

综述

## 微生物脱除煤中的硫

陆卫平

(复旦大学生物学系, 上海)

### 一、大气污染的严重性

煤一般都含有一定量的硫(0.25—7%左右), 这些硫多以黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )的形式存在, 占总硫量的40—90%左右, 其次是有机硫, 主要含硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩等基团, 以及氧化型的硫如硫酸钙等。随着煤的燃烧这些硫大都变成 $\text{SO}_2$ 进入大气, ( $\text{SO}_2$ 的另一重要来源是含硫石油产品的燃烧) 这给人类居住空间造成严重的污染。英国、苏联和美国每年放入大气中的硫分别为100万吨、1000万吨和2500万吨<sup>[2, 12]</sup>。 $\text{SO}_2$ 是形成酸雨的主要成分之一, 其他成分为 $\text{NO}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 等。酸雨已在许多工业发达地区造成了严重后果, 湖泊变酸成为死湖, 森林大片死亡, 例如西德有270万公顷的森林被毁, 古建筑物遭到无可挽救的侵蚀, 农业土壤变酸, 暴露于空气中的金属建筑, 如铁路铁轨、铁塔等被锈蚀。在我国, 酸雨的危害也已出现, 并日趋严重。我国1984年曾拨出相当数额的款项用于防治酸雨的研究和监测工作。不少西方国家在七十年代纷纷采取措施, 设立法规来防治大气污染。英国发电厂用煤的含硫量不可超过1.6—1.8%<sup>[12]</sup>。按美国政府1970年“清洁空气法案”修正案规定, 燃煤的含硫量须低于0.7%左右。美国政府最近批准了环境保护局(EPA)一项

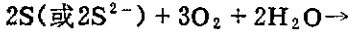
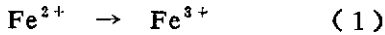
约需一百至数百亿美元投资的减少空气污染的计划<sup>[2]</sup>, 目标是在数年内把 $\text{SO}_2$ 的排放量由现在的每年2400万吨减少到80—280万吨。由于 $\text{SO}_2$ 的主要来源是煤的燃烧, 因此降低煤中的含硫量就有很大的现实意义和经济价值。

### 二、微生物脱硫的原理、方法和可能性

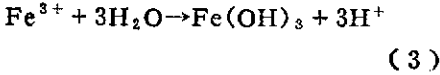
脱除煤中的硫的方法主要有三种, 即化学法、物理法和微生物方法。化学法脱硫一般要在100至400℃高温和100至800磅/时的高压条件下进行, 因此能耗很高, 费用颇大<sup>[3, 7]</sup>。而物理法如浮选法要比化学法更贵, 而且造成细小煤颗粒的流失<sup>[7]</sup>。相比之下, 微生物方法具有成本低、能耗省、没有煤的流失等特点。此外, 由于处理条件温和, 也不会破坏煤的结构。

微生物脱硫法亦叫细菌沥滤(leaching)法, 其基本原理与细菌浸矿(或细菌湿法冶金)<sup>[3, 4, 8]</sup>相同。化能自养硫化细菌, 如氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*), 硫化叶菌(*sulfolobus*)等(注), 在酸性条件pH2—4下催化下列反应:

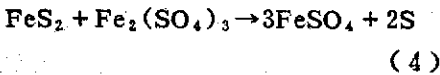
本文于1985年2月11日收到。



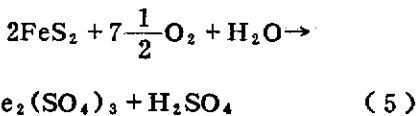
反应中生成的  $\text{Fe}^{3+}$  可与水起反应产生氢氧化铁和更多的酸,



$\text{Fe}^{3+}$  亦是一种很好的化学氧化剂, 能溶解二硫化铁:



产物  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{S}$  可进一步为反应 (1) 和 (2) 所氧化。以上反应 (1)、(2)、(4) 可以用总反应式表示:



终产物  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  是可溶性的, 很容易从煤中除去。一般认为, 二硫化铁氧化的速度取决于  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度, 在不含硫化细菌的酸性水中 ( $\text{pH} < 3$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  氧化生成  $\text{Fe}^{3+}$  的速度很慢, 而反应 (2) 基本上不进行或进行得十分缓慢, 因此, 二硫化铁仅被缓慢地氧化, 总反应 (5) 受反应 (1) 和 (2) 的限制。当有氧化铁和硫的细菌存在时, 反应 (1) 和 (2) 变得非常迅速, 总反应速度大大加快。此时, 反应 (4) 成为总反应的速度限制步骤, 由于反应 (4) 的速度依赖于温度, 因此, 使用高温细菌, 如硫化叶菌, 在高温下反应, 就能加快二硫化铁从煤中溶解出来的速度<sup>[3]</sup>。

细菌脱硫并非近几年的新发现, 早在四十年代末, 五十年代初人们就已从酸性煤矿废水中分离得到了氧化亚铁硫杆菌<sup>[5]</sup>, 并发现煤中二硫化铁的氧化与嗜酸的铁、硫氧化细菌有关<sup>[10, 14]</sup>。五、六十年代实验室的研究显示, 天然煤矿废水中的细菌或人工培养的氧化亚铁硫杆菌都

可加速煤中二硫化铁的氧化<sup>[1, 13, 16]</sup>。同时期的研究证实了氧化亚铁硫杆菌确实催化反应 (1) 和 (2)。最常用和简单的实验方法是三角瓶振荡法: 培养液含煤粉颗粒(筛孔 200 目)、氮、磷等养料,  $\text{pH}$  为 2—3, 接种细菌后置于摇床上振荡通气培养。可通过测定培养溶液中硫酸或铁离子浓度的增加来表示二硫化铁等硫化化合物的浸滤脱除效果。

七十年代后, 环境污染的日益严重和由此产生的环境保护政策进一步刺激了对细菌煤脱硫的研究。Capes<sup>[6]</sup> 等人报道了较大规模的细菌脱硫, 将原煤的硫含量从 6.1% 降至 2.1%。Dugan 和 Apel<sup>[4]</sup> 对这方面的研究进展作了评论。他们用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌 (*Thiobacillus thiooxidans*) 共同处理, 取得了 4—5 天内脱除 97% 无机硫的效果, 并发现煤颗粒越小, 脱硫的效果越好。Detz 和 Brinchak<sup>[3]</sup> 比较全面地论述了细菌煤脱硫的理论、方法和可行性, 认为这是一种工业上、经济上可行, 有实用意义的方法。以下扼要介绍实验室分批、连续和工业规模的脱硫方法及成本计算等方面的结果。

分批脱硫实验用于初步摸索细菌脱硫的可行性和反应条件。培养瓶含 0.5 升 6% 的煤浆 (煤颗粒筛孔 200 目) 和适量无机盐 (如硫酸铵、磷酸盐等), 接种氧化亚铁硫杆菌后通气培养。脱硫效果以  $\text{FeS}_2$  消

注: 氧化亚铁硫杆菌和硫化叶菌都是嗜酸性化能自养细菌, 它们从还原性的无机硫、铁化合物和空气中的  $\text{CO}_2$  得到生长繁殖所需要的能源和碳源。所不同的是, 氧化亚铁硫杆菌是专性能自养菌, 常温下生长, 通过卡尔文循环固定  $\text{CO}_2$ , 也有固定  $\text{N}_2$  的能力。而硫化叶菌是兼性能自养菌 (也能在有机化合物上营异养生长) 在 60—80℃ 的高温下生长, 很可能通过还原性的三羧酸循环固定  $\text{CO}_2$ ; 分类上, 根据其 16SRNA 核苷酸序列和细胞壁、膜组成等特性归属于古细菌门。

除的速度常数表示之, 根据动力学计算,  $\text{FeS}_2$  的消除是一级反应:  $\frac{d(\text{FeS}_2)}{dt} = -k(\text{FeS}_2)$ 。研究结果表明, 下列因素对脱硫效果有重要影响: pH, 温度, 接种的菌量, 溶解氧,  $\text{CO}_2$  浓度, 氮、磷等无机养料, 其中前三项的影响最显著。最佳脱硫条件是: pH 2—3.5; 温度  $28^\circ\text{C}$ ; 起始细菌浓度  $10^8$ — $10^9$  个细胞/ml, 高于此浓度不增加 k 值; 氧浓度 8ppm; 空气中的  $\text{CO}_2$  含量足够; 分批培养时不需外加氮、磷等无机盐 (煤中含有), 但在连续培养 (见后) 时少量加入有助于细菌的起始生长。在这些条件下, 对含硫 4.4% (其中  $\text{FeS}_2$  占 45%) 及其他几种煤处理 16 天后, 脱除 90% 的  $\text{FeS}_2$ , 一般不能脱除有机硫, 可溶解除去一部分硫酸硫。

在同样的条件下, 将煤浆浓度提高到 20%, 脱硫效果亦很好 (表 1)。但有些煤在高浓度下, 由于有机物浓度过高等原因, 抑制氧化亚铁硫杆菌的生长。此时, 可通过加入其他细菌, 如兼性硫杆菌 *T. percometabolis*, *T. acidophilus* 等或异养细菌 (往往能从酸性矿水中分离得到这类细菌) 来克服 (表 1)。

若要考虑工业规模的应用, 连续处理的方式是值得尝试的途径。基于以上分批实验和一系列一阶段、二阶段连续脱硫的实验, 设计并进行了图 1 所示的三阶段连续脱硫实验。用氧化亚铁硫杆菌, 取得的处理 20% 煤浆的最佳条件是: pH 1.8—2.1; 起始菌浓度  $5 \times 10^8$  个细胞/ml; 无机氮 10—30ppm; 无机磷 100—150 ppm。处理含  $\text{FeS}_2$  1.4 和 2.5% 的煤, 得到的 k 值分别为  $9.8 \times 10^{-3}/\text{h}$  和  $14.4 \times 10^{-3}/\text{h}$ ,  $t_{0.9}$  分别为 9.8 和 6.7 天 ( $28^\circ\text{C}$  时), 均比分批处理的效果 (表 1) 好。用高温菌酸热硫化叶菌 (*Sulfolobus acidocal-*

*darius*) 在  $60$ — $80^\circ\text{C}$ 、其他条件与上相同的条件下连续脱硫, 亦取得了良好的结果, 而且具有周期短,  $60^\circ\text{C}$  时脱除 95% 的  $\text{FeS}_2$  仅需 6 天, 不受有机质的干扰等

表 1 分批法脱硫实验结果 [3]

煤 源	煤浆 (重量%)	$\text{FeS}_2$ 含量%	总 S 量 %	k ( $10^{-3}$ / h)	$t_{0.9}$ <sup>1</sup> (天)
Illinois 6号 <sup>2</sup>	20	1.0	3.6	6.2	15.5
Ohio 6号 <sup>2</sup>	20	2.0	4.0	4.6	20.8
Ohio 8号 <sup>2</sup>	20	1.4	3.1	5.1	18.8
Kentucky 9号 <sup>2</sup>	20	1.0	3.4	4.8	20.0
Illinois 2号 <sup>3</sup>	20	0.98	3.7	6.5	14.0
W. Va. Sewickley <sup>3</sup>	20	2.3	5.0	5.1	18.8
W. Va. Redstone <sup>3</sup>	20	0.8	2.4	3.6	26.6
Illinois 6号 <sup>2</sup>	6	1.75	3.58	5.2	18.4

1. 脱除 90%  $\text{FeS}_2$  所需要的天数, 实验均在室温 ( $23^\circ\text{C}$  左右) 下进行。

2. 用氧化亚铁硫杆菌处理。

3. 用含异养细菌的混合菌处理。

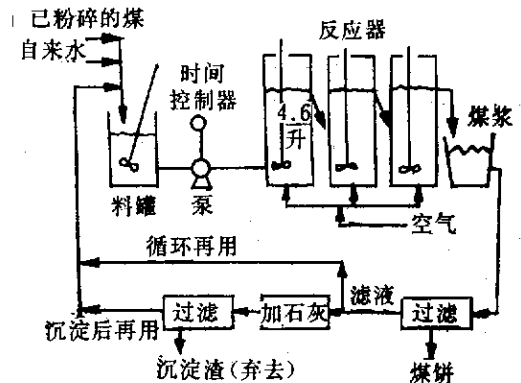


图 1 三阶段连续细菌脱硫流程图 [3]

优点, 缺点是能耗较高, 但成本与常温处理大体相同 (见后)。

在以上实验的基础上, 进一步设计并进行了大规模 (日处理 8000 吨煤) 的细菌脱硫实验, 流程图见图 2。图中步骤 (1) 如前所述, (2) 将接种后的煤浆注入带有搅拌和通气的反应器如图 1 所示, 深 20 米的

反应器一般由数个串联而成,其数目取决于脱硫的周期,氧化亚铁硫杆菌需15—20天,高温硫化叶菌是4—6天;(3)把处理过的煤浆真空过滤除去水分;(4)滤液加入石灰或石灰石中和沉淀硫酸等,中和后含菌体和无机盐的液体送回(1)再使用,此液的pH可以石灰加量来调节;(5)水洗滤下的煤浆,最后根据煤矿产品或发电厂用的不同要求做进一步处理。这一大规模脱硫工程的效果同样很好。用氧化亚铁硫杆菌,在28℃处理含2% FeS<sub>2</sub>的煤18天,

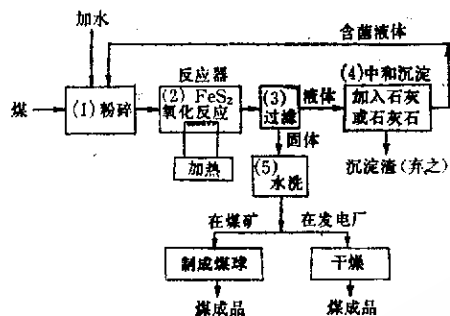


图2 日处理八千吨煤的细菌脱硫工程示意图<sup>[3]</sup>

FeS<sub>2</sub>的脱除率达93%,煤的回收率为99%。对各项消耗包括投资的折算等的详细计算表明,处理一吨煤的成本为9.45美元(1979年的计算值)。如果将粉碎(1.37美元/吨)和加工成煤球(2.05美元/吨)的费用计入,成本则为12.9美元/吨。用高温菌处理则每吨贵1美元。与其他处理方法相比,微生物法的成本最低<sup>[3]</sup>:

美元/吨

微生物脱硫法	10—14
TRW高铁沥滤(ferric leaching)法	20
Battelle水热法	20
Kennecott沥滤法	22
溶剂精炼煤法	30

据计算<sup>[3]</sup>,美国每年需要脱硫处理的煤至少有一亿吨。由此可见,微生物脱硫方法是一种有潜在实际应用价值的方法。不

过,Detz和Barinchak在文章中并没有指明,这一方法是否已用于生产实践,以及存在的问题,如费用仍然较大<sup>[3]</sup>。Postgate在1982年评述硫细菌的经济意义的文章中指出,迄今尚未见到细菌脱除煤中硫的方法正式用于大规模工业生产的报道<sup>[17]</sup>。

### 三、近几年的进展

Kargi等用高浓度氧化亚铁硫杆菌,在充分搅拌和外加CO<sub>2</sub>的条件下,得到了较高的脱除FeS<sub>2</sub>的效率<sup>[6]</sup>。他们还报道了用酸热硫叶菌高温(75℃)脱硫的工作<sup>[7]</sup>,实验用三角瓶震荡进行,10天内可脱除95%的无机硫。实验还表明,加入酵母汁,FeCl<sub>3</sub>,蛋白胨等反而降低脱硫的效果。Kos等人也发现<sup>[3]</sup>,在脱硫培养的初期加入少量无机盐即可满足需要,过量的硫酸铵、硝酸铵等引起各种盐沉淀,不利于脱硫。Pooley和Atkins研究了渗漏沥滤法细菌(氧化亚铁硫杆菌)脱硫<sup>[12]</sup>,实验在装有有机玻璃(perspex)小管,长0.5米的标准渗漏柱中进行。由于此法接近于易于大规模实施的堆积(dump)法,以及可以处理体积较大的煤颗粒,所以有潜在的实用价值。对直径20毫米左右的煤颗粒经过约35℃,40天的处理,脱除约24%的FeS<sub>2</sub>。实验还表明,外加其他无机养料并不增加脱硫效果。此外,他们发现,二硫化铁(黄铁矿)与氧化亚铁硫杆菌接触后会改变漂浮性质,因此细菌处理与浮选相结合是一种值得尝试的方法。

一般说来,化能自养硫细菌只能脱除无机硫,没有分解有机硫化物的能力,所以不少国家的研究人员正在定向筛选能分解有机硫化物的异养细菌。这是当前研究微生物脱硫的一个新方向。不过,由于煤中

有机硫化物的种类较多,这也许意味着要有可分解不同硫化化合物的多种细菌的共同作用,才能取得较彻底的脱硫效果。此外,有人认为,不少有机硫化化合物是煤结构的一部分,它们的去除将会影响煤的化学性质<sup>[3]</sup>。Mishra 等人从土壤中分离得到了能生长在二苯噻吩(Dibenzothiophene)上的异养细菌<sup>[11]</sup>,它们不仅能脱除

煤中的有机硫,在pH 7左右的条件下,还能除去一定量的无机硫。最近 Kargi 等将酸热硫化叶菌用于分解二苯噻吩<sup>[18]</sup>,在pH 2.5、70°C,摇瓶振荡培养每升含二苯噻吩 300mg 的培养液,经 25 天可分解 100 mg,但能否同样有效地用于去除煤中的二苯噻吩,有待进一步实验的证实。

### 参 考 文 献

- [1] Ashmead, D.: *Colliery Guardian*, 190:649, 1955.
- [2] Budiansky, S.: *Nature*, 312:189, 1984.
- [3] Detz, C.M. & Barvinchak, G.: *Mining Congress J.*, 7:75, 1979.
- [4] Dugan, P.R. & Apel, W.A.: *Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena*, L.E. Murr et al. eds, Academic Press, Inc., New York, 1978, p. 223.
- [5] Colmer, A.R. & Hinkle, M.E.: *Science*, 106:253, 1974.
- [6] Kargi, F.: *Microbial Enzyme Technol.*, 4:13, 1982.
- [7] Kargi, F. & Robinson, J.M.: *Appl. Env. Microbiol.*, 44:878, 1982.
- [8] Kos, C.H. et al.: *Recent Progress in Biohydrometallurgy*, G. Rossi and A.E. Torma eds, Associazione mineraria Sarda, 1983, p. 497.
- [9] Lundgren, D.G. & Silver, M.: *Ann. Rev. Microbiol.*, 34:263, 1980.
- [10] Leathan, W.W. et al.: *Appl. Microbiol.*, 1:61, 65, 1953.
- [11] Mishra, A.K. et al.: *Recent Progress in Biohydrometallurgy*, G. Rossi and A.E. Torma eds, Associazione Mineraria Sarda, 1983, p. 491.
- [12] Pooley, F.D. & Atkins, A.S.: *Ibid.*, p. 511.
- [13] Silverman, M.P. et al.: *Appl. Microbiol.*, 9:491, 1961.
- [14] Temple, K.L. & Delchamps, E.W.: *Appl. Microbiol.*, 1:255, 1953.
- [15] Zarubina, Z.M. et al.: *Izvest. Akad. Navk. S.S.S.R., Ctdel. Tekh. Nauk, Metallurgiai Toplivo* 1:117, 1959.
- [16] Caps, C.E. et al.: *Canadian Mining and Metallurgical Bull.*, 1973, p. 88.
- [17] Postgate, J.R.: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.*, 298:583, 1982.
- [18] Kargi, K. & Robinson, J.M.: *Biotechnol. Bioeng.*, 26:687, 1984.