© С.И. Шумков, С.Е. Терехова, 2007

УДК 622.7

С.И. Шумков, С.Е. Терехова

ВЛИЯНИЕ БИООБРАБОТКИ НА СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

Семинар № 24

Биологические методы, применяемые при обогащении руд, пока не нашли должного приме-нения в обогащении угля, хотя имеют ряд значительных преимуществ по сравнению с традиционными. Микробиологические процессы проводятся при нормальной температуре, не требуют дополнительных энергозатрат, дорогостоящих реагентов и катализаторов, не оказывают отрицательного воздействия на окружающую среду.

Развитие методов десульфуризации и удаления металлов – одно из основных направлений биотехнологии угля. Процессы биологического обогащения связаны с прямым окислительным или восстановительным действием бактерий на минералы, а также с действием их метаболитов, таких как минеральные и органические кислоты, белки, пептиды, полисахариды, перекиси и т.д., способных разрушать минералы путем их растворения, образования комплексов и хелатов, окисления отдельных химических элементов.

Микробиологические методы удаления серы и металлов, в первую очередь из руд, достаточно изучены. В углях процесс десульфуризации с использованием *Thiobacillus ferrooxidans* протекает по известным механизмам и применяется для удаления пирита. Эффективность удаления пирита зависит от многих факторов: содержания железа, температуры и pH среды, обеспечения культуры кислородом и углекислотой, а также адгезии микроорганизмов на частицах угля.

Другое важное направление биотехнологии угля - процессы конвертирования органической составляющей угля, к которым относятся ожижение (солюбилизация) и биогазификация. Биоконверсия угля перспективна для его переработки в жидкие продукты, биогаз и другие специфические для угля продукты. Однако в процессе анаэробной биоконверсии, наряду со сложными многостадийными превращениями в органической части угольного вещества [1,2], происходит разрыв органоминеральных связей и дальнейшие преобразования минеральной составляющей углей, к которым применим термин биообогащение.

Микроорганизмы нуждаются для жизнедеятельности в никеле, кобальте, молибдене, кальции, магнии, натрии, железе, вольфраме и селене, а также в азоте и сере в форме сульфида, сульфита, тиосульфата или элементарной серы. Некоторые необходимые для микроорганизмов элементы вводят в процесс биообработки угля в составе минеральной среды, их источником может быть и сам уголь. Кислоты, спирты, растворенный в воде диоксид углерода и другие вещества, образуемые микро-организмами, действуют

как химические реагенты, растворяющие и разрушающие минералы, удаляющие минеральные компоненты, серу, азот и выщелачивающие некоторые элементы, в том числе металлы.

Исследования удаления серы и металлов из углей после их биообработки в аэробных и анаэробных условиях [3] показали, что в аэробных условиях значительно снижалось содержание серы и железа после обработки угля *Thiobacillus ferrooxidants*. Автотрофные бактерии растворяли и удаляли из угля редкие металлы, такие как мышьяк, хром, никель и свинец. В анаэробных условиях были удалены значительные количества железа, хрома и марганца.

Для анаэробной конверсии угля в биогаз используют консорциумы микроорганизмов. В их состав входят и факультативные анаэробы, в том числе тионовые бактерии, удаляющие серу и железо, а также бактерии, способные растворять и удалять минеральные включения.

В работе использовался анаэробный микробный консорциум, который был выделен на угле и в течение нескольких лет адаптирован к углю. В качестве минеральной среды для микроорганизмов использовали фосфатно-карбонатный буферный раствор следующего состава (г /л): KH_2PO_4 0.4; K_2HPO_4 0.4; NH_4Cl 1.0; $MgCl_2$ 0.2; $CaCl_2$ 0.04; $NaHCO_3$ 1.5; pH 7.0.

Угли марок ГЖ, шахта «Воргашорская», Воргашорское месторождение и Ж, шахта «Воркутинская», Воркутинское месторождение, с характеристиками (%): W^a 3.90 и 2.58; A^d 21,1 и 32.5; V^{daf} 34.8 и 29.2; C^{daf} 81.8 и 80.9; H^{daf} 5.2 и 5.0; S^d 1.0 и 0.7 соответственно, измельчали до размера – 3 мм и образцы углей (10 г) обрабатывали микробным консорциумом в закрытой системе (в анаэробных флаконах) при температуре 25 °С.

Содержание элементов в углях определяли методом атомно-абсорбционнной спектроскопии.

Уголь ГЖ обрабатывали в проточном реакторе непрерывного действия без продувки воздухом (анаэробная обработка) и с аэрацией в течение 3 часов ежедневно.

Установка биогазификации угля (рис.) включала реакторы (колонки), емкостью по 1 л, перистальтические насосы, емкость с минеральной культуральной средой. Реакторы соединяли последовательно. Минеральную культуральную среду прокачивали через реакторы со скоростью 1 л /сутки, а через канал обратной связи - 2 л /сутки. На выходе из анаэробного реактора часть культуральной среды откачивалась на вход аэробного, чем достигалась циклическая обработка. Образующийся биогаз собирали над анаэробным реактором.

В аэробный реактор загружали 300 г угля ГЖ. Второй реактор заполняли на 30 % консорциумом микроорганизмов, состоящим из накопительной микробной культуры, выделенной на угле, и гранулированного сброженного ила метантенка [4]. Он работал в режиме анаэробного реактора с восходящим потоком жидкости через слой анаэробного ила (UASB - реактора) [5]. В реакторе такого типа биомасса, благодаря образованию гранулоподобных агрегатов сферической формы, обладает хорошей седиментационной способностью и не выносится восходящим потоком жидкости (культуральной среды).

После биообработки угля ГЖ в биореакторе непрерывного действия в анаэробном и аэробно-анаэробном режимах зольность угля снизилась на 22

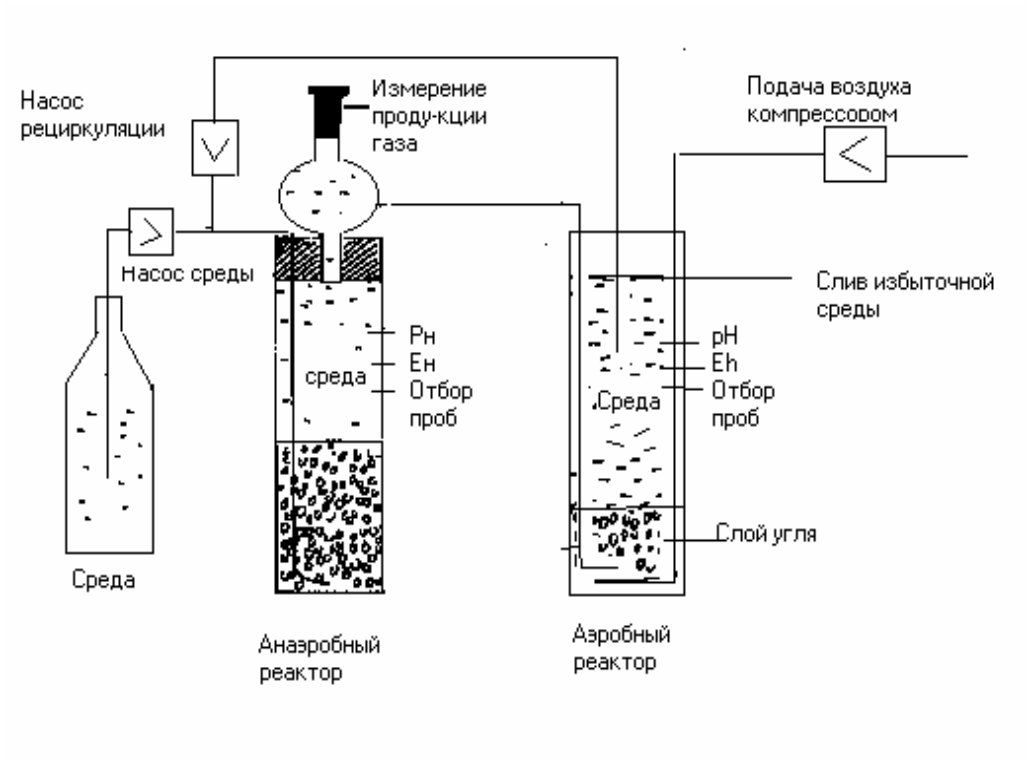

Схема установки для биообработки угля

Таблица 1
Изменение содержания серы и зольности в угле ГЖ

Образец угля	S, %	A^d,%
Исходный	1,0	21,10
После анаэробной обработки	0,62	16,48
После аэробно-анаэробной обработки	0,50	15,09

и 28 %, а содержание серы на 38 и 50 % соответственно (табл. 1). Непродолжительная продувка воздухом анаэробного реактора для биообработки угля улучшила показатели процесса за счет активации факультативных микроорганизмов.

Изменения содержания некоторых элементов в углях в результате биообработки в закрытой системе представлено в табл. 2.

Уголь ГЖ превосходил уголь Ж по содержанию железа, содержание остальных основных элементов было выше в угле Ж. Из этого угля основные элементы железо, натрий, калий, кальций, магний и микроэлемент марганец удалялись в большей мере, чем из угля ГЖ. Содержание натрия, кальция, магния и марганца в угле ГЖ после биообработки даже увеличилось вследствие их перехода из минеральной культу-

Таблица 2

Содержание элементов (мг/кг) в образцах углей исходных и после биоконверсии

Элемент	Уголь Ж		Уголь ГЖ	
	Исходный	После обработки	Исходный	После обработки
Fe	13000	4600	14700	9187.5
Co	9.7	3.7	8.1	5.0
Mn	15.2	7.1	5.0	19.3
Cr	64.8	23.5	39.8	30.8
Mg	5570	1390	3150	3180
Sr	21.7	5.8	60.0	55.0
Na	3800	317.8	1190	1390
Zn	6.2	1.5	2.3	2.2
In	4.8	1.0	3.1	1.3
B	4.0	2.0	18.8	17.1
Mo	34.0	9.0	26.1	17.2
Li	6.6	3.9	7.6	4.8
Ni	6.8	3.0	3.9	2.9
Cu	16.0	0.9	1.5	1.3
Ca	8230	5350	3750	3900
K	5320	2230	2450	1600
Pb	35.7	22.4	48.4	42.9
Bi	3,4	0,6	1,5	1,5
Ga	1,8	0,5	1,6	1,7
Sb	1.3	0.3	10.2	8.5

ральной среды и биомассы в матрицу угля.

В угле ГЖ после биообработки содержание железа снизилось на 38 %, марганца – на 62 %, калия и лития – на 36 %. Удаление токсичных микроэлементов стронция, никеля, свинца, хрома, бора и бериллия составило
около 20 %. После биообработки угля Ж в тех же условиях содержание железа и магния снизилось на 70 %, кальция на 35 %, натрия на 90 %, калия на 60 %, лития на 40 %. Содержание токсичных микроэлементов уменьшилось вдвое. Снижение содержания марганца, цинка, молибдена, меди, кобальта, индия, галлия, сурьмы, бора, бария составило до 90 %. Выщелачивание металлов увеличилось с повышением степени углефикации от угля ГЖ к углю Ж.

Изменение содержания элементов отражает их переход из угля в раствор в системе уголь - культуральная среда в виде минеральных и органоминеральных соединений и использование микроорганизмами для их жизнедеятельности. Возможен также переход катионов минеральной культуральной среды в матрицу угля. Угли ГЖ и Ж из-за различий в степени их углефикации имеют разный заряд поверхностей. Исходя из содержания в них элементов, выступающих в роли катио-

нов, можно предположить, что поверхность угля ГЖ, как более низкометаморфизированного, заряжена отрицательно. В системе уголь – минеральная культуральная среда возможен обмен протонов кислых кислородсодержащих функциональных групп угля на катионы культуральной среды.

Полученные результаты свидетельствуют о возможностях применения анаэробного биообогащения углей для повышения качества энергетических углей за счет снижения зольности, содержания серы и токсичных элементов с целью уменьшения вредного воздействия на технологическое оборудование и экологию при сжигании углей, а также для извлечения ценных металлов из угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шлегель Г.* Общая микробиология. – М.: Мир. – 1987. – С. 565.
2. *Шумков С.И., Терехова С.Е.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2000. № 12. С. 117.
3. *Krishna C.R., Francis A.J.* //Abst. Pap. Am. Chem. Soc. 1988. Fuel.196 Meet. C 101.
4. *Шумков С.И., Терехова С.Е., Лауринавичюс К.С.* Способ переработки угля. Патент РФ № 2248398, C12P 5/00.2003.
5. *Shumkov S.I., Terekhova S.E.* //Appl. Microbiol Biotechnol. 1999. V 52. P. 99.

Коротко об авторах

Шумков Сергей Иванович – Научно-техническая горная ассоциация (НТГА), Генеральный директор,

Терехова Светлана Евгеньевна – Институт обогащения твердого топлива (ИОТТ), заведующая лабораторией.