

Biodsiarczanie węgla z wykorzystaniem bakterii *Acidithiobacillus thioparus* Biodesulphurisation of coal with the use of *Acidithiobacillus thioparus* bacteria



Dr inż. Ewa Kisielowska*)



Dr Anna Hołda*)



Dr Anna Młynarczykowska*)

Treść: W procesie spalania węgla większość siarki zawartej w węglu przechodzi do gazów spalinowych w postaci tlenków siarki, będących główną przyczyną powstawania kwaśnych deszczy. Jednym ze sposobów ograniczenia ich emisji może być zastosowanie procesu biologicznego ługowania siarki przed spalaniem, czyli w miejscu wydobywania. W artykule przedstawiono wyniki biodsiarczania węgla z KWK „Halemba” z wykorzystaniem autochtonicznych bakterii z rodzaju *A. thioparus* z uwzględnieniem stopnia uziarnienia i ilości biomasy.

Abstract: In the process of coal combustion the majority amount of sulphur contained in coal passes to the combustion gases in the form of sulphur oxides being the main reason of acid rains occurrence. One of the methods of limiting their emission may be the use of biological process, leaching the sulphur before combustion which is in the area of exploitation. This paper presents the results of coal biodesulphurisation in Halemba mine with the use of indigenous *A. thioparus* bacteria and taking into account the grain-size distribution and the amount of biomass.

Słowa kluczowe:

węgiel, odsiarczanie, bakterie, *A. thioparus*

Key words:

coal, desulphurisation, bacteria, *A. thioparus*

1. Wprowadzenie

Węgiel kamienny jest heterogeniczną skałą osadową pochodzenia roślinnego, która w swoim składzie oprócz części organicznych zawiera również zmienne ilości innych elementów m.in. siarki. To właśnie zawartość tego pierwiastka jest głównym problemem podczas wykorzystywania węgla jako paliwa stałego, ponieważ w procesie spalania węgla większość zawartej w nim siarki przechodzi do gazów spalinowych w postaci tlenków siarki, będących główną przyczyną powstawania kwaśnych deszczy.

Przepisy i dyrektywy unijne, szczególnie dla sektora energetycznego - Dyrektywa NEC¹ i Dyrektywa LCP², ustalają

obowiązujące limity emisyjne tlenków siarki do powietrza. Realizowane są one poprzez wdrażanie różnorodnych technik odsiarczania spalin dostosowanych do jakości używanego paliwa oraz rodzaju urządzeń pracujących w hutach, elektrowniach i elektrociepłowniach.

Wydaje się jednak, że najkorzystniejszym sposobem ograniczenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery byłoby odsiarczanie węgla przed spalaniem, czyli w miejscu wydobywania. Ograniczyłoby to koszty transportu oraz ilości odpadów powstających w wyniku spalania paliwa, choć ponad 70% z nich podlega zagospodarowaniu głównie w górnictwie, geotechnice i rekultywacji [7, 17, 18].

W Polsce jako jedyną metodę odsiarczania węgla stosuje się grawitacyjny rozdział surowca surowego. Można również w oparciu o różnice we właściwościach fizycznych materiału oddzielić piryty od węgla w młynach czy separatorach magnetycznych, usuwając w ten sposób do 80% siarki w tej postaci, która wykorzystywana jest później między innymi do produkcji kwasu siarkowego (VI) lub czystego żelaza. Dla ziaren poniżej 0,5 mm realizowane jest wzbogacanie przez

¹ Dyrektywa o ogólnopństwowych pułapach emisji zanieczyszczeń kierowanych do atmosfery, która ustala krajowe limity emisji SO₂, NO_x, NH₃ i NHVOCs (niemetanowych lotnych związków organicznych)

² Dyrektywa o ograniczeniu emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z wielkich zakładów spalania

*) AGH w Krakowie

flotację, co umożliwi usunięcie do 40% nadsiarczku żelaza (II) zawartego w węglu. Dużą wadą stosowanych fizycznych i chemicznych technik odsiarczania jest ich wysoki koszt, produkowanie materiałów odpadowych albo niewystarczająca selektywność. Alternatywą mogą się okazać metody biologiczne. Ich głównymi zaletami są bardzo umiarkowane warunki prowadzenia reakcji w porównaniu z reakcjami chemicznymi, brak lub niskie zapotrzebowanie energii dla reakcji biochemicznej (procesy mikrobiologiczne przebiegają w normalnie istniejących warunkach otoczenia), mniejsza ilość odczynników chemicznych, a przede wszystkim brak strat węgla oraz niewytwarzanie odpadów stwarzających poważne problemy dla środowiska.

Liczne badania wykazały przydatność bakteryjnego ługowania z zastosowaniem bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans* [1, 3, 4, 5, 8, 12, 13, 14, 15, 19, 20] do usuwania siarki pirytowej z węgla. Proces ten jest najskuteczniejszy w przypadku drobnego uziarnienia surowca, ponieważ wtedy duża ilość siarki pirytowej zostaje uwolniona i może być usunięta przez bakterie. W trakcie biolugowania mikroorganizmy utleniają piryt w węglu do rozpuszczalnego w wodzie kwasu siarkowego (VI), co pozwala usunąć 90-98% siarki pirytowej. Natomiast archeony z rodzaju *Sulphobolus acidocaldarius* i bakterie *Rhodococcus ruber* oprócz siarki pirytowej pozwalają usunąć również siarkę organiczną [6, 10]. Równie skuteczne są termofilne, acidofilne archeony *Acidianus brierleyi* [11, 16].

Celem badań przedstawionych w artykule jest sprawdzenie czy bakterie siarkowe *Acidithiobacillus thio-parus* wyizolowane ze środowiska przedmiotowego mialu węglowego mogą być przydatne w procesie bioodsiarczania.

2. Materiały i metodyka

Nadawę do procesu biolugowania stanowiły próbki mialu węglowego pobranego z kopalni KWK „Halemba”. Próbka mialu węglowego oznaczona jako I pochodziła ze ściany 8 pokładu 415/1 znajdującej się na głębokości 611 m. Próbka mialu węglowego oznaczona jako II pochodziła ze ściany 9 pokładu 415/1 znajdującej się na głębokości 752 m. Proces bakteryjnego ługowania prowadzono przy wykorzystaniu autochtonicznych bakterii siarkowych *Acidithiobacillus thio-parus* dominujących w środowisku przedmiotowego mialu węglowego.

2.1. Mikrobiologiczna ilościowa i jakościowa analiza próbek

Analizę ilościową wykonano metodą płytkową rozcieńczeń Kocha. Próbki o masie 10 g, przeniesiono do kolb Erlenmayera z 90 ml płynu fizjologicznego, a następnie wy-

trząsano przez 15 min celem przejścia mikroorganizmów do roztworu. Tak przygotowane roztwory były rozcieńczeniem 1:10, z którego wykonano kolejne rozcieńczenia: 1:100, 1:1000 i 1:10000. Warunki hodowli poszczególnych mikroorganizmów oraz rodzaj zastosowanego podłoża zostały przedstawione w tabeli 1.

W celach diagnostycznych sporządzono preparaty barwione metodą prostą, barwnikiem fuksyną, oraz barwione złożoną metodą Grama. Gotowe preparaty oglądano „pod imersją” w powiększeniu 1000-krotnym.

W przypadku grzybów, preparaty sporządzone z fragmentów grzybni zanurzonych w płynie Lugola i przykrytych szkiełkiem nakrywkowym, oglądano w powiększeniu 400-krotnym.

2.2. Bioodsiarczanie próbek mialu węglowego

Badania nad możliwością usunięcia siarki na drodze bakteryjnego ługowania prowadzono przy wykorzystaniu autochtonicznych bakterii siarkowych *Acidithiobacillus thio-parus* dominujących w środowisku mialu węglowego.

Z pobranych próbek mialu wyizolowano czyste kultury bakterii i poddano namnażaniu. Inkubację przeprowadzano w optymalnej temperaturze 28° C przez okres 14 dni. Po tym czasie otrzymano wystarczające ilości biomasy potrzebnej do prowadzenia procesu biologicznego usuwania siarki.

Analizie poddano próbkę mialu węglowego o znanej zawartości siarki i różnych klasach ziarnowych (0-0,3 mm i 0,3-6 mm), z której przygotowano naważki o masie 10 i 100 g. Zostały one umieszczone w kolbach stożkowych i zalane pożywką w ilości 200 ml zubożoną w składniki zawierające związki siarki. Tak przygotowane preparaty o pH równym 8,5 zaszczerpiono zawiesiną bakteryjną i umieszczono na okres 30 dni w cieplarni z wytrząsarką w najbardziej optymalnej temperaturze dla wzrostu bakterii równej 28° C.

Po upływie założonego czasu próbki mialu oddzielono od pożywki, wysuszono i przebadano na obecność siarki.

2.3. Analiza zawartości siarki w próbkach

Próbki mialu węglowego oraz próbki po przeprowadzonym procesie bioodsiarczania poddano analizie na zawartość siarki całkowitej zgodnie z normą PN-81 G-04514/02.

3. Wyniki

3.1. Mikrobiologiczna ilościowa i jakościowa analiza próbek

Próbki mialu węglowego przeanalizowano pod kątem obecności mikroorganizmów zdolnych do procesu bioodsiar-

Tabela 1. Zestawienie warunków hodowli bakterii i grzybów
Table 1. Summary of conditions of growth of bacteria and fungi

Mikroorganizmy	Podłoże	Temperatura °C	Czas inkubacji	pH
Bakterie mezofilne	MPA	37	24 (godz.)	7,5
Bakterie psychrofilne	MPA	21	72 (godz.)	7,5
Grzyby pleśniowe	Pożywka Czapek-Doxa	28	168 (7 dni)	6,5
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Płynna pożywka Silvermana-Lundgrena	28	144 (6 dni)	3,5
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Płynna pożywka Collinsa	28	144 (6 dni)	4,5
<i>Acidithiobacillus thio-parus</i>	Płynna pożywka Beijerincka	28	144 (6 dni)	8,5
<i>Acidithiobacillus denitrificans</i>	Płynna pożywka Collinsa	28	144 (6 dni)	7,0

czania. W przypadku bakterii liczba kolonii została przeliczona na 1 g miału zgodnie z równaniem (1)

$$A = a \cdot b \quad (1)$$

gdzie: A – liczba bakterii na 1 g miału;
a – liczba kolonii; b – stopień rozcieńczenia.

Wyniki przedstawiono w tabelach 2-6.

Analiza mikroflory miału węglowego wykazała stosunkowo ubogie życie biologiczne. Dominujący udział mają bakterie psychrofilne, zaobserwowano również dużą liczbę bakterii mezofilnych. Badania wykazały również obecność bakterii tioneowych z gatunku *A. thioparus*, nie stwierdzono natomiast obecności bakterii *A. ferrooxidans* i *A. thiooxidans*, najczęściej stosowanych w procesie bioodsiarczania.

W związku z powyższymi obserwacjami podjęto badania nad zastosowaniem do procesu odsiarczania węgla bakterii siarkowych *Acidithiobacillus thioparus*, które należą do or-

ganizmów charakteryzujących się zdolnością do czerpania energii koniecznej do życia z procesów utleniania nieorganicznych związków siarki. Ta zdolność powoduje ich przydatność w procesie biolugowania siarki.

3.2. Bioodsiarczanie próbek miału węglowego

Zestawienie uzyskanych wyników procesu bioodsiarczania przedstawiono w tabelach 7 i 8.

Analiza wyników pokazała, że próba wykorzystania bakterii tioneowych *A. thioparus* w procesie bioodsiarczania węgla powiodła się, pozwalając na osiągnięcie stopnia redukcji siarki całkowitej w granicach 30%. Duże znaczenie na efektywność procesu ma wielkość próbki, a co za tym idzie stosunek ilości zawiesziny drobnoustrojów do objętości badanego materiału. Prawie dwukrotnie lepsze wyniki uzyskano dla próbek o masie 10 g, co podkreśla jak istotne znaczenie dla procesu ma zachowanie odpowiednich proporcji biomasy do ilości lugowanego węgla.

Tabela 2. Średnia liczba bakterii mezo- i psychrofilnych w poszczególnych próbkach i rozcieńczeniach
Table 2. Average amount of mesophilic and psychrophilic bacteria in particular samples and dilutions

Numer próbki	<i>Bakterie mezofilne</i>					<i>Bakterie psychrofilne</i>				
	Rozcieńczenie				A	Rozcieńczenie				A
	1:10	1:100	1:1000	1:10000		1:10	1:100	1:1000	1:10000	
I	>500	320	80	11	74000	>500	160	35	3	27000
II	19	2	-	-	190	1	-	-	-	0

Tabela 3. Średnia liczba bakterii siarkowych w poszczególnych próbkach i rozcieńczeniach
Table 3. Average amount of sulphur bacteria in particular samples and dilutions

Numer próbki	<i>A. thioparus</i>					<i>A. thiooxidans</i>				
	Rozcieńczenie				A	Rozcieńczenie				A
	1:10	1:100	1:1000	1:10000		1:10	1:100	1:1000	1:10000	
I	+	-	-	-	0,1	-	-	-	-	0
II	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0

Tabela 4. Miano bakterii z rodzaju *Acidithiobacillus* w poszczególnych próbkach i rozcieńczeniach
Table 4. Bacteriological Index (BI) of *Acidithiobacillus* in particular samples and dilutions

Numer próbki	<i>A. ferrooxidans</i>					<i>A. denitrificans</i>				
	Rozcieńczenie				A	Rozcieńczenie				A
	1:10	1:100	1:1000	1:10000		1:10	1:100	1:1000	1:10000	
I	-	-	-	-	0	+	+	-	-	0,01
II	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0

Tabela 5. Zestawienie ilościowe rozpoznanych grzybów mikroskopowych
Table 5. Quantitative summary of identified microscopic fungi

Numer próbki	Liczba grzybów w poszczególnych rozcieńczeniach				Średnia liczba komórek na 1g miału
	1:10	1:100	1:1000	1:10000	
I	5	-	-	-	50
II	2	-	-	-	20

Tabela 6. Charakterystyka jakościowa wyizolowanych mikroorganizmów
Table 6. Qualitative characteristics of isolated microorganisms

Numer próbki	Bakterie mezofilne	Bakterie psychrofilne	Grzyby mikroskopowe
I	<i>Bacillus sp.</i> <i>Sarcina sp.</i>	<i>Bacillus sp.</i> <i>Micrococcus sp.</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Penicillium sp.</i>
II	<i>Micrococcus sp.</i> <i>Diplococcus sp.</i>	<i>Bacillus sp.</i> <i>Sarcina sp.</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Penicillium sp.</i>

Tabela 7. Zawartość siarki po procesie bioodsiarczania dla materiału drobno- i gruboziarnistego
Table 7. Sulphur content after desulphurisation for fine-grained and coarse materials

Numer próbki/masa próbki, g	Klasa ziarnowa 0-0,3 mm			Klasa ziarnowa 0,3-6 mm		
	Początkowa zawartość siarki S_p , %	Zawartość siarki po procesie odsiarczania S_t^a , %	Stopień redukcji SRS, %	Początkowa zawartość siarki S_p , %	Zawartość siarki po procesie odsiarczania S_t^a , %	Stopień redukcji SRS, %
1/10	0,832	0,643	29,4	0,906	0,846	7,1
2/10	0,831	0,641	29,6	0,904	0,832	8,7
3/100	0,885	0,758	16,8	0,909	0,869	4,6
4/100	0,882	0,749	17,8	0,909	0,872	4,3

Tabela 8. Zmiany pH w poszczególnych próbkach po procesie odsiarczania
Table 8. pH changes in particular samples after desulphurisation process

Numer próbki/masa próbki, g	Klasa ziarnowa 0-0,3 mm	Klasa ziarnowa 0,3-6 mm
1/10	9,02	9,01
2/10	9,00	9,00
3/100	8,94	8,92
4/100	8,93	8,94

Przyglądając się wpływowi wielkości uziarnienia miału węglowego na efektywność biologicznego odsiarczania węgla, obserwuje się wyższe obniżenie zawartości siarki całkowitej dla materiału drobnouziarnionego. Tłumaczyć to należy tym, że wzrost stopnia rozdrobnienia powoduje łatwiejsze przenikanie mikroorganizmów oraz dostateczne natlenienie.

W próbkach po procesie bioługowania zaobserwowano podwyższenie pH z początkowego 8,5 do wartości bardziej zasadowych, co jest spowodowane metabolitami bakterii wydzielanymi do pożywki w trakcie inkubacji.

4. Wnioski

Na podstawie wybranych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- badania miału węglowego pochodzącego z kopalni KWK „Halemba” charakteryzują się bardzo ubogą mikroflorą bakteryjną i grzybową, na co mają wpływ niekorzystne dla rozwoju mikroflory warunki panujące na pokładzie 415/1;
- dominującymi mikroorganizmami w badanym środowisku są bakterie tioneowe z gatunku *Acidithiobacillus thioarus* oraz grzyby pleśniowe z gatunku *Aspergillus niger*;
- bioodsiarczanie węgla z udziałem bakterii *Acidithiobacillus thioarus* umożliwiło redukcję zawartości siarki o około 30%;
- istotny wpływ na proces bioodsiarczania ma uziarnienie miału węglowego – im mniejsze tym efektywność procesu jest wyższa;
- skuteczność procesu zależy od stosunku ilości biomasy do objętości badanego materiału;
- proces bioługowania powoduje podwyższenie pH z początkowego 8,5 do wartości bardziej zasadowych, co jest spowodowane metabolitami bakterii wydzielanymi do pożywki w trakcie inkubacji.

Literatura

1. Aller A., Martinez O., de Linaje J.A., Rosa Mendez R., Moran A.: BIODESULPHURISATION OF COAL BY MICROORGANISMS ISOLATED FROM THE COAL ITSELF. *Fuel Processing Technology*, 69, 2001 45–57.
2. Cara J., Vargas M., Moran A., Gomez E., Martinez O., F.J. Garcia F.J.: BIODESULPHURIZATION OF A COAL BY PACKED-COLUMN LEACHING. Simultaneous thermogravimetric and mass spectrometric analyses. *Fuel*, 85, 2006. 1756–1762.
3. Cardona I.C., Márquez M.A.: BIODESULFURIZATION OF TWO COLOMBIAN COALS WITH NATIVE MICROORGANISMS. *Fuel Processing Technology*, 90, 2009, 1099–1106.
4. Cwalina B., Wilczok T., Dzierżewicz Z., Farbiszewska T.: Bioekstrakcja siarki i metali z węgla oraz pirytyw węglowych. XII Międzynarodowy Kongres Przeróbki Węgla 23-27 maja 1994, Kraków 1994.
5. Dastidar M.G., Malik A., Roychoudhury P.K.: BIODESULPHURIZATION OF INDIAN (ASSAM) COAL USING *Thiobacillus ferrooxidans*. *Energy Conversion & Management*, 41, 2000. 375-388.
6. Demirbas A., Balat M.: Coal desulfurization via different methods. *Energy Sources*, 26, 2004. 541-550.
7. Gawenda T., Olejnik T.: Produkcja kruszyw mineralnych z odpadów powęglowych w kompanii węglowej S. A. na przykładzie wybranych kopalń. *Mineral Resources Management*. t. 24 z. 2/1, 2008 s. 27–42.
8. Gomez F., Amils R., Marin I.: Microbial ecology studies for the desulfurization of Spanish coal. *Fuel Processing Technology*, 52, 1997. 183-189.
9. Hoffmann M.R., Faust B.C., Fern A.P., Hong H. Koo, Tsuchiya H.M.: Kinetics of the Removal of Iron Pyrite from Coal by Microbial Catalysis. *Appl. Environ. Microbiol.*, 42(2), 1981. 259-271.
10. Kargi F., Robinson J.M.: Removal of sulfur compounds from coal by thermophilic organism *Sulfolobus acidocaldarius*. *Applied and Environmental Microbiology*, vol.44, No.4, 1982. 878-883.
11. Kargi F., Weissman J.W.: A dynamic mathematical model for microbial removal of pyritic sulfur from coal. *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 1984. 604-612.
12. Misra M., Bukka K., Chen S.: The effect of growth medium of *Thiobacillus ferrooxidans* on pyrite flotation. *Minerals Engineering*, 9, 1996. 157-168.
13. Najafpour G.D., Azizan A., Harun A.: Microbial desulfurization of Malaysian coal in batch process using mixed culture. *IJE Transactions B: Applications*, vol.15, No.3, 2001. 227-234.
14. Ohmura N., Kitamura K., Saiki H.: Mechanism of microbial flotation using *Thiobacillus ferrooxidans* for pyrite suppression. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 1992. 671-676.
15. Ohmura N., Saiki H.: Desulfurization of Pittsburgh coal by microbial column flotation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 61, 1996. 339-349.

16. *Olsson G., Pott BM., Larsson L., Holst O., Karlsson H.T.*: Microbial desulfurization of coal and oxidation of pure pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Acidianus brierleyi*. *Journal of Industrial Microbiology* 1995, Volume 14, Issue 5, pp 420-423
17. *Piotrowski Z.*: Properties of wet fly ash suspensions seasoned in hard coal mine underground. „*Gospodarka Surowcami Mineralnymi*”, 2008, t. 24, z. 4/1.
18. *Pomykala R., Kępyś W., Łyko P.*: Wpływ temperatury oraz dodatku cementu na czas wiązania zawiesin popiołowo-wodnych. „*Rocznik Ochrona Środowiska*” 2013, t. 15.
19. *Twardowska I.*: Mikrobiologiczne odsiarczanie węgla. „*Przegląd Górniczy*” 1995, nr 10.
20. *Wilczok T., Buszman E., Cwalina B., Czogała J.* Bakteryjne ługowanie pirytu z węgla. „*Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*” 1981, nr 13.

***Zwiększajmy prenumeratę
najstarszego – czołowego miesięcznika
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Górnictwa!***

Liczba zamawianych egzemplarzy określa zaangażowanie jednostki
gospodarczej w procesie podnoszenia kwalifikacji swoich kadr!