



低阶煤微生物转化

陶秀祥 著



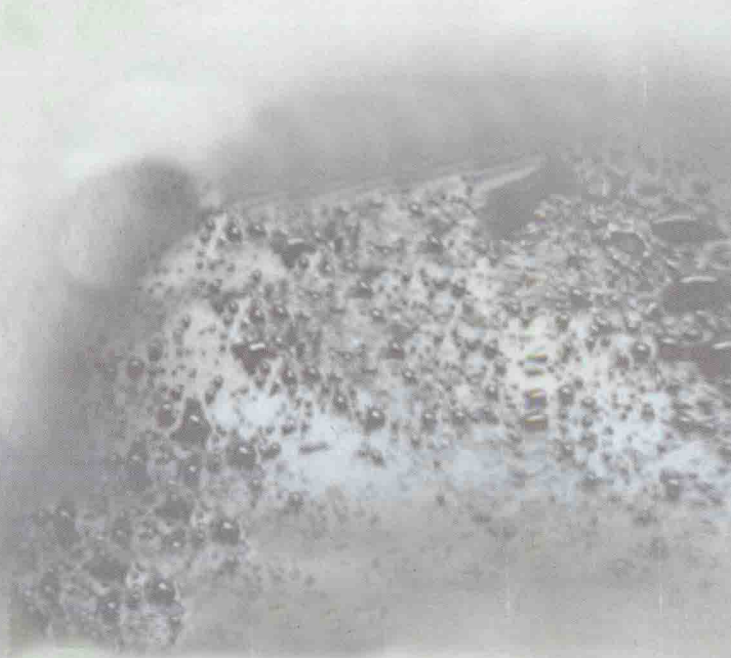
中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

低阶煤微生物转化

陶秀祥 著

Dijiemai Weishengwu Zhuanhua



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

内 容 提 要

本书系统地总结了作者及其研究团队近年来在煤生物转化方面的研究工作,主要介绍了白腐真菌酶系对低阶煤及其模型化合物转化的研究成果,典型菌株的生物学特性与分离鉴定情况、低阶煤及其模型化合物的转化条件与影响因素。

全书共分8章,内容包括:低阶煤微生物转化研究背景和意义、国内外研究现状及其理论基础;转化微生物的筛选及其生理特性、产酶特性分析;底物煤的理化特性及其对转化的影响,转化条件优化;低阶煤及其模型化合物的转化机理总结和分析。

本书可供从事矿物生物技术和煤炭洁净利用研究领域的科技人员、高校教师 and 研究生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

低阶煤微生物转化 / 陶秀祥著. — 徐州:中国矿业大学出版社,2013.1

ISBN 978-7-5646-1738-7

I. ①低… II. ①陶… III. ①煤炭—微生物—转化—研究 IV. ①TQ530.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第293845号

书 名 低阶煤微生物转化

著 者 陶秀祥

责任编辑 陈 慧

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏淮阴新华印刷厂

开 本 850×1168 1/32 印张 9 彩插 4 字数 237 千字

版次/印次 2013年1月第1版 2013年1月第1次印刷

定 价 45.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



陶秀祥 1957.11生，江苏盐城人。中国矿业大学教授、博士生导师。1982年毕业于中国矿业学院能化系，1988年获得南京大学二学位。现任“煤炭加工与高效洁净利用”教育部重点实验室副主任，洁净能源技术与工程学科带头人，中国煤炭工业技术委员会委员，中国能源学会常务理事。主要从事洁净煤技术、矿物生物处理技术及资源综合利用等方面的科研工作。先后主持和参加国家“973”、“863”、国家科技攻关、国家自然科学基金及省部级科研项目等20项，其中通过国家鉴定和验收8项。科研成果获国家技术发明三等奖1项，教育部科技进步一等奖3项，中国石油化学工业科技进步二等奖1项，江苏省优秀教学成果一等奖1项。

发表论文90余篇，出版教材和专著5部，获国家专利6项。

致谢

本书的出版得到了国家自然科学基金项目“白腐真菌酶系对褐煤及其模型化合物的转化机理研究”(50874107)、国家自然科学基金委员会创新群体科学基金项目“煤炭资源高效洁净加工理论与应用研究”(50921002)、国家重点基础研究发展计划项目“低品质煤大规模提质利用的基础研究”(2012CB214900)经费支持,在此表示感谢。

前 言

我国的低阶煤资源十分丰富,已探明的低阶煤保有储量 1 300 多亿吨,占煤炭总资源量的 45% 以上。低阶煤水分和灰分高、孔隙度大、热值低,工业应用价值小,富含腐殖酸,含氧量高达 15%~30%。随着高阶煤资源的不断开发,低阶煤的能源地位也逐渐上升。生物转化是低阶煤一种新的转化技术,与其常规的化学转化利用技术(液化、气化、炼焦、发电等)相比,具有反应条件温和、环境友好等优点,是一种全新的微生物技术应用于煤炭深加工的技术途径。

早在 20 世纪初,研究人员就发现微生物能在低阶煤氧化过程中起生物催化的作用。随后,国内外很多学者对低阶煤的生物转化开展了广泛的研究,特别是 70 年代后,获得了一些突出的研究成果。研究发现的作用微生物基本都指向能降解木质素的白腐真菌,几种作用机理(如酶作用、碱作用和螯合剂作用等)推断也逐步被提出。但是因为微生物和煤都是非常复杂的体系,加之各研究者所使用煤种和微生物种类都不同,各研究成果间横向比较性差,至今仍未获得突破性进展。目前,本领域的研究仍然停留在个性化的菌种匹配和机理研究阶段。

本书的主要内容来自国家自然科学基金项目“白腐真菌酶系对褐煤及其模型化合物的转化机理研究”(50874107)、国家创新群体科学基金项目“煤炭资源高效洁净加工理论与应用研究”(50921002)和国家重点基础研究发展计划项目“低品质煤大规模提质利用的基础研究”(2012CB214900)进行期间培养博士和硕士

所取得的科研成果。

本书从低阶煤转化微生物的筛选出发,对筛选到的转化菌株进行分子生物学鉴定及理化特性分析;在利用电泳、层析等分离方法,测定转化菌种生物酶种类和活性基础上,通过工艺条件、产酶影响因子分析,寻找转化低阶煤的目标酶系,并优化转化条件,提高转化效果;通过对所选用的抚顺西露天煤矿煤的结构和组成进行分析,确定其模型化合物的类型、结构大小及其侧链结构,构建模型化合物体系,研究筛选菌株生物蛋白在其上的吸附规律,从而推断反应机理。这些工作得到了很多有价值的认识和研究结论。

石开仪、何环、陈慧、尹苏东、李阳等为本书的编写做了大量工作,在此表示感谢。

本书既是作者近几年的研究工作总结,也归纳了国内外研究进展,同时对该领域中所用到的分析方法和手段也均有介绍,尽量做到理论与实践统一。所做的研究工作还不深入,很不成熟,限于作者水平,缺点错误难免,敬请同仁指正。

陶秀祥

2012年9月

目 录

1	绪论	1
1.1	煤炭微生物转化的意义	1
1.2	煤炭微生物转化研究进展	9
1.3	煤炭微生物转化的特点与技术瓶颈	28
2	低阶煤微生物转化的理论基础	30
2.1	成煤物质及煤的化学结构	30
2.2	低阶煤与木质素在结构上的相似性	39
2.3	木质素的微生物转化	53
2.4	低阶煤结构单元的代谢途径	59
2.5	本章小结	62
3	转化微生物的筛选及菌煤匹配	63
3.1	菌种筛选	63
3.2	菌种与底物煤的匹配	67
3.3	菌种诱变改良	75
3.4	本章小结	84
4	转化微生物的生物学特性及菌属鉴定	86
4.1	形态特征	86
4.2	生理特性	90
4.3	产酶检测	99

4.4	酶活测定	107
4.5	基因组 DNA 序列测定与进化树的建立	110
4.6	本章小结	114
5	底物煤的理化特性及其对转化的影响	116
5.1	底物煤的理化特性	117
5.2	煤样的预处理对转化效果的影响	125
5.3	底物煤的溶剂萃取	129
5.4	本章小结	143
6	低阶煤微生物转化条件研究	145
6.1	真菌 AH 转化煤炭的影响条件	145
6.2	煤炭附近土壤筛选菌转化煤炭的影响条件	161
6.3	本章小结	173
7	转化产物分析	175
7.1	紫外-可见光分析	176
7.2	红外光谱分析	179
7.3	气质联用分析	182
7.4	分子质量分析	188
7.5	发热量分析	192
7.6	核磁共振分析	193
7.7	有机溶剂转化性分析	199
7.8	密度分析	201
7.9	本章小结	202
8	转化机理研究	204
8.1	酶转化机理	204

目 录

8.2 碱转化机理	220
8.3 螯合剂转化机理	222
8.4 模型化合物及其微生物转化机理	225
8.5 微生物胞外蛋白在煤表面的吸附规律	247
8.6 表面活性剂对吸附的影响	258
8.7 本章小结	271
参考文献	273

1 绪 论

1.1 煤炭微生物转化的意义

1.1.1 煤炭在我国能源结构中的地位和作用

能源是人类社会发展的重要基础资源,是现代文明的动力,从整个人类文明发展历史长河来看,文明积累和提升,人类社会可持续发展,无不以能源利用为基础。

能源危机制约着各国经济的发展,历史上几次大的石油危机造成全球经济的全面衰退。

目前,世界上的能源主要以一次能源为主,消耗比例超过90%^[1]。在一次性能源消费中,占主导地位的分别是石油、煤炭和天然气。根据英国石油公司的统计,2010年世界煤、石油、天然气的消费总量达87.01%,具体构成如图1-1所示。能源在世界上的分布十分不均。大约54.4%的石油储量来自中东(沙特阿拉伯和伊朗分别占19.1%和9.9%),我国石油仅占世界总量的1.1%;煤炭主要分布在北美、欧洲和亚太地区,2010年底世界三大煤炭储量丰富的国家是美国、俄罗斯和中国,分别占世界煤炭储量的27.6%、18.2%和13.3%;天然气储量最多的国家是俄罗斯,占23.9%,其次是伊朗(15.8%)和卡塔尔(13.8%),而我国仅占1.5%。

能源的价格往往与其稀缺量成正比例关系。研究表明,与其

他化石能源相比,煤炭具有明显的价格优势,它是最便宜的一种能源^[2,3]。根据英国石油公司的统计,2010年,美国原油平均价格为79.45美元/桶,煤炭为71.63美元/吨,天然气为4.39美元/百万英热单位。若煤炭热值以30 MJ/kg计算、石油热值以40 MJ/kg计算,那么,用煤的成本只相当于用油的33%、天然气的45%。根据国际能源署(International Energy Agency, IEA)、世界能源理事会(World Energy Council, WEC)等2010年对世界能源可用年限预测结果显示,石油为46.2年,天然气为58.6年,而煤炭为118年^[4]。可见,煤炭在能源上占有优势地位。

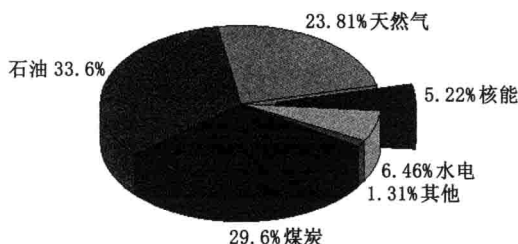


图 1-1 世界一次能源消费比例(2010)

2010年全球能源增长较快,达5.6%,其中我国的能源消费增幅为11.9%,成为世界上最大的能源消费国,占全球能源消耗的20.3%。

我国是一个石油和天然气相对稀缺的国家,煤炭储量较为丰富^[5-7]。长期以来,煤炭一直是我国主要能源,占一次能源的生产和消费70%左右。2010年,全球煤炭消费增长7.6%,为2003年以来全球最快的增长水平。目前,煤炭占全球消费的29.6%,我国煤炭消费增加了10.1%,成为世界上最大的煤炭生产国和消费国,占世界煤炭生产量和消费量的48.3%和48.2%。图1-2是我国一次能源的消费情况,其中煤炭仍然保持着主导地位,占一次能源的70.45%。

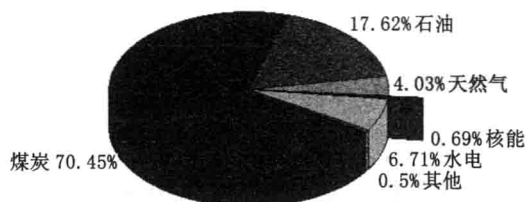


图 1-2 我国一次能源消费比例

另外,根据国土资源部的统计,在化石能源中,煤炭是供应较充足的能源。其产销比如图 1-3 所示。2001 年以来,煤炭产销比基本都大于 1,其中 2008 年和 2009 年煤炭生产量分别大于消费量 200 万 t 和 300 万 t。而石油的产销比均小于 0.75,并呈逐步下降的趋势,其中 2008 年和 2009 年产量低于消费量 1.96 亿 t 和 1.91 亿 t。我国天然气资源基本能够自给自足。

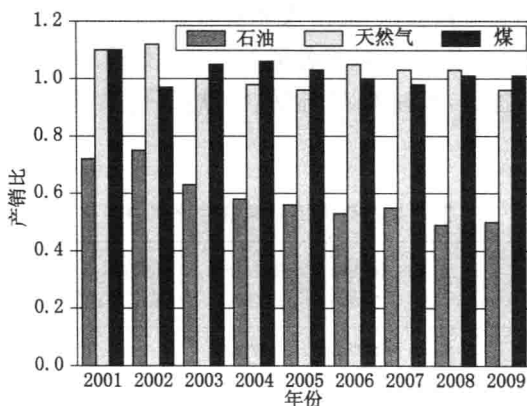


图 1-3 我国能源产销比

以煤为基础是我国能源供给的基本格局。可以预见,在未来几十年内煤炭仍将是我国的主要能源和重要的战略物资,具有不可替代性^[8]。煤炭工业在国民经济中的基础地位,将是长期的和

稳固的。

1.1.2 低阶煤资源

低阶煤指的是煤化程度比较低的煤,包括泥炭、褐煤和风化煤^[9]。由于泥炭还没有进入成煤阶段,国内外煤炭分类法中没有将其列入。若按照我国煤炭分类的方法,低阶煤包括褐煤,风化的长焰煤、不黏煤和弱黏煤等;若按照美国煤炭的划分法,则包括褐煤和次烟煤(高阶褐煤)^[10]。

根据英国石油公司 2011 年 6 月公布的“世界能源统计评论”的数据,全世界已探明的煤炭总量为 860 938 Mt,其中烟煤和无烟煤为 404 762 Mt,次烟煤和褐煤为 456 176 Mt,其中低阶煤(次烟煤和褐煤)比例为 52.99%。与 1991 年 6 月公布的数据(烟煤和无烟煤为 636 692 Mt,次烟煤和褐煤为 442 042 Mt,低阶煤占 40.98%)相比可以看出,高阶煤和低阶煤的比例发生了根本性变化。过去的 20 多年中,世界各国重在开采烟煤和无烟煤。随着其开采的不断进行,低阶煤在能源中的地位越来越重要,具体如表 1-1 所列。

表 1-1 低阶煤在煤炭探明储量中比例的变化

地 区	年份	低阶煤 /Mt	煤炭总量 /Mt	低阶煤占本地 区煤炭比例/%	增加百分数 /%
北 美 洲	1990	133 796	267 005	50.11	3.85
	2010	132 253	245 088	53.96	
拉丁美洲	1990	4 360	18 529	23.53	21.39
	2010	5 618	12 508	44.92	
欧 洲	1990	239 433	406 191	58.95	10.52
	2010	211 614	304 604	69.47	

续表 1-1

地 区	年份	低阶煤 /Mt	煤炭总量 /Mt	低阶煤占本地 区煤炭比例/%	增加百分数 /%
非洲和中东	1990	279	62 544	0.45	0.08
	2010	174	32 895	0.53	
亚太地区	1990	64 174	324 405	19.78	20.29
	2010	106 517	265 843	40.07	
世界合计	1990	442 042	1 078 674	40.98	12.01
	2010	456 176	860 938	52.99	

低阶煤是煤炭的重要组成部分,主要分布在欧洲及欧亚大陆、北美洲和亚太地区。2010 年世界主要地区低阶煤储量如表 1-2 所列。

表 1-2 世界低阶煤探明可采储量(2010 年末)

地 区	储量/Mt	占世界比例/%
北 美 洲	132 253	28.99
拉丁美洲	5 618	1.23
欧洲及欧亚大陆	211 614	46.39
非洲和中东	174	0.04
亚太地区	106 517	23.35
世界合计	456 176	100.00

低阶煤储量最多的国家是美国和俄罗斯,其次是中国、澳大利亚和乌克兰,五国低阶煤总储量占世界的 76.05%,具体如表 1-3 所列。除了我国以外(占 45.68%),这几个国家的低阶煤所占的比例都比硬煤(烟煤和无烟煤)还高。因此,对低阶煤的合理开发应用是世界能源可持续发展的重要课题。

表 1-3 低阶煤主要储量国(2010 年末)

国 家	低阶煤产量/Mt	占低阶煤总量/%	低阶煤占本国煤炭/%
美 国	128 794	28.23	54.28
俄罗斯	107 922	23.66	68.74
中 国	52 300	11.46	45.68
澳大利亚	39 400	8.64	51.44
乌克兰	18 522	4.06	54.68

1.1.3 褐煤加工现状

褐煤的主要加工方法有燃烧发电、气化、液化、热解和其他非燃料加工等^[11]。

(1) 燃烧

由于褐煤水分含量较高,不利于长途运输,在褐煤矿区建立坑口电站成为世界主要褐煤生产国的褐煤加工手段。也有少部分褐煤通过部分干燥或者制成型煤后运往外地用于工业锅炉或作为民用燃料。澳大利亚维多利亚州褐煤发电量占 80%以上,90%的褐煤直接用于发电;我国估计有 90%以上的褐煤用于电站锅炉或者各种工业锅炉的燃烧。根据 2009 年年鉴的数据,2007 年我国发电量为 32 816 亿 kW·h,其中火力发电为 27 229 亿 kW·h,占 83%。

由于褐煤的挥发性高(50%左右)、着火点低(250~290℃),对燃烧比较有利;然而,其高水分(30%左右)和高灰分(30%左右)的特点,使得燃烧中预热干燥阶段蒸发水分以及加入灰分需要消耗大量的热(所需的热量比无烟煤大 2.5~3 倍)。高灰褐煤中灰分阻碍了挥发分的析出,延长了燃烧时间。此外,燃烧过程中,产生的粉尘、烃类(C_nH_m)、CO、NO_x 和 SO₂ 等若排到环境中,将对环境造成巨大的污染。

(2) 气化

气化加工方法是将褐煤在固定化床、流化床或气化床中,利用某种气化剂对褐煤进行热加工,以获得燃料气或者化工原料气等。褐煤气化主要受到水分、灰分、挥发分、固定碳含量及其活性的影响:① 由于褐煤水分较高(达 20%或更高),增加了气化过程中的热能消耗,一般需要在入炉前进行干燥处理。② 褐煤的灰分高,导致发热量低。因此,在固体排灰气化炉中要求煤灰熔点大于 1 250 ℃,否则易在气化过程中结渣;若采用液体排渣气化炉,灰熔点也不能超过 1 500 ℃。③ 由于褐煤挥发分较高(40%~60%),在固定化床中由于产生较多的焦油和酚水,造成煤气净化更加复杂。然而,若采用流化床或气化床,由于挥发分裂解气体避免了干馏物的产生。④ 褐煤的固定碳较低(35%~60%),煤气产率相对较低,热效率也较低,空气、蒸汽耗量少。⑤ 褐煤的活性高,耗氧量低。

(3) 液化

液化加工方法是指利用化学方法将固态的煤转化为液态产物,根据原理不同分为直接液化和间接液化两种。

直接液化又称加氢液化,是指在一定压力、温度下,借助催化剂将褐煤加氢裂解成液态烃类(主产物:汽油、柴油和碳素化工原料等),同时伴随着少量气体的生成以及脱出 N、S、O 等杂原子(副产品:燃料气、液化石油气、氨和硫黄等)。褐煤的活性基团(羟基、羧基、羰基、甲氧基、亚甲基和醚键)较多,比较容易液化。但是它比烟煤消耗更多的氢来脱除氧。

煤的间接液化是指先将煤气化生成合成气($\text{CO} + \text{H}_2$),再以合成气为原料合成液体燃料或化工产品的过程。不同的工艺产物的组成不尽相同,主要是烯烃和汽油($\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$),柴油和重油产率较少。

(4) 热解