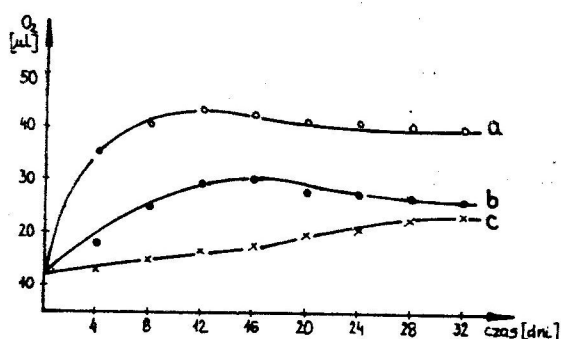
Rys. 5.
Wpływ temperatury
na bioekstrakcję
siarki z węgla:
a - 30°C
b - 20°C
c - 10°C
a' - 30°C kontrola

Fig. 5.
The influence of
temperature on the
bioextraction of S
from lignite:
a - 30°C
b - 20°C
c - 10°C
a' - 30°C control



Przebieg krzywych jest bardzo zbliżony do przebiegu krzywych na rys. 4 i wynika z nich, że proces bioekstrakcji siarki przebiega najintensywniej w pierwszych ośmiu dniach w temperaturze 30°C. Do roztworu przechodzi wtedy 117.5 mg siarki z 20g węgla, co stanowi usunięcie 78% siarki zawartej w tym węglu. W 32 dniu procesu ługowania węgla w temperaturze 30°C stwierdzono usunięcie 87% siarki. Proces bioekstrakcji siarki w temperaturze 10°C przebiega bardzo powoli i w 32 dniu wylugowania ulega zaledwie 34% siarki. Potwierdzeniem omówionej zależności bioekstrakcji siarki z węgla od temperatury są zmiany aktywności biologicznej bakterii zawartych w płynie ługującym w czasie trwania powyższych procesów ukazane na rys. 6.

Najwyższą aktywność biologiczną osiągają bakterie w płynie ługującym w temperaturze 30°C i to już w 8 dniu trwania procesu. W temperaturze 20°C maksymalna aktywność zostaje osiągnięta między 12 a 16 dniem ługowania, a w temperaturze 10°C aktywność rośnie bardzo powoli w ciągu całego procesu. W tabelicy 2 przedstawiono zmiany pH płynów ługujących w omawianym procesie. Wyniki te potwierdzają prawidłowy przebieg procesu.



Rys. 6. Aktywność biologiczna bakterii podczas ługowania węgla o średnicy ziarna 1.0-0.4mm: a - 30°C, b - 20°C, c - 10°C

Fig. 6. Biological bacteria activity in the leaching process of lignite. The particle diameter 1.0-0.4mm: a - 30°C, b - 20°C, c - 10°C

Tablica 2.

Zmiany pH płynów ługujących w czasie trwania procesu ługowania węgla o uziarnieniu 1,0-0,4mm w temperaturach 10°C, 20°C i 30°C w układach bakteryjnych i bezbakteryjnych.

dzień	pH płynu ługującego					
	10°C		20°C		30°C	
	bakt	K	bakt	K	bakt	K
1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
4	1.5	1.5	1.6	1.5	1.75	1.5
8	1.60	1.5	1.65	1.5	1.90	1.5
12	1.65	1.5	1.70	1.5	1.90	1.5
16	1.65	1.5	1.72	1.5	1.85	1.5
20	1.60	1.5	1.70	1.5	1.80	1.5
24	1.50	1.5	1.65	1.5	1.72	1.5
28	1.45	1.5	1.62	1.5	1.70	1.5
32	1.40	1.5	1.62	1.5	1.65	1.5

4. Podsumowanie

Zastosowanie procesu bakteryjnego ługowania rud i odpadów metalonośnych do odsiarczania węgla kamiennego jest badane już w wielu ośrodkach na świecie [5,8,9,18,20]. Badane jest zarówno ługowanie siarki siarczkowej jak i organicznej [10,12,13]. Prowadzone są również badania nad kinetyką bakteryjnego odsiarczania węgla [11,17]. Próbuje się połączyć proces flotacji węgla z procesem bakteryjnego ługowania [15].

Zastosowanie procesu bakteryjnego ługowania do węgla brunatnego wydaje się być dalszym etapem tych badań. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy wskazują na możliwość bioekstrakcji 87% siarki zawartej w węglu brunatnym do roztworu w 32 dniowym procesie prowadzonym w temperaturze 30°C (rys.5). W 8 dniu trwania tego procesu wyługowaniu uległo 78% S. Również w temperaturze 20°C proces przebiega z zadowalającą wydajnością (87%). Proces bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego przebiega podobnie do procesu bioekstrakcji z niego żelaza (rys.4,5). Przykładowo bioekstrakcji 87% siarki z 20g próbki węgla oznaczanej jako siarka siarczanowa (rys.5.) towarzyszy bioekstrakcja 110mg żelaza, co odpowiada wyługowaniu 84% siarki pirytywowej (rys.4.). Z przytoczonego wyводу wynika, że siarka zawarta w badanym węglu brunatnym Okręgu Turoszowskiego, z którego w procesie wstępnej obróbki usunięto siarkę siarczanową, to głównie siarka pirytywa i jej usunięcie drogą bakteryjnego ługowania jest możliwe. Konieczne jest jednak prowadzenie intensywnych badań mikrobiologicznych i inżynierskich dla rozwiązania problemów naukowych i technicznych związanych z ich przebiegiem. Prowadzone badania zmierzają do zwiększenia szybkości procesu, co można osiągnąć wyłącznie na drodze dalszej optymalizacji jego warunków.

Praca wykonana została w ramach umowy DNS-P/01/054/90-2.

Literatura

1. Attia Yosry A., Elzeky Mohamed., Bavarian Farshed., Fan Liang-Shih., Application of draft-tube fluidized bed reactor (DTFB) for bioleaching of pyrite in coal using *Thiobacillus ferrooxidans*, (Biohydrometalurgy'89, Jackson, Wyo, Aug.1989) EMR Comment-US.Bu Mines US DOE-Jackson 1989.
2. Augus M., Canti G., Orsi N., Pietropaolo V., Tataseo P., Rossi G., Valenti P., Coal desulfurization by biohydrometallurgical processing: a progress report on a three-year project, (Biohydrometalurgy'89, Jackson, Wyo., Aug.1989) EMR Comment-US.Bu Mines-US DOE-Jackson 1989.
3. Bioreactors for coal desulfurization., Bioprocess Technol., 1989, 11, 7, 7,
4. Bruynesteyn A., Mineral biotechnology, J.Biotechnol, 1989, 11, 1,
5. David M.Tillet, Allan S.Myerson., The removal of pyritic sulfur from coal employing *T.ferrooxidans* in a packed column reactor, Biotechnology and Bioengineering Vol 29,1 1987,
6. Farbiszevska T., Wilczok T., Nowakowski L., Cwalina B., Nowak A., Farbiszevska-Bajer J., Bakteryjne ługowanie odpadów po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego - V etap CPBP 03.08., Opole, 1990

7. Farbiszewska T., Wilczok T., Nowakowski L., Cwalina B., Nowak A., Farbiszewska-Bajer J., Bakteryjne ługowanie odpadów po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego - IV etap CPBP 03.08., Opole, 1989
8. Faster process to desulfurize coal, *Bioprocess Technol.*, 1989, 11, 5,
9. Kalin M., Ecological engineering applications in coal and base metal mining, (*Biohydrometallurgy*'89, Jackson, Wyo., Aug. 1989) EMR Comment - US. Bu Mines - US DOE - Jackson 1989,
10. Khalid A.M., Bhattacharyya D., Aleem M.J., Microbiol. removal of organic sulfur from coal, dibenzothiophene (DBT), and DBT - related compounds, (*Biohydrometallurgy*'89, Jackson, Wyo., Aug. 1989) EMR Comment - US. Bu Mines - US DOE - Jackson 1989
11. Kargi F., Weissman J.G., Kinetic parameter estimation in microbiol. desulfurization of coal, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 30, 9, 1987,
12. Klein J., Beyer M., Afferden M. van., Modek W., Pfeifer F., Seewald H., Wolff-Fischer E., Juntgen H., Coal in biotechnology: (cd) Torma Arped E. - Leaching of metals, *Biotechnol. Vol 66* Weinheim 1988,
13. Dugan P.R., Microbiological desulfurization of coal and its increased monetary value, *Biotechnology and Bioengineering Symp. No 16* (1986),
14. Silverman M.P., Lundgren D.G., (1959) Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields, *J. Bacteriol.* 77,
15. Stainthorpe A.C., An investigation of the efficacy of biological additives for the suppression of pyritic sulphur during simulated froth flotation of coal, *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 6, 1989
16. Sand W., Ferric iron reduction by *Thiobacillus ferrooxidans* at extremely low pH-values - *Biogeochem. Vol. 7, No 3*, 1989,
17. Sulphur removing microbe developed, *Biotech. News.*, 8, No 5, 83,
18. Uhl W., Hoeme H.J., Beyer M., Klein J., Continuous microbiol. desulfurization of coal - Application of multistage slurry reactor and analysis of the interactions of microbiol. and chemical kinetics, *Biotechnology and Bioengineering*, 1989, 34, 11
19. Waksman S.A., Starkey R.L. (1923)., On the growth and respiration of sulphur-oxidizing bacteria, *J. Gen. Physiol.*, p. 285
20. Wilczok T., Cwalina B., Chrostowska D., Odzyskiwanie cennych metali śladowych w procesie mikrobiologicznego ługowania węgla, *Przegląd Górniczy*, 1983, 4, 4, p. 174

ABSTRACT

Farbiszewska-Bajer J., Farbiszewska T., 1991. Bioextraction of sulphur from lignite : effect of particle size of lignite and temperature on the process yield. Physicochemical Problems of Mineral Processing., 24; 83-93 (polish text)

The effect of particle size and temperature on the intensification of bioextraction of sulphur from lignite was investigated. It was shown that at 30°C about 87% of sulphur can be leached from the 1.0-0.4 mm coal particles.

СОДЕРЖАНИЕ

Фарбишевска-Баер Ч., Фарбишевска Т., 1991. Биоэкстракция серы из бурого угля : влияние грануляции материала и температуры на производительность процесса. Физикохимические вопросы обогащения; 24; 83-93

Изучено влияние грануляции материала и температуры на интенсификацию процесса биоэкстракции серы из бурого угля. Указано, что при температуре 30°C для бурого угля с размерами частиц 1.0-0.4 мм извлечено из него 87% содержащей в нем серы.