

**Microbe
Get
Rid
of
Pyrite
Sulfur
from
Coal**

微生物

脱除

**煤炭中的
黄铁矿硫**

张东晨·著

合肥工业大学出版社

内 容 提 要

本书系统地论述了煤炭生物脱硫的微生物学基本知识和微生物脱除煤中黄铁矿硫的研究方法。书中通过选择相同类型、不同生长环境下微生物(煤系与非煤系氧化亚铁硫杆菌)以及不同类型的微生物(草分枝杆菌)作为脱硫菌,采用生物浸出和生物选择性絮凝,对微生物脱除煤炭中黄铁矿硫进行了研究。

在对脱硫微生物的生物学研究中,将磁化技术用于煤炭脱硫菌种的研究,探讨了磁化与非磁化培育对脱硫菌生长的作用及影响。书中在脱硫菌种的分子生物学方面进行了一些探索性研究。研究中应用多种现代表面分析技术,如XRD、SEM/TEM及FTIR等,对细菌和氧化剂分别在煤与黄铁矿表面的作用进行分析研究,并对煤中黄铁矿的微生物脱硫机理及煤炭微生物脱硫的工艺实践等进行了深入的分析论述。

本书可供矿物加工、资源环境及矿物生物工程等专业的本科生、硕士生和有关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

微生物脱除煤炭中的黄铁矿硫/张东晨著. —合肥:合肥工业大学出版社,2005.6

ISBN 7-81093-272-1

I. 微... II. 张... III. 煤炭—脱硫—技术 IV. X701.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 062877 号

微生物脱除煤炭中的黄铁矿硫

张东晨 著

责任编辑 陆向军

出 版 合肥工业大学出版社
地 址 合肥市屯溪路 193 号
邮 编 230009
电 话 总编室:0551-2903038
发行部:0551-2903198
版 次 2005 年 7 月第 1 版
印 次 2005 年 7 月第 1 次印刷

开 本 787×1092 1/16
印 张 10.5
字 数 255 千字
发 行 全国新华书店
印 刷 中国科学技术大学印刷厂
网 址 www.hfutpress.com.cn
E-mail press@hfutpress.com.cn

ISBN 7-81093-272-1/X·4

定价:25.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换

序

煤炭是我国分布最广、储量最多的能源资源，我国是世界上最大的煤炭生产和消费国，煤炭在今后相当长的时期内将是我国能源的主体。

我国煤炭中高硫煤的储量较多，其中黄铁矿硫是煤中硫分的主要组成部分，高硫煤燃烧所产生的 SO_2 等排放物是导致大气污染和酸雨的主要原因。因此，大力发展洁净煤技术，减少 SO_2 等污染物的排放量，促进能源与环境的可持续、协调发展，已成为我国以煤炭为主的能源生产和消费结构下解决环境问题的一个必然选择。

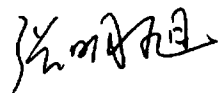
煤炭生物脱硫是应用于煤炭工业的一项生物工程新技术，它以能耗小、成本低、污染小等优点，受到世界各国的普遍重视，目前已成为国内外煤炭脱硫研究开发的重点。

微生物脱除煤炭中的黄铁矿硫一书，通过选择煤系与非煤系氧化亚铁硫杆菌以及草分枝杆菌作为脱硫菌，采用生物浸出和生物选择性絮凝对微生物脱除煤炭中黄铁矿硫进行研究。将磁化技术用于煤炭脱硫菌种的研究，探讨了磁化与非磁化培育对脱硫菌生长的作用及影响。并在脱硫菌种的分子生物学等方面进行一些有益的探索性研究。在研究过程中应用先进的 XDR、SEM/TEM 及 FTIR 等表面分析技术对煤与黄铁矿表面的细菌和氧化剂的作用等进行了深入的研究，得到了很多有价值的认识和研究结论。

张东晨博士多年从事矿物加工和洁净煤技术的研究。近年来主要是对煤炭生物脱硫这一新型交叉学科中具有前瞻性的研究课题进行研究。这本书具有较强的系统性，并具有多项创新性的研究成果。相信该书的出版必将会推动煤炭生物脱硫理论和实践的研究更深入地进行，并推动我国洁净煤技术的更快发展。

张东晨博士学风严谨、勤奋努力、刻苦钻研。祝愿张东晨博士的研究不断深入，在煤炭生物脱硫的研究领域取得新的、更大的成就。

安徽理工大学副校长、教授、博士生导师：



2005 年 4 月 20 日

前 言

煤炭是我国最主要的能源,煤炭脱硫是我国国民经济发展中一个亟待解决的重要研究课题。把生物技术用于煤炭脱硫的研究,则是近年来迅速发展起来的一门新型交叉学科——矿业生物工程技术中的一项具有前瞻性的研究。

本书系统地论述了煤炭生物脱硫的微生物学基本知识和微生物脱除煤中黄铁矿硫的研究方法。书中首次通过选择相同类型、不同生长环境下微生物(煤系与非煤系氧化亚铁硫杆菌 *T.f* 菌)以及不同类型的微生物(草分枝杆菌 *M. phlei* 菌)作为脱硫菌,采用生物浸出和生物选择性絮凝,对微生物脱除煤炭中黄铁矿硫进行了研究。

在对脱硫微生物的生物学研究中,本书首次将磁化技术用于煤炭脱硫菌种的研究,探讨了磁化与非磁化培育对矿质化学营养脱硫菌生长的作用及影响。研究表明:磁化作用对矿质化学营养脱硫菌的生长具有促进作用。书中还在脱硫菌种的分子生物学方面进行了一些探索性研究,证实并得出了一些有价值的结论。研究中应用了多种现代表面分析技术,如 XRD、SEM/TEM 及 FTIR 等,对细菌和氧化剂分别在煤与黄铁矿表面的作用进行分析研究,这对进一步研究生物脱硫乃至化学生物联合脱硫等具有一定的参考价值。书中还对煤中黄铁矿的微生物脱硫机理及煤炭微生物脱硫的工艺实践等进行了分析和论述。

由于笔者水平有限,书中的疏漏与谬误之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

作 者

2005 年 4 月

目 录

1 绪论

1.1 煤炭中硫的赋存形态及我国煤炭中硫的分布状况	1
1.2 煤炭脱硫的意义与方法	2
1.2.1 煤炭在我国中的地位及煤炭脱硫的意义	2
1.2.2 煤炭脱硫技术的分类及煤炭生物脱硫的特点	4
1.3 煤炭微生物脱硫的基本方法及特点	5
1.3.1 生物浸出法	5
1.3.2 生物表面氧化处理法	5
1.3.3 生物选择性絮凝法	6
1.4 国内外煤炭微生物脱硫技术的研究现状与进展	6
1.4.1 国外煤炭生物脱硫研究现状	6
1.4.2 国内煤炭生物脱硫研究现状	7
1.5 微生物脱煤中黄铁矿硫的依据及意义	8
1.5.1 煤炭微生物脱硫存在的主要问题	8
1.5.2 微生物脱煤中黄铁矿硫的依据及意义	8
1.6 微生物脱煤中黄铁矿硫的主要研究内容及创新点	10
1.6.1 主要研究内容	10
1.6.2 主要特点与创新之处	10

2 煤炭生物脱硫的微生物学基础

2.1 微生物的分类和命名	11
2.2 微生物的特点	12
2.3 微生物的形态大小和结构功能	12
2.3.1 细菌的个体形态	13
2.3.2 细菌的大小	13
2.3.3 细菌的细胞结构	14
2.3.4 细菌的培养特征	18
2.3.5 细菌的物理化学性质	20
2.4 微生物的营养与产能代谢	22
2.4.1 微生物的营养	22
2.4.2 微生物的培养基	27
2.4.3 营养物质进入微生物细胞的方式	28
2.4.4 微生物的产能代谢	29
2.5 微生物的生长	31

2.5.1	微生物的生长繁殖	31
2.5.2	微生物的生存因子	33
2.5.3	其他对微生物不利的环境因子	37
2.6	煤炭脱硫微生物	41
3	煤炭生物脱硫试验材料、研究方法 & 主要仪器设备	
3.1	试验材料	44
3.1.1	试验用煤样的类型及主要煤质特征	44
3.1.2	试验用菌种的类型及主要生物特征	44
3.2	试样的准备与分析方法	45
3.2.1	试样准备及粒度分析	45
3.2.2	煤样中全硫及形态硫的分析测定	46
3.2.3	煤样中黄铁矿 FeS_2 赋存状态的显微分析	47
3.3	脱硫微生物的培养与检测方法	48
3.3.1	脱硫微生物培养、分离纯化及扩大培养方法	48
3.3.2	脱硫微生物基本生物特性的研究方法	48
3.3.3	脱硫微生物磁化培育的研究方法	50
3.3.4	脱硫微生物分子生物学研究方法	51
3.4	黄铁矿及煤表面氧化剂和细菌氧化的研究方法	52
3.4.1	扫描电镜法 (SEM) / 透射电镜法 (TEM)	52
3.4.2	X 射线衍射法 (XRD)	52
3.4.3	傅里叶变换红外光谱法 (FTIR)	53
3.5	煤炭微生物脱硫的研究方法	54
3.5.1	微生物浸出脱硫的研究方法	54
3.5.2	浸出脱硫效果的预测方法	54
3.5.3	微生物选择性絮凝脱硫的方法	56
3.6	试验仪器及设备	57
3.6.1	煤与黄铁矿试样粒度及成分分析测试设备	57
3.6.2	煤与黄铁矿试样表面形貌与成分分析设备	57
3.6.3	微生物培养与分析检测设备	58
3.6.4	脱硫微生物分子生物学试验设备	58
4	脱硫微生物的培养及其生物学特性研究	
4.1	脱硫微生物菌种的培养基	59
4.1.1	培养基配制的原则及主要类型	59
4.1.2	脱硫微生物培养基的组成	60
4.2	氧化亚铁硫杆菌 (T. f) 的生物学研究	60
4.2.1	氧化亚铁硫杆菌 (T. f) 菌种的分离纯化与扩大培养	60
4.2.2	氧化亚铁硫杆菌 (T. f) 菌落特征及菌体形态学研究	62

4.2.3 氧化亚铁硫杆菌 (T. f) 培养中沉淀产物的 XRD 分析	63
4.3 草分枝杆菌 (M. phlei) 的生物学研究	64
4.3.1 草分枝杆菌 (M. phlei) 的活化与培养	64
4.3.2 草分枝杆菌 (M. phlei) 菌落特征及菌体形态学研究	65
4.3.3 草分枝杆菌 (M. phlei) 的红外光谱 (FTIR) 分析	66
5 微生物的遗传变异与脱硫菌种的选育改良	
5.1 微生物的遗传变异	68
5.1.1 遗传变异的物质基础	68
5.1.2 微生物的变异	70
5.2 脱硫微生物菌种选育的遗传学原理	71
5.2.1 酶的组成及其催化特性	71
5.2.2 硫杆菌属氧化无机硫的生化途径	72
5.2.3 氧化亚铁硫杆菌 (T. f) 对黄铁矿 (FeS_2) 氧化的生化机制	73
5.2.4 脱硫微生物基因变异与育种	73
5.3 脱硫微生物菌种的遗传改良	74
5.3.1 脱硫菌遗传育种方法	74
5.3.2 脱硫菌基因转移系统的构建	76
5.3.3 脱硫菌质粒的分离及限制性酶切分析	77
5.3.4 氧化亚铁硫杆菌 (T. f) 嵌合 (重组) 质粒的构建	77
5.3.5 氧化亚铁硫杆菌 (T. f) 重组质粒的筛选与检测	78
6 脱硫微生物磁化培育试验研究	
6.1 脱硫微生物磁化培养试验内容及试验过程	79
6.1.1 磁化装置的特点及磁化培养参数 (磁感应强度) 的测定	79
6.1.2 T. f 菌培养基的装瓶量与接种菌量的确定	79
6.1.3 氧化亚铁硫杆菌 (T. f 菌) 磁化与非磁化培养的比较	79
6.1.4 相同类型不同生长环境下微生物 (煤与非煤系 T. f 菌) 的磁化比较	79
6.1.5 不同类型微生物 (T. f 菌及 M. Phlei 菌) 的磁化比较	80
6.1.6 磁化程度 (磁化时间和切割磁力线速度) 对细菌磁化培育的影响	80
6.2 脱硫微生物磁化培育试验结果与分析	80
6.2.1 氧化亚铁硫杆菌 (T. f 菌) 培养基的装瓶量与接种菌量试验分析	80
6.2.2 氧化亚铁硫杆菌 (T. f 菌) 磁化与非磁化培养的比较与分析	81
6.2.3 相同类型不同生长环境下 (煤与非煤系) T. f 菌磁化培养的比较分析	83
6.2.4 不同类型微生物 (T. f 菌、M. Phlei 菌) 的磁化作用结果的比较分析	83
6.2.5 磁化程度 (磁化时间和回旋振荡频率) 对微生物磁化培育的影响分析	84
6.3 脱硫微生物磁化培育的磁生物学效应分析	85
6.3.1 磁场直接或间接地影响 DNA	85
6.3.2 磁场影响微生物细胞的生理机能与新陈代谢	85

6.3.3 磁场影响水的结构和性质及生物膜的通透性	85
7 煤炭脱硫微生物菌种的分子生物学试验研究	
7.1 氧化亚铁硫杆菌 (T.f) 质粒 DNA 的抽提试验	87
7.1.1 质粒小量抽提试剂盒组成与试验菌样类型	87
7.1.2 氧化亚铁硫杆菌 (T.f) 质粒 DNA 抽提试验步骤与试验过程	88
7.2 氧化亚铁硫杆菌 (T.f) 质粒 DNA 抽提物的琼脂糖凝胶电泳试验	88
7.2.1 琼脂糖凝胶电泳试验的试剂类型与试验过程	88
7.2.2 氧化亚铁硫杆菌 (T.f) 质粒抽提物琼脂糖凝胶电泳试验结果	89
7.3 氧化亚铁硫杆菌 (T.f) 分子生物学试验结果分析	90
8 煤与黄铁矿表面氧化前后 XRD、SEM/TEM 及 FTIR 研究	
8.1 煤与黄铁矿表面细菌 (T.f 菌) 氧化前后的 XRD 及 TEM 研究	92
8.1.1 试验条件及试验内容	92
8.1.2 煤与黄铁矿表面 T.f 菌氧化前后 XRD 及 TEM 试验结果与分析	92
8.2 黄铁矿表面氧化剂 (H_2O_2) 氧化前后的 XRD 及 SEM 研究	95
8.2.1 试验条件及试验内容	96
8.2.2 黄铁矿表面 H_2O_2 氧化前后的 XRD 及 SEM 试验结果与分析	96
8.3 煤与黄铁矿表面细菌 (T.f 菌) 氧化作用前后的 FTIR 分析	99
8.3.1 高硫煤表面 T.f 菌氧化作用前后的 FTIR 谱图	99
8.3.2 黄铁矿表面 T.f 菌氧化作用前后的 FTIR 谱图	101
8.3.3 煤与黄铁矿表面 T.f 菌氧化作用 FTIR 图谱解析与结果分析	103
9 微生物脱除煤中黄铁矿硫的试验研究	
9.1 脱硫微生物 (T.f 菌) 浸出法脱硫的试验研究	105
9.1.1 煤炭生物浸出脱硫试验方案与试验条件的确定	105
9.1.2 微生物 (T.f 菌) 浸出法脱除煤中黄铁矿硫的试验	106
9.1.3 微生物 (T.f 菌) 浸出脱硫试验结果分析	113
9.1.4 煤炭生物浸出脱硫试验结果的 GM 预测	113
9.2 脱硫微生物 (M. Phlei 菌) 选择性絮凝脱硫的试验研究	117
9.2.1 试验方案的选择与试验条件的确定	117
9.2.2 微生物 (M. phlei) 选择性絮凝脱除煤中黄铁矿的试验	117
9.2.3 微生物选择性絮凝脱硫试验结果计算与分析	118
10 煤炭脱硫微生物脱硫机理的研究	
10.1 微生物在矿物表面的吸附	120
10.1.1 微生物吸附现象、类型及作用机理	120
10.1.2 微生物吸附过程动力学	123

10.2 微生物 (T. f 菌) 在黄铁矿表面的氧化机理	124
10.2.1 黄铁矿 (FeS_2) 表面 T. f 菌氧化的类型及机理	124
10.2.2 微生物 (T. f 菌) 铁氧化生长动力学	125
10.3 微生物 (M. phlei 菌) 选择性絮凝脱硫机理	127
10.3.1 微生物 (M. phlei 菌) 表面组成及性质对絮凝作用的影响	127
10.3.2 微生物 (M. phlei 菌) 对煤表面的疏水性絮凝以及电性中和机理	128
11 煤炭微生物脱硫的工艺实践	
11.1 煤炭微生物脱硫技术的开发现状	129
11.1.1 国内外煤炭微生物脱硫技术的开发与应用研究	129
11.1.2 微生物脱硫工艺过程	131
11.1.3 煤炭微生物脱硫技术经济分析	136
11.2 煤炭微生物脱硫技术应用存在的问题及发展前景	137
11.2.1 煤炭微生物脱硫技术应用存在的主要问题	137
11.2.2 煤炭微生物脱硫技术的应用发展展望	138
12 结 论	
12.1 煤炭微生物脱硫的研究及脱硫菌种的选择方面	139
12.1.1 关于煤炭生物脱硫的研究方向及内容	139
12.1.2 对煤炭生物脱硫菌种的研究	139
12.2 脱硫微生物的磁化培育及菌种的分子生物学研究方面	140
12.2.1 对脱硫微生物菌种的磁化培育研究	140
12.2.2 对脱硫微生物菌种的分子生物学研究	140
12.3 煤与黄铁矿表面氧化的 XRD、SEM/TEM 及 FTIR 的研究方面	141
12.4 微生物脱除煤中黄铁矿硫的试验研究方面	141
12.4.1 对微生物 (T. f 菌) 浸出法脱除煤中黄铁矿硫的研究	141
12.4.2 对微生物 (M. phlei 菌) 选择性絮凝脱除煤中黄铁矿硫的研究	142
12.5 煤炭微生物脱硫机理的研究方面	142
12.5.1 对微生物在矿物表面吸附的研究	142
12.5.2 对微生物 (T. f 菌) 在黄铁矿表面氧化机理的研究	142
12.5.3 对微生物 (M. phlei) 选择性絮凝脱除黄铁矿硫机理的研究	143
12.6 本论著的主要研究成果及创新点	143
参考文献	145
后记	151

1 绪 论

1.1 煤炭中硫的赋存形态及我国煤炭中硫的分布状况

煤炭中硫的赋存状态如图 1-1 所示^[1]。从形态上看,煤中所含硫分可以分为有机硫和无机硫,无机硫主要以矿物质形态存在,其中绝大部分是黄铁矿(FeS_2)。此外,煤中无机硫还包括少量的单质硫和含量在 0.2% 以下的硫酸盐硫。黄铁矿密度约为 $5\text{g}/\text{cm}^3$,在煤中的嵌布粒度大到 $25\mu\text{m}$,最小可达到 $0.1\mu\text{m}$ 以下,其中 $16\mu\text{m}$ 的黄铁矿以细粒浸染状分布。煤中的有机硫富集在煤炭的有机基质中,与煤中的碳元素以共价化学键的形式结合。主要以与煤的碳原子相结合成的硫醇、亚硫酸盐、二硫化物等形式存在于煤中。煤炭中硫的组成如图 1-2 所示^[2]。

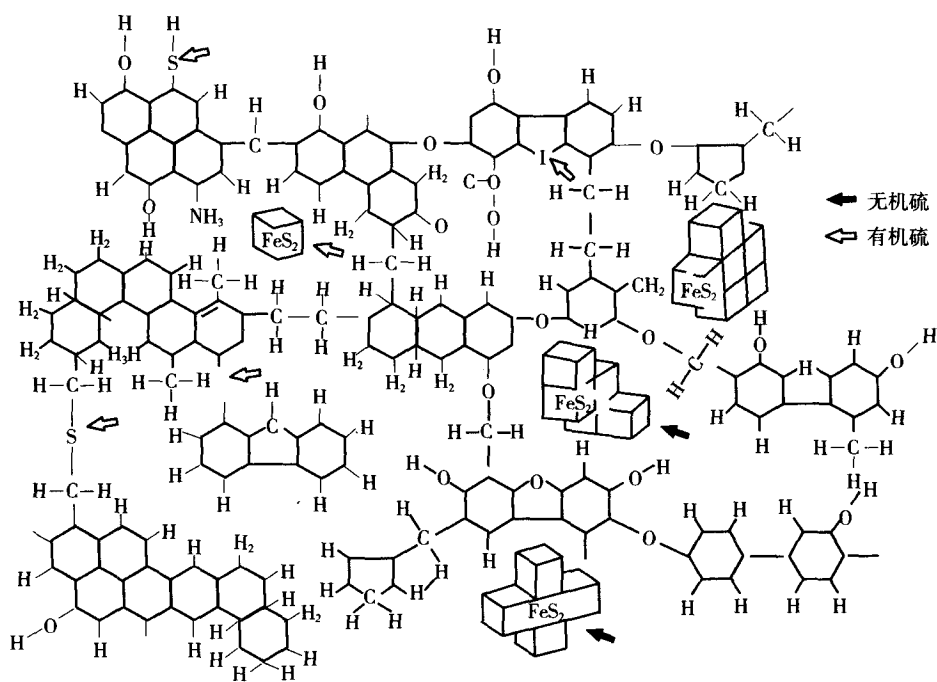


图 1-1 煤炭中硫的赋存状态

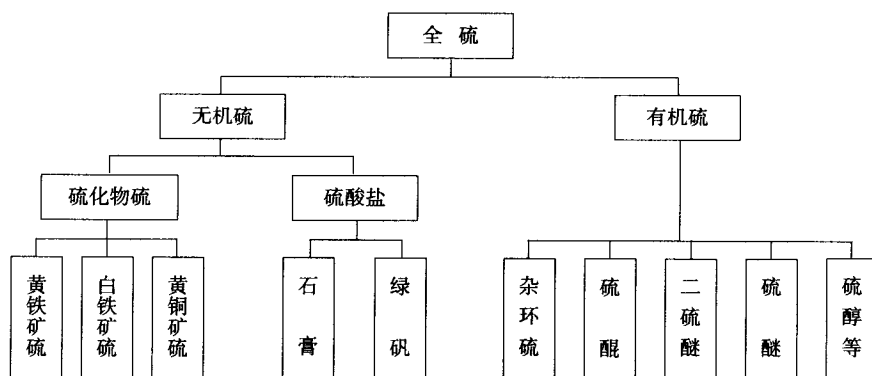


图 1-2 煤炭中硫的组成

我国的煤炭资源分布广泛，种类齐全，储量丰富，已探明的储量达 1.03 万亿吨，其中动力煤占 72.71%，炼焦煤占 25.69%，其中类型不明的煤占 1.60%。中国的煤炭储量仅次于前苏联和美国，居世界第 3 位。我国煤炭资源的平均硫分约为 1.11%，从总体上看含硫不高。全国商品煤硫分以低硫为主，全硫不大于 1% 的占商品煤总量的 70% 以上，全硫大于 3% 的高硫煤和大于 2%~3% 的中高硫煤分别只占商品煤总量的 6.36% 和 4.76%，两者合计占 11.03%。中国高硫煤所占比例虽然不高，但由于煤炭资源总量很大，高硫煤占有的绝对量仍然很大。特别是随着对低硫煤炭的不断开采，高硫煤在煤炭资源总量中所占的相对份额也在不断增加。

我国煤炭中硫的分布很不均匀，总的情况是：低阶煤的硫分普遍较低，而高阶煤的硫分相对较高。不同牌号煤中的硫分以低阶的褐煤、不粘煤、长焰煤以及气煤、1/3 焦煤最低，其平均硫分均低于 0.8%，高阶的贫煤和焦煤的硫分较高，而其他炼焦煤以及无烟煤的硫分相对较低^[3]。

在全国尚未利用的煤炭储量中，硫分小于 1% 的低硫及特低硫煤占 50.3%，主要分布在陕西、内蒙古和新疆；硫分在 1%~2% 的低硫煤和中硫煤占 34.2%，主要分布在山西、陕西和内蒙古地区；含硫大于 2% 的中高硫和特高硫煤占 15.5%（其中硫分大于 3% 的特高硫煤占 4.9%），大多分布在山西、贵州、内蒙古、四川、重庆、陕西和山东。

因此，我国煤炭资源中硫分布的总趋势是南部地区含硫高，北方地区含硫低；深部煤层含硫高，浅部煤层含硫低；变质程度高的烟煤、无烟煤含硫高，变质程度低的褐煤含硫低。高硫煤主要集中在两广、两湖及贵州、四川、浙江和山东等地区。

1.2 煤炭脱硫的意义与方法

1.2.1 煤炭在我国地位及煤炭脱硫的意义^[4]

煤炭是我国分布最广、储量最多的能源资源，在我国的国民经济和社会发展中占有极其重要的地位。我国煤炭资源丰富，是世界上最大的煤炭生产和消费国，在能源生产和消费中煤炭占 70% 左右，是我国最主要的能源。

根据《国民经济和社会发展“九五”计划和 2010 年远景目标纲要》，21 世纪的前十年，我国经济将持续快速发展，发展速度保持在 6%~7% 以上，为保证能源与经济的协

调发展，我国能源工业将保持快速发展的势头，能源的生产和消费量将会有较大增长。

但是煤炭工业中一直存在一个亟待解决的问题，即由于煤中含硫和其他矿物质，用作燃料在燃烧过程中要向大气中释放出高浓度的 SO₂ 等有害气体和烟尘，对人体健康和动植物生长都会造成不利影响，对环境造成严重的污染。表 1-1^[5]说明了自 1994~2002 年我国大气污染状况未得到根本改善，而且随着煤炭产量的增加，大气污染变得越来越严重。表 1-2^[5]说明了燃煤污染是十分严重的。

表 1-1 不同年份 SO₂、烟尘排放量对照表 万 t

年份	SO ₂ 排放量	烟尘排放量
1994 年	1825	1414
1995 年	2370	1720
1996 年	2328	1552
1997 年	2346	1873
1998 年	2090	1452
1999 年	1857	1159
2000 年	1995	1165
2001 年	1947	1069
2002 年	1926	1012

注：表中数据引自历年国家环保总局《中国环境状况公报》。

表 1-2 燃煤排放物污染情况

燃煤排放物	占燃料燃烧源、工业废气源、流动源等总排放量的百分比
SO ₂	85
酸雨	82
粉尘	70
NO _x	60
CO	71
CO ₂	85

注：表中数据引自中国工程院《先进能源技术咨询研究总报告 2001 年》。

能源消费结构中对煤炭的过分依赖加剧了环境污染。煤炭的生产和利用是对大气污染、酸雨等区域性环境问题以及气候变化等全球性环境问题的主要影响因素。我国约有 85% 的煤炭用于直接燃烧，而 85% 的 SO₂、70% 的烟尘排放都与燃煤有关，燃烧产生的排放物（包括烟尘、SO₂、NO_x、CO₂ 等）成为我国大气污染的主要来源。有关资料显示，近年来日趋严重的酸雨，其主要来源就是煤中硫化物经燃烧后释放到大气中的 SO₂ 造成的。据报道，我国长江以南已出现大面积酸雨区，全国的酸雨面积超过 30%。酸雨频繁的西南和中南地区其中心区域的 pH 值甚至低于 4.0，酸雨出现的频率大，不仅腐蚀设备、污染大气，还严重破坏生态环境，如四川、贵州的一些地方就出现森林死亡、植被退

化等生态环境破坏问题。而在炼铁时,由于煤中含硫会降低焦炭的质量,煤中硫每上升0.1%,焦比要升高1.2%~2%,生铁产量就要下降2%,因此严重影响钢铁产品的产量和质量。此外,煤炭中的硫对煤的自然也有一定的促进作用。

煤炭在今后相当长的时期内将是我国能源的主体,其在一次能源结构中的主导地位不会有太大改变。由于煤炭的开发和加工利用已成为我国环境污染物排放的主要来源,而随着煤炭消费量的增加,面临的环境问题会更多。因此,为了促进能源与环境的协调发展,减少SO₂等污染物的排放量,已成为我国以煤为主的能源生产和消费结构下解决环境问题的一个必然选择。

随着大气污染防治法律、法规和标准体系的建立,对大气环境质量的检测日益严格,人们的环保意识也日渐增强。国家环保总局会同有关部门划定了酸雨和SO₂污染控制区,制订了对两控区内煤炭、电力等重点行业SO₂污染的控制规划。1998年1月12日,国务院批准《酸雨控制区和SO₂污染控制区划分方案》,2002年国家环保总局发布的《“两控区”酸雨和二氧化硫污染防治“十五”计划》,更加明确了治理酸雨和SO₂的目标和措施。

根据国家有关部门的规定,炼焦和发电用煤的含硫量必须在1%以下,一般用煤含硫量必须在1.5%以下。在这种要求下,煤炭企业都千方百计降低煤炭的含硫量,以满足对产品的要求和减少对环境的污染。我国是一个发展中国家,研究和开发出高效和低成本的煤炭脱硫技术,将具有重要的经济和环保意义。

1.2.2 煤炭脱硫技术的分类及煤炭生物脱硫的特点

煤炭和脱硫技术总体上分为煤燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫三种^{[6]~[10]},其中:

(1) 燃烧后脱硫技术又称烟气脱硫技术,该技术发达国家研究的比较多。烟气脱硫的效率较高,脱硫效果较好,但其一次性投资运行费用较高,为电厂的1/3左右。由于成本高,所以我国目前应用较少。

(2) 燃烧中脱硫技术主要指向炉内喷入钙系脱硫剂的煤炭燃烧技术和添加固硫剂的型煤技术。其中沸腾燃烧固硫方法主要是利用脱硫剂如CaO在床层温度下热解进行固硫反应。利用该方法脱硫,要达到较高脱硫效果Ca/S的摩尔比必须大于10,因此如何提高脱硫剂的利用率,降低Ca/S比,同时又达到较高的脱硫效果,是沸腾燃烧脱硫的研究课题。而流化床燃烧固硫是用于煤炭脱硫的又一种燃烧技术,它能实现炉内固硫和低温燃烧,从而降低SO₂的排放量。燃烧中脱硫普遍存在效率不高,且有易结渣、磨损和堵塞等问题。

(3) 燃前脱硫技术主要包括通过洗选减少硫分、灰分,以降低SO₂的排放的选煤技术、水煤浆技术、型煤技术和动力煤配煤技术等。对于我国这样的发展中国家来说,煤的燃前脱硫,尤其是通过选煤来降低煤的含硫量具有非常重要的意义。选煤是洁净煤技术的源头技术,既能脱硫又能降灰,同时还可以提高热能利用效率,并且选煤的费用又远远低于燃中和燃后脱硫。

煤的燃前脱硫又分为物理法、化学法和生物法三种。其中:

(1) 物理法脱硫是依据煤炭颗粒与含硫化合物在密度、表面化学性质、磁性和导电性等差异而去除煤中无机硫的方法,包括重选、浮选和高梯度磁选脱硫等。物理脱硫法工艺成熟,成本较低,易于实现工业化生产。但缺点是不能同时去除煤中有机硫,而且无机

硫的晶体结构、大小及分布等会影响脱硫效果和煤炭回收率。

(2) 化学法脱硫的原理是通过氧化剂把硫氧化或把硫置换而达脱硫的目的。尽管它可以脱除大部分无机硫(不受硫的晶体结构、大小和分布的影响)和相当部分的有机硫,但是必须高温、高压并使用腐蚀性沥滤剂,经常需要在一定的酸碱条件下进行,对煤的性质影响较大,如引起煤的粘结性变差、发热量降低等,同时因过程能耗大、设备复杂,因此未能投入实际工业应用。

(3) 生物法脱硫的原理是利用特定微生物能够选择性地氧化有机硫或无机硫的特点,去除煤中的硫元素,包括浸出和表面氧化等方法。生物脱硫的优点是既能专一地脱除结构复杂、嵌布粒度很细的无机硫(如黄铁矿硫),同时又能脱除部分有机硫,且反应条件温和、设备简单、成本低。其中煤炭生物脱硫是应用于煤炭工业的一项生物工程新技术。虽然生物脱硫尚存在一些缺点,如传统脱硫细菌生长慢、脱硫时间长等。但与物理法、化学法相比,微生物脱硫以其能耗小,成本低、污染少等优点,受到世界各国的普遍重视,目前已成为国内外煤炭脱硫研究开发的重点。

1.3 煤炭微生物脱硫的基本方法及特点^[11~14]

1.3.1 生物浸出法

微生物浸出法脱除煤中黄铁矿的过程,实质是一个生物氧化过程,在这个过程中微生物作为一种催化剂转化不溶性无机物黄铁矿为可溶性形式,从而获得生长代谢所必需的能量。生物浸出通过两个途径进行,即直接作用与间接作用。主要是利用嗜硫菌对黄铁矿晶格的直接氧化或通过细菌代谢产物对黄铁矿晶格的间接氧化作用,使不溶性黄铁矿转化成可溶性硫酸进入溶液,而达到脱硫目的。

该法优点是装置简单,只需在煤堆上面撒上含有微生物的水,通过水浸透在煤中实现煤的微生物脱硫。生成的硫酸在煤堆的底部收集,从而达到从煤中去除硫的目的。缺点是处理时间较长(30天一批煤),且浸出废液若不能及时处理,很容易成为二次污染。

为了提高浸出效率,开发了空气搅拌式反应器,即利用空气对煤粉和含微生物的反应溶液进行搅拌脱硫。该法对微生物损伤小,还可以迅速提供微生物生长所需要的 CO_2 和 O_2 ,因此处理时间可以缩短。

1.3.2 生物表面氧化处理法

为了克服浸出法脱硫时间长的缺点,有人把微生物处理技术与浮选法相结合,发展出煤炭生物表面氧化浮选脱硫技术,即把微生物加入到煤泥水溶液中,由于微生物附着在黄铁矿颗粒表面,使其表面氧化,或微生物本身的表面性质影响,使黄铁矿表面的疏水性变成亲水性,不易附着于气泡之上,从而进入尾矿。与此同时,微生物却难以附着在煤颗粒表面,因此煤粒仍保持疏水性特点,从而把煤和黄铁矿分开。有报道,该方法在试验中微生物仅在数秒内就能起作用,脱硫时间只需数分钟即可,从而可大幅度缩短处理时间。此外,该方法在脱除煤中黄铁矿时,矿物质也同时作为尾矿,因此可达到同时脱硫脱灰的目的。但是它与浸出法相比,煤炭回收率较低。

1.3.3 生物选择性絮凝法

与微生物表面氧化浮选法不同,微生物选择性絮凝法是采用本身疏水的细菌吸附于煤表面,通过细菌的吸附,使煤粒形成稳定的絮团,而这种菌很少吸附到黄铁矿表面。其实质是利用细菌对不同矿物絮凝能力的不同,即选择性吸附能力的差异,来实现煤与黄铁矿的分离。该法的关键是能够筛选培育出具有选择性絮凝作用的微生物菌种。

除了以上煤炭生物脱硫基本方法外,还有如细菌油团聚法和生物-非生物脱硫法^[22]等,目前还都处在实验室研究阶段。

1.4 国内外煤炭生物脱硫技术的研究现状与进展^[23~93]

1.4.1 国外煤炭生物脱硫研究现状

煤炭微生物脱硫的研究可追溯到应用微生物选矿的历史。1947年,Clomer A. R 和 Hiwkle M. E^[50]从煤矿酸性矿坑水中发现并证实化能自养细菌氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 T. f 菌)能够促进氧化并溶解煤中黄铁矿,这被认为是微生物湿法冶金研究的开始。此后,人们对生物湿法冶金的理论和应用展开了广泛的研究。

1958年美国用细菌浸出铜和1966年加拿大用细菌浸出铀的研究获得成功,随后有20多个国家开展了微生物选矿的研究。Temple K. L.^[51](1953)、Leathen W. W.^[52](1958)等首先将 T. f 菌用于煤炭脱黄铁矿硫的研究。Silverman M. P.^[53](1961)研究了 T. f 菌的生长特性及对黄铁矿的氧化机制,证实了 T. f 菌能够加速黄铁矿的氧化。Kargi F^[54](1984)发现并证实嗜热硫叶菌(*Sulfobacillus*)具有更好的脱硫效果,可脱除绝大部分煤中黄铁矿和部分(40%)的有机硫。Fecko P^[55](1991)等采用 T. f 菌对前捷克的 CSA 矿、Zizko 矿和 Masim Gorkii 矿的褐煤进行了黄铁矿脱除试验,脱除率在90%以上。Steveus^[56](1993)利用 T. f 菌对伊利诺的烟煤进行了脱除黄铁矿的试验,据报道在回收率为95%的情况下,黄铁矿的脱除率可达87%,Tijen O^[57](1996)利用 T. f 菌对土耳其褐煤进行了脱矿试验,据报道,黄铁矿脱除率达90%以上,有机硫脱除率也可达50%。

另外,进入20世纪80年代后,国外开始把微生物脱硫研究转向应用性试验,并成立了一些公司^{[19][20]},如美国 Artech 公司和 Hattelle 公司。日本在煤炭生物脱硫方面也进行了许多研究。从20世纪90年代开始,日本中央电力工业研究所从土壤中分离出一种铁氧化硫杆菌,用于脱除煤中黄铁矿硫。他们还把生物处理技术与选煤技术结合起来,研究了微生物浮选脱硫技术。同时在煤水浆中进行了添加丝状菌青霉试验,也成功脱除煤中硫。此外,欧共体内德国 Essen 的 Deut Montan Technologie (DMT)、意大利 Cagliari 大学采矿和矿物处理系、荷兰 Delft 技术大学和英国的实验室也都开展了生物脱硫的研究。1991年由欧共体资助在意大利 Enichem Anic 煤矿开展了浸出法微生物脱硫的连续性中试研究,处理能力50kg/h原煤,该装置的成功运转为浸出法脱硫提供了大量参数,也标志着煤炭生物脱硫正由试验室走向应用。据报道,运用该装置,约三周时间,可脱除约90%的无机硫,但由于脱硫时间长,浸出法的经济性受到质疑。

在煤有机硫的脱除方面,据报道,Chandra D 等^[58] (1979) 用一种混合细菌的丰富培养物,脱除煤中有机硫达 16.5%~19.9%。Isbister J. D 等^[59] (1983) 用二苯噻吩 (*Dibenzothiophene*, 即 DBT) 作为培养物,分离到一株假单胞菌 CB1,其脱除有机硫高达 18%~47%。之后又用饰变法培育出一株代号 CB2 的改良菌种,并用 CB1/CB2 的混合菌株获得更高的脱硫效果。美国的 Artech 公司研究开发出能脱煤中有机硫的微生物 CBI 菌株,实验室脱除 18%~47% 有机硫。美国气化工工艺研究所 (IGT) 培育出一种混合菌种 IGT-S₈,用于脱除伊利诺煤田 IBC-101 煤中的有机硫。当将该煤磨细到小于 200 目,经过三周用混合菌种 IGT-S₈ 处理,可脱除煤中的有机硫达 64%。1994 年,德国在小型电厂进行微生物脱硫试验,也能从煤中脱除一定量的有机硫。

国外在脱硫微生物遗传学研究方面,利用基因重组等手段构建高效脱硫工程菌的研究取得较大进展。Mao M. W. H (1980) 首次从 *T. f* 菌和兼性自养嗜热硫杆菌中分离出质粒。Holmes D. S 等人^[60] (1984) 将一个 *T. f* 菌的质粒在大肠杆菌中进行克隆试验。Rowlings D. E 等人^[61] (1985) 将所构建的一个 *E. Coli* 和 *T. f* 菌的重组质粒,成功地在 *E. Coli* 和 *T. f* 菌中复制和表达,从而丰富了自养菌遗传学研究内容,对于自养与异养菌之间基因信息表达的研究具有重要意义。为用基因工程改造浸矿细菌提供了可能。另外根据资料介绍^[17],Abduitashid (1987) 等和 Alam (1988) 通过连续诱变和筛选,获得了具有很强降解有机硫能力的 *E. coli* 菌株,用于构建高效脱硫工程菌的研究。

近年来,许多国家加快了对煤炭微生物脱硫技术的研究,美国在此方面的研究处于领先地位。近来,由美国能源部提供资金,采用遗传工程方法,研究开发能够更快、更完全脱除煤中有机硫的微生物。如美国 Energy Biosystem Cooperation 应用通过基因技术改良的微生物,进行与煤中有机硫类型相近的石油中硫脱除的生产试验。可以预见,基因工程技术将为煤炭脱硫技术的应用做出重大贡献。

1.4.2 国内煤炭生物脱硫研究现状

国内开展煤炭生物脱硫研究与国外相比起步较晚,但近年来取得一些进展。1990 年中科院生物研究所徐毅等^[62] 用从松藻煤矿分离到的 *T. f*-4 菌处理黄铁矿,8 天可脱除 70% 左右的黄铁矿硫,使煤中总硫从 2.45% 降至 1.12%。1992 年钟慧芳等^{[63][64]} 用同一菌株在实验室规模中,脱除南桐煤矿中 86.11%~95.16% 的黄铁矿硫。此外,中国矿业大学周雪娇等^[65] 也作过类似的研究。

钟慧芳等^[66] 在煤有机硫的脱除方面作了许多有益工作,1993 年他们利用从河北任丘油田分离到的四株异养菌 D-1-1、D-2-1、D-2-1 和 D-2-3,经鉴定分别为门多隆假单胞菌 (*Pseudomonas mendocina*) 和争论产碱菌生物变型 I (*Alcaligenes paradoxus* biovar I),15 天脱除煤中有机硫达 22.2%~32.0%。这是我国应用异养菌脱除煤中有机硫的良好开端,为今后开发更有效脱除有机硫的微生物提供了借鉴。

中国环境科学研究院的潘潆轩^[19] 领导的研究小组将煤炭洗选与微生物脱硫相结合,在前人研究基础上,试验了微生物浮选脱硫的方法,其工艺设计路线既体现了选煤快速、设备简单的优点,又充分考虑了微生物脱硫的自身特点。

安徽理工大学张明旭等^[67~74] (1997、1999、2001) 通过选择不同微生物种类和不同浮选物料为研究对象,模仿实际浮选的不同条件,探索了利用微生物表面调整、改性预处

理、抑制浮选中黄铁矿浮出,进行了大量试验,得出一些极有价值的结论和研究规律。

此外,东北大学魏德洲等(2001、2002)^[75~79]、中国矿业大学张兴、李雷等(1992、1993、2001)^[80~83]、云南大学刘晶(1996年)^[17]、山东大学马翠卿(1997)^[84]、南京理工大学杨凌霄(1998)^[85]等在微生物脱除煤中硫的研究方面进行过一些有益的工作,总结出一些有价值的试验研究规律。

在脱硫微生物遗传学方面,山东大学微生物研究所金漠松、颜望明等^[86~93]进行了一些研究。据报道,他们曾在 *E. coli* 与 *T. t* 菌之间成功建立一个接合转移系统,对脱硫菌遗传特性研究进行了有益的探索。

1.5 微生物脱煤中黄铁矿硫的依据及意义

1.5.1 煤炭微生物脱硫存在的主要问题

目前,利用微生物脱除煤炭中硫的方法主要存在以下几个方面的问题:

(1) 煤炭生物脱硫机理的研究。虽然目前对微生物脱硫机理,包括脱硫微生物的生物代谢机制及生长动力学,细菌对煤炭中黄铁矿的吸附氧化模型等做了一些研究,但还有很多问题没有弄清,特别是微生物对煤中有机硫的脱除机理方面,由于煤炭中有机硫有多种结构及存在形式,具有不同的脱硫代谢机制,机理更加复杂,脱除也更加困难,因此脱硫机理还有待于更深入的研究。

(2) 传统的煤炭脱硫微生物菌种,存在着生长繁殖时间长、细菌生长慢、菌量低、嗜酸等问题。

(3) 脱硫微生物菌种的性能及脱硫效果,高脱硫效果的煤炭微生物脱硫菌株还不多。现已发现的煤炭脱硫菌中大多数或者只能脱无机硫,或者只能脱有机硫,两者均可脱除,并且有较好效果的菌株很少。

(4) 菌株稳定的脱硫作用和更强的环境适应性。据报道有的菌株虽有较好的脱硫效果,但是脱硫的稳定性不高,结果的重现性差。

(5) 煤炭微生物脱硫方法的研究。目前现有几种脱硫方法,如浸出法和表面氧化浮选法各自都有一定局限性,因此应广泛研究煤炭生物脱硫的新方法。

1.5.2 微生物脱煤中黄铁矿硫的依据及意义

针对煤炭微生物脱硫存在的问题,可以考虑以下思路和途径来加以解决:

通过对微生物生理生长等基础特性的研究,一方面采用多菌种培育方法,研究和培育更多新型性能优良的煤炭脱硫微生物;另一方面,利用现代分子生物学等手段,对现有脱硫菌进行改良,以解决传统煤炭脱硫菌生长繁殖慢、菌量低等问题。同时,通过对不同类型和不同生长条件下相同类型微生物的脱硫效果的研究,了解和掌握使脱硫微生物具有更稳定脱硫效果和更强的环境适应性的影响因素和条件。此外,还应在继续坚持对现有生物脱硫方法研究的同时,积极探索煤炭生物脱硫的新方法。

从煤中硫的赋存形态看,煤中无机硫和有机硫在煤中所占比例,根据煤种不同而有所差别。煤中无机硫以黄铁矿硫(FeS_2)为主,其次还有白铁矿、砷黄铁矿以及少量的单质