

# RESEARCH RESULTS

## Proiect CEEX 606

### TEHNOLOGIE CURATĂ PENTRU DESULFURIZAREA CĂRBUNILOR ÎN VEDEREA REDUCERII EMISIILOR DE $\text{SiO}_2$ LA ARDEREA LOR ÎN TERMOCENTRALE

CLEAN TECHNOLOGY FOR COALS DESULPHURATION TO REDUCE  
 $\text{SiO}_2$  EMISSIONS FROM THEIR BURNING IN THERMAL POWER PLANTS



Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare  
pentru Metale și Resurse Radioactive  
[www.incdmrr.ro](http://www.incdmrr.ro)

Coordonator de proiect /  
Project Coordinator

#### Durata proiectului

2005 -2008

#### Scopul proiectului

Tehnologii noi de desulfurizare a cărbunilor  
în scopul diminuării impactului emisiilor de  
 $\text{SO}_2$  asupra mediului în urma utilizării /  
arderii lignitului și huilei

#### Obiective principale

Metode / tehnologii pentru desulfurarea  
cărbunilor prin procedee fizice  
Metode / tehnologii pentru desulfurarea  
cărbunilor prin procedee microbiologice

#### Coordonator / Coordinator



Eng. Nicolae  
TOMUȘ, Ph.D

INCDMRR - Lab of Mineral  
Resources Processing Techniques  
and Technologies

Expertiză: prepararea substanțelor minerale  
utile, cu predilecție uraniu, metale prețioase  
și rare

Expertise: preparation of useful mineral  
substances, focused on uranium, precious  
and rare metals



Institutul de Biologie al  
Academiei Române  
[www.ibiol.ro](http://www.ibiol.ro)

Partener /  
Partner

#### Project Duration

2005 - 2008

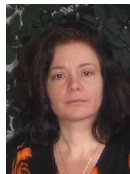
#### Project Aim

New technologies of coal desulphurization  
in order to diminish the  $\text{SO}_2$  emission  
impact on the environment due to lignite  
and hard coal utilisation / burning

#### Main Objectives

Coal desulphurization methods /  
technologies by physical processes  
Coal desulphurization methods /  
technologies by microbiological processes

#### Partener / Partner



Carmen Mădălina  
CISMAȘIU, Ph.D

Institute of Biology of Romanian  
Academy Bucharest  
Department of Microbiology

Expertiză: bioremedierea mediilor  
contaminate cu ioni metalici și studii  
microbiotei acidofile

Expertise: bioremediation of contaminated  
environment with metal ions; microbiota  
acidophilic studies



Universitatea din  
Petroșani  
[www.upet.ro](http://www.upet.ro)

Partener /  
Partner

### Descriere generală

Desulfurarea cărbunilor presupune doar înlăturarea sulfului mineral din cărbune și depinde de raportul Fe/S din compușii prezenți în acesta

### Materiale folosite

Huilă din Valea Jiului (centrala Paroșeni) și lignit din Bazinul Olteniei (centralele Turceni și Halânga).

### Metode fizice

Probele au fost măcinate la o finețe corespunzătoare eliberării particulelor de pirită, ponderea cea mai mare a materialului fiind cuprinsă între 50 și 200 micrometri.

Probele s-au supus procedurilor de separare magnetică și gravitațională.

### General Presentation

Coal desulphurization requires only the mineral sulphur removal from coal and depends on the Fe/S ratio of the present compounds in it

### Used Material

Hard coal of Jiu Valley (Paroseni plant) and lignite of Oltenia Basin (Turceni and Halanga plants)

### Physical Methods

The samples were milled to an appropriate grain size for pyrite particle release, the largest weight of the material being between 50 and 200 microns.

The samples were subjected to magnetic separation and gravity methods.



**Separator magnetic tip  
Leningrad**  
Leningrad magnetic separator



**Separator magnetic tip  
Carpc**  
Carpc magnetic separator



**Masa de concentrare  
Wedag**  
Wedag mass concentrator

### Rezultate

Testele de eliminare a sulfului prin procedee de separare magnetică în câmp intens în mediu uscat și în mediu umed au permis o eliminare a sulfului din cărbune de aproximativ 10 % în cazul hulei provenită de la Paroșeni și a lignitului provenit de la Turceni și o desulfurizare de 38 % în cazul lignitului de la termocentrala Halânga.

Prin procedeul de separare magnetică se elimină și o parte din mineralele purtătoare de fier din cărbune, se observă creșterea conținutului pierderilor prin calcinare (ppc) pentru fiecare sort.

La separarea hidrogravitațională se constată o extracție a sulfului de aproximativ 25 ÷ 30 % în concentratul și mixtele rezultate în urma separării.

### Results

Tests of sulfur removal by magnetic separation processes in intense field in dry and wet conditions allowed a sulfur removal from coal by about 10 % for hard coal of Paroseni and for lignite of Turceni, and a desulphurization of 38 % for lignite of Halanga thermal power plant.

By magnetic separation process a part of the iron bearing minerals from coal is also removed, one can notice the increase of the losses through calcination (ppc) for each sort.

At hydrogravitational separation there is a sulfur extraction of about 25 ÷ 30 % in the concentrate and composite resulted from separation.

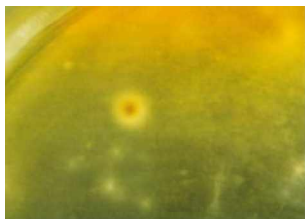
## RESEARCH RESULTS

### Metoda microbiologică și chimică

Experimentele de testare a desulfurării cărbunelui s-au efectuat în baloane Erlenmeyer (750 ml) cu 90 ml de mediu specific și 10 ml inoculant maturat timp de 7 zile. Culturile bacteriene au fost incubate la 28°C, pe un agitator rotativ, timp de 28 de zile la 150 rpm.

În experimentele de desulfurizare a cărbunelui au fost folosite culturi bacteriene de *Acidithiobacillus ferrooxidans* (8 tipuri de populații) selectate în funcție de rezistența lor la concentrații mai mari de fier (18g/l Fe<sup>2+</sup>), Cu<sup>2+</sup> și Zn<sup>2+</sup> (5000 ppm) (Cismașiu, 2004, 2010).

În ceea ce privește studiul de creștere a eficienței procesului biodepiritizare a cărbunelui, experimentele au fost însoțite de martori chimici și biologici (în cazul de față populația P<sub>9</sub> - cu o rezistență scăzută la sulfat feros).



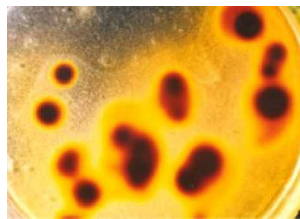
Valea Șesei (județ Alba / Alba County)

### Microbiological & Chemical Methods

The experiments of testing the coal desulphurization were performed in Erlenmeyer glasses (750 ml) with 90 ml specific medium and 10 ml inoculums aged 7 days. The bacterial cultures were incubated at 28°C, on the rotational shaker, for 28 days at 150 rpm.

In the experiments of coal desulphurization there were used *Acidithiobacillus ferrooxidans* bacterial cultures (8 populations) selected on their resistance to higher concentrations of iron (18g/l Fe<sup>2+</sup>), Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> (5000 ppm) (Cismașiu, 2004, 2010).

Regarding the study of raising the efficiency of the coal biodepyritization process, the experiments were accompanied by chemical and biological controls (the P<sub>9</sub> population - with a low resistance to ferrous sulphate).



Baia (județ Tulcea / Tulcea County)

### Colonii de *Acidithiobacillus ferrooxidans* izolate din ape acide și sedimente miniere având conținut ridicat de metale grele / The *Acidithiobacillus ferrooxidans* colonies isolated from acid waters and mine sediments with high concentrations of heavy metals

La sfârșitul perioadei experimentale s-a determinat reducerea masică a diferitelor eșantioane de cărbune (lignit și uilă) sub acțiunea culturilor de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, care au solubilizat pirita în sulfat solubil.

Determinarea gravimetrică sub formă de BaSO<sub>4</sub> a fost realizată în cadrul Laboratorului de Analize Structurale și Chimice al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Metale și Resurse Radioactive - ICPMRR București.

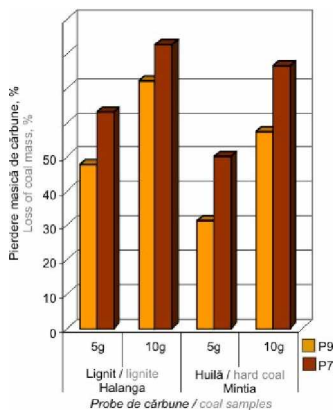
At the end of the tests, the diminished weight of the different coal was determined under the action of *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultures, which solubilized pyrite into soluble sulphate.

Gravimetric determination in the BaSO<sub>4</sub> form was performed by the Chemistry and Structural Analysis Laboratory of Research Development National Institute for Metals and Radioactive Resources – ICPMRR Bucharest.

## Rezultate

Adaptarea populației de *Acidithiobacillus ferrooxidans* la concentrații mai mari de sulfat feros (18 g/l  $Fe^{2+}$ ) a determinat o eficiență mai mare a desulfurării cărbunelui, cu valori cuprinse între 63,10 și 88,46%. De asemenea, creșterea raportului solid / lichid de la 5 g/100 ml la 10 g/100 ml a determinat creșterea eficienței procesului de desulfurare a cărbunelui cu 57,30 ÷ 76,41 % pentru probele de huiă și 72,21 ÷ 82,50 % pentru probele de lignit.

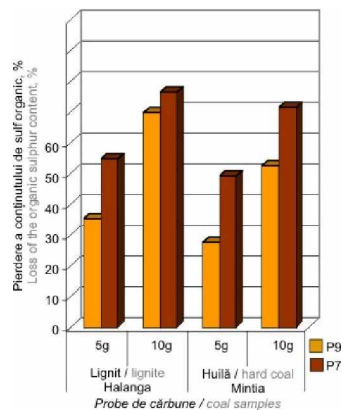
Rezultatele biooxidării sulfului din lignit (mina Halânga) și din huiă (Mina Mintia) pentru valori diferite ale raportului solid / lichid (5 g/100 ml ÷ 10 g/100 ml) în prezența culturilor bacteriene de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, în condiții de agitare continuă sunt prezentate mai jos.



## Results

*Acidithiobacillus ferrooxidans* population adaptation at higher concentrations of ferrous sulphate (18g/l  $Fe^{2+}$ ) determined a higher efficiency of coal desulphurization between 63.10 ÷ 88.46%. Also, raising the solid/liquid ratio from 5 g/100 ml to 10 g/100 ml determined the increasing of the coal biodesulphurization efficiency of 57.30 ÷ 76.41 % for hard coal and 72.21 ÷ 82.50 % for lignite.

The sulphur biooxidizing from lignite (Halânga mine) and pit coal (Mintia mine) for different solid/liquid ratios (5 ÷ 10 g/100ml) in the presence of *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultures in conditions of continuous stirring is presented below.



**Rezultatele comparative privind corelația dintre pierderea masică a cărbunelui și conținutul de sulf anorganic în prezența populației de *A. ferrooxidans* / Comparative results: coal mass loss vs. inorganic sulphur content by *A. ferrooxidans* population activity**

Analizele comparative privind eficiența testelor de biooxidare a sulfului din cărbune la un raport de solid/lichid între 5 ÷ 10g/100ml în prezența populațiilor de *Acidithiobacillus ferrooxidans* au arătat că cele mai ridicate procente de desulfurare a cărbunelui au fost obținute în prezența populației P<sub>7</sub> care a oxidat sulful din cărbune în proporție de 63,10 ÷ 82,50 %.

The comparative analyses of the sulphur biooxidizing efficiency from coal at solid/liquid ratios between 5-10g/100ml in the presence of the populations of *Acidithiobacillus ferrooxidans* showed the highest percentages of coal desulphurization in the presence of the P<sub>7</sub> population which oxidized the sulphur from the coal in range of 63.10 ÷ 82.50 %.

## RESEARCH RESULTS

---

Rezultatele comparative, privind eficiența procesului de desulfurizare a cărbunelui în prezența culturilor bacteriene de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, au indicat faptul că populația P<sub>7</sub> (cu rezistență crescută la FeSO<sub>4</sub>) a oxidat cele mai mari procente de sulf din cărbune (54,78 ÷ 63,10 %), (Cismașiu, 2010).

Spre deosebire de alte extremofile, care prezintă o activitate oxidativă maximă la temperaturi mai ridicate și adâncimi mai mari, culturile bacteriene de *Acidithiobacillus ferrooxidans* realizează această activitate la pH scăzut și la 28<sup>o</sup>– 30<sup>o</sup>C, temperatura de la suprafața drenajului acid în zona minei de cărbune; potențialul lor de bioremediere (de exemplu, retenția de metale grele) pare ridicat și ar putea fi investigat, în continuare, într-un studiu pilot local.

### Studii viitoare

Identificarea unei game mai restrânse de parametri fizico-chimici optimi în care *Acidithiobacillus ferrooxidans* prezintă cea mai mare activitate enzimatică, precum și implementarea acestor rezultate în domeniul reabilitării ecologice a suprafețelor afectate din perimetrele miniere aferente industriei de extracție a cărbunelui.

### Domenii de utilizare

Termocentrale  
Bioremediere a mediilor contaminate cu ioni metalici  
Agricoltura  
Industrie farmaceutică, Industrie chimică  
Industrie alimentară

The comparative results regarding the coal desulphurization efficiency in the presence of *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultures illustrated that the P<sub>7</sub> population (with higher resistance at FeSO<sub>4</sub>) oxidized the highest percentages of sulphur from coal (54.78 ÷ 63.10 %), (Cismașiu, 2010).

Unlike other extremophiles, whose maximum oxidative activity occurs at higher temperatures and bigger depths, *Acidithiobacillus ferrooxidans* are able to cope with low pH even at 28<sup>o</sup> – 30<sup>o</sup>C, the surface temperature of the acid mine drainage in coal mine area; their potential for bioremediation (e.g. heavy metals retention) seems high and could be further investigated in a local pilot study.

### Further Studies

Identifying a narrower range of the optimum physical and chemical parameters where *Acidithiobacillus ferrooxidans* presents its highest enzymatic activity, as well as on the implementation of these results in the ecological reconstruction of coal mining area.

### Applicability

Thermal power plants  
Bioremediation of contaminated environments with metallic ions  
Agriculture  
Pharmaceutical industry, Chemical industry, Food industry

### Bibliografie / References:

- Cismașiu, C.M. (2004). The study of acidophilic microbiota from industrial effluents with acid pH (2.0-4.0) and high concentrations of metallic ions. *PhD Thesis*, Institute of Biology, Romanian Academy, 330 p., [www.ibiol.ro](http://www.ibiol.ro)
- Cismașiu, C.M., Teodosiu G., Cojoc, L.R., Ciobanu. (2007). Desulphurization coal microbiological procedures, *Capacity Building on the Ecomining Principle: Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Seminar ECOMINING-Europe in 21<sup>st</sup> Century*, Sovata & Praid Salt Mine, Romania, p. 403-413.
- Cismașiu, C.M. (2010). The acidophilic chemolithotrophic bacteria involved in the desulphurization process of lignite and pit coal from Halanga, Mintia and Petrila mines, *Romanian Biotechnological Letters*, Vol. 15, No.5, p. 5602 – 5610.

**Proiect finanțat prin Programul Național Cercetare de Excelență – CEEEX 2005**  
**Project funded by Excellence Research National Programme – CEEEX 2005**