

技术进展

化能自养型硫杆菌脱硫机制及脱硫策略

张兴, 苏显中, 丁玉, 王少丽, 陶秀祥
(中国矿业大学化工学院, 江苏徐州 221008)

摘要:介绍了对化能自养型硫杆菌氧化煤中黄铁矿硫机制的认识过程, 讨论了黄铁矿生物氧化机制的新观点; 主要包括黄铁矿生物氧化的电化学本质、黄铁矿表面吸附细菌的功能、黄铁矿生物氧化的具体反应途径。采用氧化还原电势或 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比建立的速率方程可用于描述化能自养型硫杆菌的生物氧化过程, 其中中间产物元素硫的进一步氧化可能是限速步骤。针对目前黄铁矿生物氧化机制的新认识, 提出了提高煤系黄铁矿硫生物脱除效率的研究策略。此外, 如研究证实元素硫为超高硫煤中有机相硫的一部分, 化能自养型硫杆菌也将能用于脱除煤中该部分有机硫。

关键词:黄铁矿; 氧化亚铁硫杆菌; 氧化硫硫杆菌; 胞外聚合物; 有机硫

中图分类号: Q939; TF18

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-0007-04

Mechanism and strategy of biodesulfurization by chemoautotrophic *Thiobacillus*

ZHANG Xing, SU Xian-zhong, DING Yu, WANG Shao-li, TAO Xiu-xiang

(School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Developments in mechanisms of oxidation of coal pyrite by chemoautotrophic *Thiobacillus* are introduced. New insights in mechanisms of biooxidation of pyrite are discussed, which comprise the electrochemical reaction basis of biooxidation process, the functions of attached bacteria on pyrite, detailed pathway of biooxidation of pyrite. Rate equations based on redox potential or ferric/ferrous-iron ratio are used to describe the processes of biooxidation of pyrite in which oxidation of elemental sulphur generated controlled the total reaction process. Furthermore, if it is substantiated that element sulphur exists in organic sulphur of coal, chemoautotrophic *Thiobacillus* will be used to remove the fraction of organic sulphur in coal.

Key words: pyrite; *Thiobacillus ferrooxidans*; *Thiobacillus thiooxidans*; extra-cellular polymer; organic sulphur

世界的主要能源在相当长时期内仍以化石燃料为主。就我国而言, 在化石能源结构中煤炭在相当长时期内占有重要地位, 因此煤炭的消耗量将不断增加。然而, 随着煤炭的大量开采与使用, 煤中硫的含量不断提高, 造成的污染也日益加剧。因此, 减少煤中硫分以生产出清洁的燃料就具有重要的意义。在各种脱硫方法中, 燃前微生物脱硫因其操作条件温和、不污染环境而备受关注。

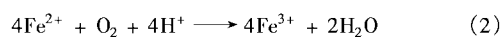
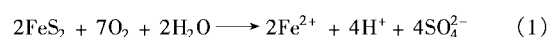
煤中主要硫分为无机的黄铁矿硫, 因此研究的脱硫菌种大多为化能自养型硫杆菌。目前在黄铁矿生物脱除的基础研究和应用研究方面取得了一定进展^[1-5], 但是由于对黄铁矿的生物氧化机理尚不够清楚, 也就难以提出生物法高效脱除煤系黄铁矿硫的良好策略。此外, 随着对煤中有机硫赋存形态认识的逐渐深入, 如何开展有机硫生物脱除等研究也是值得重新考虑的问题。结合近年来的有关研究进展, 笔者就化能自养型细菌脱除煤中黄铁矿硫的

应机制进行探讨, 并提出自己的观点, 以期为煤炭微生物脱硫研究提供一定的参考。

1 微生物氧化黄铁矿硫的传统认识

已发现用于氧化脱除黄铁矿硫的细菌主要有氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)、氧化硫硫杆菌(*T. thiooxidans*)、嗜热硫杆菌(*T. thermophilic*)、嗜酸硫杆菌(*T. acidophilus*)、氧化亚铁螺杆菌(*Lep-tospirillum ferrooxidans*)等, 其中细菌氧化黄铁矿机制主要采用了氧化亚铁硫杆菌、氧化亚铁螺杆菌。

传统观点认为, 氧化亚铁硫杆菌氧化黄铁矿硫的生物机制主要表现在2个方面: 直接氧化机制和间接氧化机制。对于直接氧化机制, 可总结为以下2个反应式:



直接氧化机制的研究主要是 Murr 和 Berry^[6-7]、

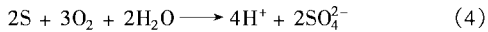
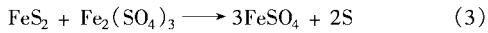
收稿日期: 2005-01-24; 修回日期: 2005-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(50374068); 中国矿业大学科学基金项目(OH1061)

作者简介: 张兴(1964-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事环境生物技术、矿物资源生物技术等方面的研究, 0516-3884703, kuangdazhang@163.com。

Bennett 和 Tributsch^[8]开展的,其主要依据是他们通过电子显微镜的观察,发现在溶液中细菌主要附着在黄铁矿等硫化矿物表面。在所提出的模型中,假设了吸附在黄铁矿表面的微生物造成一种微环境,在该微环境中细菌产生的生物酶起到了氧化铁和硫的作用。

对于间接氧化机制,主要按以下反应式进行:



相对于直接氧化机制,间接氧化机制包括高铁离子溶解黄铁矿的氧化过程。在这一过程中,不断再生出亚铁离子和元素硫。亚铁离子和元素硫则通过生物氧化作用,生成高铁离子、氢离子和硫酸盐,如此循环往复。显然该机制并不需要细菌吸附在黄铁矿的表面。

在黄铁矿的生物氧化中,传统观点认为直接机理与间接机理都是存在的。但对于不同的反应机制,目前尚缺乏完整的解释,例如直接氧化机制既未能测定出催化其反应的酶系,也不能详细地解释其反应过程和已发现的现象,如细菌生长停滞期,细菌的适应性,电化学反应等。此外,在 2 种生物反应机制中,究竟由何种机理主导生物氧化过程的条件尚未确定,而且研究的证据又是相互矛盾的,例如 Espejo 和 Ruiz^[9]确定出与直接氧化机制有关的细菌活性约为 1% ~ 10%,而 Boogerd 等^[10]确定出只有 8% ~ 17% 的黄铁矿与间接氧化有关。

笔者认为在黄铁矿的生物氧化研究过程中,可能有较为关键的 3 个问题应加以深入研究:①附着在黄铁矿表面的细菌到底起到什么作用;②在黄铁矿的氧化过程中,有没有其他的反应机制存在;③黄铁矿生物氧化过程中由硫形成硫酸的反应过程是怎样的。深入研究这些问题对于较好地理解黄铁矿的生物氧化机理是十分必要的。

2 微生物氧化黄铁矿的新认识

2.1 黄铁矿表面吸附细菌的行为

Hiltunen 等^[11]采用黄铁矿进行细菌氧化实验,对 Fe^{2+} 的释出及黄铁矿扫描电镜显微结构作了研究,对照不加菌的情况,接种 *Thiobacillus ferrooxidans* 促进了黄铁矿中铁的溶解,而且浸出的铁主要呈胶态或螯合物状态;经扫描电镜显示,细菌浸出的黄铁矿表面有较多的侵蚀凹坑,从侵蚀坑中提取的固体粉渣经测定含黄钾铁矾晶体,提取粉渣后的黄铁矿表面仍有少许细菌,并由此判断细菌始终与矿物表

面接触,认为细菌通过直接氧化机制氧化黄铁矿。然而,Hiltunen 既没有发现具有催化作用的酶,也未充分证据证明少量的细菌有多大的氧化能力。Crundwell^[12]通过测定黄铁矿表面生物膜的结构发现,生物膜主要由细菌群和细菌胞外多聚物组成;其结构和形态与其他基质表面形成的生物膜较为相似,而且细菌主要聚集在溶液与黄铁矿界面,不是直接接触在黄铁矿的表面;由此说明附着在黄铁矿表面的细菌并不是直接以黄铁矿作为能量来源。

进一步研究表明,黄铁矿可以被亚铁氧化菌氧化,如氧化亚铁硫杆菌、氧化亚铁螺杆菌。缺乏硫氧化能力的氧化亚铁螺杆菌氧化黄铁矿的效率几乎与氧化亚铁硫杆菌的相同;相反,缺乏亚铁氧化能力的氧化硫硫杆菌就不具有氧化黄铁矿的能力。虽然有的研究者得出氧化硫硫杆菌可以氧化黄铁矿的结果,但没能列出是否用有机溶剂清除掉黄铁矿表面的硫的实验条件,研究结果值得怀疑。

因此,目前较为一致的认识是细菌所利用的无机化学能量仅仅为亚铁和还原态的硫。而黄铁矿中硫与铁为晶格状态,从而可以推测长期生长在黄铁矿环境下的化能自养型细菌进化出了相应的生存策略。

研究证实^[13-14],在酸性条件下,黄铁矿的化学氧化速率受控于高铁离子而不是氧分子,这是因为高铁离子在酸性条件下更容易与黄铁矿界面反应。相对于分子氧,水合铁离子与黄铁矿界面的键合方式主要是 σ -键,这种键合更有利于电子从黄铁矿中的硫向高铁离子转移。还有的研究提出,黄铁矿表面形成的氢氧化铁或氧化铁,可以通过吸引化合键的电子积聚电荷,这样就使得黄铁矿朝向正电势转化,因此黄铁矿中的硫被氧化。尽管研究的理论不尽一致,但普遍说明了黄铁矿的氧化速率受控于高铁离子,而不是分子氧。即使在中性条件下,相对于溶解氧而言,高铁离子也是首要的电子受体。因此,由热力学和分子轨道理论可知,黄铁矿氧化的主要推动力确定为高铁离子,排除了分子氧。

由此可见,高铁离子或质子是溶解黄铁矿的惟一主要化学反应剂。黄铁矿氧化细菌具有再生高铁离子和使得高铁离子浓缩在黄铁矿/水界面或菌体/黄铁矿界面的功能,这样就会促进黄铁矿的氧化降解,决定因素在于细胞外的复合物(如多糖等),使得在细胞外膜上发生化学过程。由于在界面上浓缩了氧化剂,也就加速了黄铁矿的溶解过程。这样,附着在黄铁矿界面的细菌胞外聚合物具有较为重要的

作用,初期的附着是由高铁离子复合聚合物调节的,主要是由于高铁离子复合聚合物与带负电的基质发生的电化学反应;缺乏复合物的细胞既不能附着在黄铁矿表面上,也不能氧化黄铁矿。研究发现,铁离子主要是与多糖单体-葡萄糖醛酸发生键合,一般的构成比例是1 mol 高铁离子与2 mol 葡萄糖醛酸形成复合物,这使得细胞带有净正电荷,其结果是细胞可与带负电的黄铁矿亲和。可见,细菌对于黄铁矿氧化的启动,需要大量的高铁离子。因此,初始之时黄铁矿的氧化速率可能会低到忽略不计,直到高铁离子积累到一定的量,如果一开始加入足够量的高铁离子,细菌氧化过程可能会缩短或没有停滞期。

2.2 黄铁矿生物氧化的电化学反应过程

长期以来由于对细菌胞外聚物质在黄铁矿氧化降解过程中的作用一直未受到注意,因此一直引发直接氧化机制与间接氧化机制的争论。考虑到电化学反应、生物化学、界面化学机制在黄铁矿氧化降解中是相互影响的,细菌胞外聚物质的作用也得到关注。

Hansford 和 Vargas^[15]认为黄铁矿类硫化矿物界面生物浸出至少包括3步次级过程,即高铁离子氧化硫化矿物、微生物氧化亚铁离子及微生物氧化某些硫组分。根据矿物性质不同,整个反应可能经历以下2条途径之一:一条途径通过硫代硫酸盐生成硫酸盐;另一条途径通过聚硫生成元素硫。对于黄铁矿,由高铁离子氧化产生亚铁离子,细菌的作用就是重新氧化亚铁离子生成高铁离子,维持较高的氧化还原电势,以及氧化某些反应中产生的元素硫。前2步次级反应过程,即高铁离子与矿物的反应、细菌氧化亚铁离子通过氧化还原电势联系起来。当矿物与细菌之间铁的流通达到平衡,则次级过程处于平衡状态。

采用氧化还原电势或 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 比建立的速率方程可用于描述上述次级过程。动力学方程已经描述了氧化还原电势或 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 比的函数,该函数可以通过亚铁离子的产生速率在某氧化还原电势上使得2个次级过程的相互作用联系起来。结合化学渗透学假说与电化学反应理论,可以较好地说明黄铁矿生物氧化浸出中,细胞相对部位的电动势变化以及电子通过周质空间和细胞质的传递行为。

细胞相对部位的电动势主要可分为:细胞质中 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 氧化还原电对的电势(在充分充氧的溶液中可达到0.82 V),可提供给附着细菌的主要还原态硫

化合物的氧化还原电势,以及附着细菌细胞外多聚物中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 复合物的氧化还原电势(该电势比较接近溶液中的氧化还原电势)。

当溶液中溶解的大部分铁以亚铁离子形式存在时,附着细菌细胞外多聚物中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 复合物的氧化还原电势降低到最小值,使得该电势和细胞质中 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 氧化还原电对电势的电势差最大,因此细菌主要进行亚铁的氧化作用。而可提供给附着细菌的主要还原态硫化化合物的氧化还原电势和附着细菌细胞外多聚物中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 复合物的氧化还原电势的电势差最小,这样由还原态硫化化合物到高铁离子的电子传输忽略不计,因此也可认为电子不经铁的聚合物而直接从黄铁矿基质到分子氧的传输忽略不计。

当溶液中的铁离子主要以高铁离子形式存在时,附着细菌细胞外多聚物中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 复合物的氧化还原电势相对于可提供给附着细菌的主要还原态硫化化合物的氧化还原电势就具有较高的正电势,从而为电子由还原态硫到高铁离子的传递建立了良好的电位条件。在这种情况下,如果给予充分地充氧并传递到细胞质空间,胞外多聚物中的亚铁离子就可以不断地氧化为高铁离子,这样就会进一步促进黄铁矿的氧化;相反,如果不能充分地充氧,则由溶液提供大量的高铁离子氧化界面的还原态硫化物,从而形成结构良好的含铁聚合外膜。

2.3 硫代硫酸盐途径和连多硫酸盐途径

根据式(3)和式(4),黄铁矿的细菌氧化生成元素硫并进而产生硫酸盐,但这些反应式并不能说明反应的详细机理。特别是 Schippers 等^[16]在黄铁矿生物氧化产物中测定出聚硫化物,使间接反应机制的详细过程得到关注。研究发现,硫化矿物的化学氧化要经过亚硫酸盐阶段,亚硫酸盐可能被氧化成硫酸盐,也可能与硫经非酶缩合形成硫代硫酸盐,其中伴随产生元素硫,然后元素硫发生生物氧化,但如何变化到元素硫尚没有得到确切的研究证实。

Sand 等^[13]通过对 Fe^{3+} 氧化黄铁矿和元素硫的化学反应进行分析,测定了反应中间产物,在此基础上提出黄铁矿的生物氧化包括初级和次级两类反应:先是 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 与黄铁矿的初级化学反应,产生硫代硫酸盐和 Fe^{2+} ;而后是硫代硫酸盐的循环降解和 Fe^{2+} 细菌氧化的次级反应。

根据硫化矿物的晶体结构和介电理论,可以认为硫化物的矿物学和结构对于确定发生了何种化学反应是重要的;其中主要存在硫代硫酸盐途径、连多

硫酸盐途径;对于黄铁矿而言,硫的代谢以硫代硫酸盐途径为主。硫代硫酸盐途径主要的中间产物为硫代硫酸盐,经过形成连四硫酸盐、双磺酰单磺酸、连三磺酸盐等的序列反应,再生成硫代硫酸盐;其中连四硫酸盐、双磺酰单磺酸、连三磺酸盐可能氧化为硫酸,双磺酰单磺酸还可能会氧化产生单质硫。

由于高铁离子不能与元素硫发生氧化还原反应,使得元素硫形成。但是硫杆菌在氧化黄铁矿过程中也会伴随产生元素硫,而且不能进一步发生氧化反应。笔者认为伴随产生元素硫可能是细菌的一种解毒方式,正如细菌产生聚- β 羟基丁酸(PHB)、多糖一样。由于积累的元素硫不能进一步氧化,这样就会避免环境中 pH 值的继续降低,硫杆菌得以生存。此外,元素硫也可作为硫杆菌的储藏能源,供不利条件下作为能源基质。

3 煤系黄铁矿生物脱硫的研究对策

从以上讨论可见:在黄铁矿的生物氧化过程中,除了细菌胞外聚合物有利于黄铁矿氧化外,还应当存在电化学反应过程。黄铁矿生物氧化机制可能分为 2 步反应,微生物富集的高铁离子氧化催化黄铁矿裂解,中间硫产物的进一步氧化;由于元素硫的氧化速率较慢,因此后一步反应可能是限速步骤,这是因为黄铁矿生物氧化反应主要存在硫代硫酸盐中间产物机制。

因此,笔者建议对于煤系黄铁矿硫的生物脱除从以下几方面进一步开展研究:①从微观结构上进一步了解亚铁氧化细菌细胞外膜富集高铁离子催化黄铁矿晶格结构破坏的电化学机理,以及影响氧化速率的各种因素;②研究影响中间硫产物进一步氧化的各种因素,提出促进整体反应速率加快进行的策略;③从分子水平、细胞水平研究硫代硫酸盐中间产物代谢调节机制,从而控制细胞代谢通路,使得黄铁矿的生物氧化脱硫工艺从纯粹的脱除变成资源的回收;④从分子水平研究中间产物代谢造成细粒黄

铁矿上浮的机制,提出生物抑浮细粒黄铁矿的诱导策略。

此外,梁汉东^[17]在煤样的二次离子质谱实验研究中,首次观察到组成为 $S_{1\sim 12}$ 的一系列多硫离子,这些离子经过精确质量分析和同位素模式分析,它们均属于元素硫亦称单质硫分子的合理质谱碎片,并提出了化学形态上的元素硫在超高硫煤的原煤中存在的观点。如果作者提出的假设得到进一步的证实,利用化能自养型硫杆菌脱除煤中有机相硫也将有实现的可能。

参考文献

- [1] Nemati M, Harrison S T L, Hansford G S, *et al.* [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 1998, 1(3): 171 - 190.
- [2] Nemati M, Harrison S T L. [J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(1): 19 - 24.
- [3] Giaveno A, Donati E. [J]. *Process Biochemistry*, 2001, 36(10): 955 - 962.
- [4] Yahya A, Johnson D B. [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 63(2): 181 - 188.
- [5] 邱建辉, 邸进中, 李英杰. [J]. *微生物学报*, 2001, 41(5): 650 - 653.
- [6] Berry V K, Murr L E. [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1975, 6B(4): 488 - 490.
- [7] Murr L E, Berry V K. [J]. *Hydrometallurgy*, 1976, 2(1): 11 - 24.
- [8] Bennett J C, Tributsch H. [J]. *Journal of Bacteriology*, 1978, 137(1): 310 - 317.
- [9] Espejo R T, Ruiz P. [J]. *Biotech Bioeng*, 1987, 30(4): 586 - 592.
- [10] Boogerd F C, van den Beemd C, Stoelwinder T. [J]. *Biochem Bioeng*, 1991, 38(2): 109 - 115.
- [11] Hiltunen P, Vuorinen A, Rehtijärvi P, *et al.* [J]. *Hydrometallurgy*, 1981, 7(1-2): 147 - 157.
- [12] Crundwell F. [J]. *Minerals Engineering*, 1996, 9(10): 1081 - 1089.
- [13] Sand W, Gehrke T, Jozsa P G, *et al.* [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2-3): 159 - 175.
- [14] Tributsch H. [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2-3): 177 - 185.
- [15] Hansford G S, Vargas T. [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2-3): 135 - 145.
- [16] Schippers A, Jozsa P G, Sand W. [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1996, 62(9): 3424 - 3431.
- [17] 梁汉东. [J]. *科学通报*, 1998, 43(24): 2658 - 2661. ■

GE 公司的高性能工程树脂可减少汽车重量和燃料消耗

塑料制品在当今的汽车材料中发挥着重要作用,它主要应用于缓冲器、油箱、车身镶板、电池壳体、仪表板、电线、照明设备、电子器件和其他许多汽车材料应用领域。现在,GE 向汽车行业超过 19 个品牌的全球原始设备制造商出售大量的热塑性树脂,并占有了超过 80% 的市场份额。GE 公司每年生产的热塑性树脂产品可供汽车制造商生产 300 万辆汽车——平均每辆汽车总重量的

7.5% 都由 GE 公司的塑料构成。相应地,这将使全球范围内的消费者在燃料方面总共节省大约 50 亿美元。考虑到在显著节约燃料、减少对环境的排放量和让制造商减轻车身重量等方面的巨大潜力,GE 公司将继续投资生产高性能热塑树脂和特种复合材料,继续扩展已经很广泛的产品系列,以便提供更多解决方案,帮助制造商在不降低性能的前提下全面减轻汽车重量。(李想)