

# 煤炭生物转化研究及发展

王龙贵<sup>1</sup>, 张明旭<sup>1</sup>, 欧泽深<sup>2</sup>, 沈国娟<sup>1</sup>

(1. 安徽理工大学材料系, 安徽 淮南 232001; 2. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221008)

**摘要:** 煤炭的生物转化是煤炭加工与综合利用中的新课题, 正成为国内外研究的热点。主要介绍了煤炭的生物转化的一些最新研究进展, 主要包括: 煤种的选取与处理; 菌种的选择与育种的研究; 煤生物转化各因素考察实验研究; 利用现代分析测试手段对煤及其转化产物进行了成分特性及结构方面分析, 并指出了今后的工作及研究方向。

**关键词:** 煤; 生物转化; 菌种; 成分; 结构分析

中图分类号: TQ530.2; TQ033

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)05-0021-03

## Research and development of coal biodegradation

WANG Long-gui<sup>1</sup>, ZHANG Ming-xu<sup>1</sup>, OU Ze-shen<sup>2</sup>, SHEN Guo-juan<sup>1</sup>

(1. Departmental of Material Science & Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

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

**Abstract:** The biotransformation of coal is a new program of coal processing and comprehensive utilization, it is becoming a hot point in domestic and international research. Some new advances in the research of this respect mainly carried out in our laboratory are introduced in this paper, mainly involved: the selection and process of coals, the selection and breeding of strains, the experimental study of each factor influencing coal biotransformation, analysing the composition and structure of coals and their products using modern analytic test means. Finally, the working and research direction in the future are pointed out too.

**Key words:** coal; biotransformation; strains; composition; structural analysis

我国有丰富的褐煤、风化煤等低阶煤资源, 如何合理开发和充分利用这些低阶煤资源<sup>[1]</sup>, 使其转化为高附加值的化工产品或液体燃料, 将是一个值得深入研究的课题。利用微生物来对煤进行加工目前还处于基础研究阶段, 它包括煤的生物净化<sup>[2-3]</sup>与煤的生物转化<sup>[4-5]</sup>。煤的生物净化是通过微生物(主要是细菌)脱除煤中的硫等, 有关这方面的研究开展得较早, 研究成果报道得也较多, 其大规模工业应用前景乐观。煤的生物转化主要是利用微生物的特殊作用来实现煤的溶解、液化或气化, 使之发生降解, 这方面的研究始于 20 世纪 80 年代, 目前已取得很多成果, 随着石油资源的枯竭和生物技术的发展, 煤炭的生物转化技术会有很大的发展。

## 1 研究现状

### 1.1 煤种选择、煤样预处理方式及菌种选择

一般来说, 煤变质程度越低, 越易被微生物作用而发生降解。低阶煤中含有大量类木质结构, 易被能降解木质素类的真菌降解转化。20 世纪 80 年代

早期, Fakoussa<sup>[6]</sup>和 Cohen 等<sup>[4]</sup>首先报道了能将高氧化褐煤转化成水溶物的几种真菌, 此后世界各国陆续出现有关煤被真菌和细菌溶解的报道。

煤样的有无预处理及预处理方式对煤生物转化效率影响很大, 很多研究者<sup>[7-8]</sup>采用氧化煤样或硝酸来预处理煤样, 从而提高煤的转化效率, 缩短实验周期。

在菌种的选择上, 研究者主要是根据以下几方面来进行: ①煤与木质素结构类似, 所以可以选用能降解木质素的微生物如黄孢原毛平革菌来进行微生物溶煤研究, 并已取得满意效果<sup>[9]</sup>; ②煤中有芳环结构, 故可选用能降解芳环的细菌如假单胞菌属来进行溶煤研究<sup>[10]</sup>; ③此外, 还有一种获得溶煤微生物的方法, 就是从生长在暴露于自然界中的煤上的微生物中分离菌种<sup>[11]</sup>。

### 1.2 溶煤方式及机理研究

溶煤方式主要有固体溶煤和液体溶煤 2 种方式, 一般来说, 固体溶煤比液体溶煤效果要好, 液体溶煤主要是为了进行大规模工业应用而进行研究

收稿日期: 2005-12-28; 修回日期: 2006-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50474056); 2005—2006 年度安徽省自然科学基金资助项目(050450102); 淮南市重点科技资助项目([2003]449 号)

作者简介: 王龙贵(1963-), 男, 博士, 副教授, 从事矿物加工工程方面的研究, 0554-6668201, 13966465248, lgwang@aust.edu.cn。

的。液体溶煤又可分为菌体液体培养溶煤和菌体培养液(不含菌体)溶煤,它们主要是用来对溶煤机理进行研究,考察是哪种因素使得煤发生降解作用。在溶煤机理研究上,研究人员提出了如下几种机理:碱作用机理、生物螯合剂的作用机理及酶作用机理。

### 1.3 产物特性及结构组成方面的研究

产物特性及结构组成方面的研究主要是为煤转化产物的应用及提取有特殊价值的化工产品提供依据,为煤生物降解的机理提供证据,为今后煤生物转化工业规模生产提供依据。

煤经好氧微生物处理后转化为一种水溶性但酸可沉淀的液态产物,含有较多羟基、羰基及羧基,类似于褐煤芳香结构。产物的结构特征与原煤基本类似。一般认为,溶煤产物的分子质量比原煤要小,研究者常用蒸汽渗透压法、凝胶电泳法或质谱法测定其平均分子质量,用超滤膜或凝胶渗透层析法测定分子质量分布,所得结果因煤种、菌种、研究者不同而差异较大。Scott 等<sup>[12]</sup>的测定结果表明,溶煤产物中有 82.5% 的产物其相对分子质量在 3 万~30 万,佟威<sup>[13]</sup>测定的溶煤产物的平均相对分子质量在 3.53 万左右。

### 1.4 煤炭生物转化产物的应用

目前,有关这方面的实际应用报道不多。佟威等<sup>[13]</sup>用花盆土培养考察云芝培养液溶解硝酸预处理煤样所得的产物对玉米种植的影响,结果表明,浇灌煤溶物水溶液有助于玉米出苗及干旱时增加抗旱能力。同时他们又考察了煤溶物对蒜苗等作物的影响,发现煤溶产物对蒜苗的生长具有明显刺激作用。武丽敏<sup>[11]</sup>的研究表明,将褐煤的微生物降解产物施用于农作物时,同一菌种的降解液对不同作物的作用不同,不同菌种的降解液对同一种作物的作用也不同。并指出,褐煤的微生物降解产物能增加土壤的肥力和活性,对玉米、小麦等农作物的生长有明显的促进作用。

## 2 本课题组在此研究领域所做的工作

### 2.1 煤样选取、预处理及菌种选择培养

选取了几种变质程度较低的煤样:内蒙古平煤集团的风化褐煤、河南义马褐煤、安徽淮南次烟煤。煤样通过破碎、筛分、磨矿,大多制成粒径 $<0.2\text{ mm}$ 样品,其中内蒙古风化褐煤制成有 $0.5\sim 3\text{ mm}$ 、 $0.2\sim 0.5\text{ mm}$ 、 $<0.2\text{ mm}$ 几个粒度级别。研究中对煤样进行了几种方式预处理,考察了预处理方式对煤生物转化降解的影响:①用浓度为 $5\text{ mol/L}$ 的硝

酸浸泡煤样 $48\text{ h}$ ;②用质量分数为 $3\%$ 的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液浸泡煤样 $24\text{ h}$ ;③微波处理煤样:微波输出功率 $800\text{ W}$ ,额定微波频率为 $2\,450\text{ MHz}$ , $100\text{ g}$ 煤样在微波器中处理 $2\text{ h}$ 。

在菌种选择上选择了 2 类菌种:能够降解木质素真菌类的微生物如白腐菌、绿色木霉、褐腐菌等;能够降解石油芳环结构的假单胞菌,这也是以往在煤炭脱硫中研究和使用较多的一种生长较快的中性菌,该菌的生长繁殖曲线表明,其稳定期较长,符合煤炭转化实验周期较长的特点,能很好地应用于煤炭转化实验。

### 2.2 菌种的驯化育种和遗传学育种的研究

微生物对环境的适应性相对较强,其不仅有遗传性,还有变异性。为了使培养的几种转化菌种能更好降解转化煤炭,笔者所在课题组进行了驯化育种的研究,方法是在培养基中加入拟转化煤样的煤粉,接种菌种,使其生长逐渐适应这样一个新的环境。菌株经过多次培养驯化,由开始的生长不适应到后来的长势不错,说明驯化后的菌株能利用煤样中的碳作为能源,把煤大分子物质转化为其他物质。此外还对假单胞菌采用紫外线诱变的育种方式进行了遗传学育种研究,通过变化诱变剂量,以期从中筛选出基因突变的高效煤炭生物转化假单胞菌菌株。通过紫外线来处理分散的细胞群,关键在于诱变剂量的选择,实验中固定紫外灯强度与照射距离,改变紫外线照射时间,从而实现诱变剂量的调节。通过紫外诱变+黑暗避光培养和紫外诱变+白炽灯照射培养 2 种复合处理方式来处理培养菌株,观察其生长情况,从而选择突变株。在复合处理过程中,那些不适应新环境的菌株逐渐死亡,存活下来的菌株可能发生了基因变异,适应性更强,更有利于使煤炭发生转化。将筛选得到的突变菌株进行传代培养与增菌培养,再进行煤生物转化实验,探讨其降解转化煤炭效果。

### 2.3 煤炭的转化实验研究

煤炭的转化实验主要是在固体培养基上进行溶煤实验以及在液体培养基中进行溶煤实验,或提取菌胞外酶溶煤实验研究。固体溶煤实验主要通过观察固体培养基上的煤粒有无软化、被菌丝覆盖、淹没的现象或出现黑色液珠,培养基是否着色、变成黑色等现象来考察菌种降解煤的能力。

液体溶煤实验研究主要模仿工业应用条件,考察不同的温度、培养方式、煤样粒度、煤样预处理方式、菌液用量、降解作用时间等对溶煤效率的影响,

研究结果显示,在15天内,煤生物降解转化率达44%左右。

进行菌胞外酶溶煤实验主要考察煤生物降解转化机理,煤的降解是由于微生物生长过程中释放的酶作用还是碱性类物质作用或是其他因素作用,实验中提取菌胞外酶分别进行消毒与不消毒溶煤实验。结果表明,菌胞外酶进行消毒后失去了降解煤的能力,说明煤的生物降解是菌种排出体外的酶的作用,这些酶包括木素过氧化物酶、锰过氧化物酶以及漆酶等,它们协同作用降解煤芳香大分子,使之成为小分子物质。

## 2.4 转化产物的成分特性及其结构的研究

### 2.4.1 煤转化产物对酸碱的溶解性的研究

研究结果表明,煤转化产物对酸碱的溶解性要视不同的菌种而言,对于真菌溶煤,煤转化的水溶性产物加碱易发生沉淀,而加酸不会出现沉淀物;假单胞菌溶煤产物对碱是不沉淀的,而对酸易发生沉淀。

### 2.4.2 煤样及煤转化产物中酸性基官能团含量的测定与研究

对原煤样、硝酸预处理的煤样及经生物转化的产物进行酸性基官能团含量测定,对比它们的羧基、羟基和总酸性基团等官能团含量的变化,了解煤的分子结构是否发生变化。研究表明,煤生物转化产物中酸性基官能团含量大幅度提高,表明煤大分子结构受到了微生物释放出的酶的攻击,芳环被打开,一些基团被氧化或水解为酸性官能团。

### 2.4.3 煤样及其生物转化产物的红外光谱、元素分析、X射线衍射及质谱研究

利用现代分析测试仪器对原煤样及煤生物转化产物进行分析研究,对比它们的基团变化、各元素含量变化、晶体特征及其分子质量大小与分布。通过红外光谱研究结果显示,煤生物转化产物的芳香环基团及芳环的C—H振动峰减少。元素分析结果显示,煤生物作用过程是一个氧含量增加、碳含量减少、氢含量增加、氮含量减少的过程,说明煤生物作用过程是一个深度氧化水解氢化过程。X射线衍射研究表明,煤微晶层片结构参数如层片直径、层片间距、芳香层单层之间距离都发生了较大程度的变化,层片直径与层片间距都下降了,而芳香层单层之间距离增大了,说明了煤微晶尺寸减小,芳香聚合度下降。质谱研究结果显示,煤生物转化产物是一种复杂的混合物,以低分子质量物质为主,相对分子质量在几十、几百到1万左右,而原煤样(以吡啶为溶剂

抽提物)是非常复杂的混合物,以高分子质量物质为主,分子质量从几千到3万以上。

## 3 今后需要解决的问题及发展方向

煤生物转化技术现在还处于基础研究阶段,需要研究及解决的问题很多,主要有以下3个方面:

(1)菌种的筛选及培育。要大面积筛选煤炭高效降解菌种,采用质粒育种、基因工程手段来改造菌种,使之能高效降解煤炭转化成油类燃料或使得降解产物接近单一的化合物或分子质量更低的产物。

(2)降解产物组成、成分、性质的进一步分析、测定。有必要对各菌种对煤的转化机理进行研究,为工业应用积累数据。

(3)降解产物的分离及利用。研究出能从降解产物中提炼、抽提出高附加值的化工原料及其他物质的有效手段,开展多用途及有经济价值的利用途径。

## 参考文献

- [1] Faison B D, Woodward C A, Bean R M. Microbial solubilization of a preoxidized subbituminous coal: Product characterization [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1990, 24(2): 831 - 841.
- [2] 徐复铭, 杨凌霄, 周申范, 等. 用白腐真菌脱除重庆高硫煤中硫的研究 [J]. *煤炭学报*, 1999, 24(4): 424 - 428.
- [3] 张明旭, 单忠键. 煤炭微生物脱硫新技术——细菌表面改性预处理 [J]. *中国煤炭*, 1997, 23(2): 30 - 33.
- [4] Cohen M S, Gabriele P D. Degradation of coal by the fungi poly porous versicolor and poria placenta [J]. *Applied and Environmental Microbial*, 1982, 44(1): 23 - 27.
- [5] 王龙贵, 张明旭, 欧泽深, 等. 生物技术在矿物加工处理中应用现状 [J]. *煤质技术*, 2004(2/3): 61 - 63.
- [6] Fakoussa R M. Coal as a substrate for microorganism: Investigation with microbial conversion of national coal [D]. Bonn: Friedrich Wilhelms University, 1981.
- [7] Bean T M. Pripent of papers presented the 196th ACS national meeting [J]. *Division Fuel Chemistry*, 1988, 33(4): 657 - 664.
- [8] 韩威, 佟威, 杨海波, 等. 煤的微生物溶(降)解及其产物研究 [J]. *大连理工大学学报*, 1994, 34(6): 56 - 58.
- [9] Ralph J P, Catcheside D E A. Transformation of macromolecules from coal by lignin peroxidase [J]. *Apple Microbiol Biotechnol*, 1999, 52: 70 - 77.
- [10] 柳丽芬, 阳卫军, 成莹, 等. 鹤岗风化煤的微生物降解研究 [J]. *大连理工大学学报*, 1996, 36(4): 43 - 44.
- [11] 武丽敏. 微生物降解褐煤的研究 [J]. *煤炭加工与综合利用*, 1995(1): 26 - 28.
- [12] Scott C D, Strandberg G W, Lewis S N. Microbial solubilization of coal [J]. *Biotechnology Progress*, 1986, 2(3): 131 - 139.
- [13] 佟威. 煤的微生物分解及其产物研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 1993. ■