

生物脱硫的研究进展

邱建辉 邱进申 李英杰

(河北工业大学生物工程系 天津 300130)

PROGRESS OF BIODESULFURIZATION

Qiu Jianhui Di Jinshen Li Yingjie

(Department of Bioengineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

关键词: 生物脱硫, 机理, 黄铁矿, 二苯并噻吩, 硫化氢

中图分类号: Q939.97 文献标识码: A 文章编号: 0001-6209 (2001) 05-0650-04

化石燃料是当今世界的主要能源之一,随着开采深度的增加,含硫量呈增长趋势。如我国某矿区煤层含硫量由 0.3% 增至 3.4%^[1];而目前世界原油平均硫含量已超过 1.0%,预计 10 年后将升至 1.3% 以上。如何从高硫燃料生产优质清洁低硫产品是新世纪面临的重要课题。传统的脱硫方法技术复杂,成本高,副产品难以处理。生物脱硫技术操作温度和压力低,投资较少,无废料排出,具有广阔的前景。

1 化石燃料中的硫

化石燃料中的硫以有机硫和无机硫两种形式存在。

原油中含硫化合物主要是硫醚和噻吩,尽管各种原油的总硫含量不大相同,但不同原油之间的类型硫分布差别不大,噻吩类硫通常占总硫的 50% ~ 70%^[2]。此外也存在少量元素硫、 H_2S 、 FeS_2 等溶解或悬浮在油中。

煤炭中的无机硫以黄铁矿(FeS_2)为主。有机硫种类较多,结构复杂。有机硫和无机硫在数量上约各占 50%。二苯并噻吩(Dibenzothiophene, DBT)是化石燃料中含量最高、难降解的有机硫化物的典型代表^[3]。在化石燃料加工过程中常常生成较大数量的 H_2S 。因此,国内外学者通常以 FeS_2 、DBT、 H_2S 为模型来表征无机硫、有机硫、和工业气体的脱硫机理。经长期研究,对生物脱硫过程中硫化物的形态转化以及微生物的代谢中间产物已有较为深入的了解,但微生物对含硫化合物的代谢机理尚不十分清楚。

2 生物脱硫(Biodesulfurization, BDS)技术的发展

生物脱硫的概念始于 20 世纪 30 年代,当时人们发现煤矿周围的环境总是酸性的,这引起人们的注意。研究发现自然界中存在某些细菌能氧化无机硫化物,使环境变酸。1947 年 Clomer 等从煤矿酸性矿井水中分离得到一种无机化能自养菌—氧化亚铁硫杆菌(*T. ferrooxidans*, 简称 T.f 菌),50 年代到 60 年代 Leathan 等首先将该菌用于脱硫研究。Silverman^[4]研究了 T.f 菌氧化黄铁矿的机制及生理特性,证实了其能加速黄铁矿的氧化。70 年代末, Kargi^[5]发现了一种嗜热硫叶菌用于脱硫效果更好,可以脱除 100% 的黄铁矿硫和 40% 的有机硫。90 年代初,在意大利托雷斯(Torres)港建成一个 50kg(干煤)/h 的微生物脱除黄铁矿硫的中试厂,已投入运转,为工业放大提供了基础数据。90 年代,我国徐毅、钟慧芳等用氧化亚铁硫杆菌 T.f4 菌株脱除黄铁矿硫也取得了较好的效果^[6]。

作者简介:邱建辉(1976-),男,河北肃宁人,河北工业大学生物工程系 99 级硕士研究生。

收稿日期:2001-01-15,修回日期:2001-04-04

生物法脱除有机硫的研究始于 1974 年。Chandra 等于 1979 年首次报道了一种异养细菌 30℃ 下在 DBT 上繁殖,经 10d 可除去 20% 的有机硫^[7]。80 年代,Isbister 从自然界分离得到 CB1 变异细菌,能有效脱除 DBT 形式的有机硫^[8]。1988 年美国气体技术研究院(IGT)分离到紫红红球菌(*Rhodococcus rhodochrous*)IGTS8,可选择性地从二苯并噻吩(DBT)中脱除有机硫,并不损失有机物的热值,于 1992 年获美国专利^[9]。Izumi 等从土壤中分离到的红平红球菌(*R. erythropolis*)D-1 是见报道的脱硫效果最好的菌株^[10],通过 4S 途径降解为 2-HBP 和硫酸盐。而 Omoni 发现的红球菌(*Rhodococcus*)SY1 既能将 DBT 分解为 2-HBP 和 SO_4^{2-} ,也能利用二甲基硫化物(DMS),二甲基亚砷(DMSO)代谢为甲烷和 SO_4^{2-} ^[11]。另据报道^[12],Rhee 发现的戈登氏菌(*Gordonia*)CYKS1 可以在非水相体系中进行脱硫反应,可脱除柴油中的各种有机硫,被认为很有希望用于化石燃料的脱硫。

H_2S 的生物脱硫是 80 年代开始引起人们注意的。目前最成熟的代表是 T.f 菌。它首次应用于日本钨化学品小阪制作所。我国郑士民等在实验室条件下,用该菌对炼油厂干气和工业沼气进行处理, H_2S 脱除率分别达 71.5% 和 46.9%^[13]。日前,河北工业大学生物工程系生物脱硫研究室利用 H-2 软性填料固定化 T.f 菌生物膜反应器^[14],处理炼油厂醇胺洗后的酸性气体(H_2S 含量 60%~70%),取得了较好效果。

近年来,从酶学和遗传学角度研究了生物脱硫过程的分子机理并取得了一定的进展。证明在菌株中存在一定的酶催化基因,这些基因已被克隆并且测序,其表达产物已被纯化^[15]。何正国等还对氧化亚铁硫杆菌的铁和硫氧化系统及其分子遗传学作了评述^[16]。利用基因工程技术构建的新型工程菌株,必将具有更高的脱硫效率。下面列出几种被公认的脱硫菌株(见表 1)。

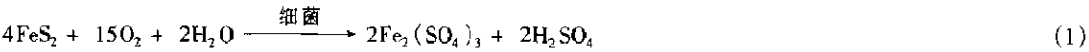
表 1 几种常见脱硫菌种

菌 种	基质	分解产物
<i>Pseudomonas</i> sp. CB I	DBT、煤	羟基联苯、硫酸根
<i>Acinetobacter</i> sp. CB II	DBT	羟基联苯、硫酸根
Gram-positive bacteria	煤	硫酸根
<i>Rhodococcus rhodochrous</i>	DBT、煤、原油	羟基联苯、硫酸根
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	DBT	联苯、 H_2S
<i>Brevibacterium</i> sp. Do	DBT	安息香酸、亚硫酸盐联苯、 H_2S

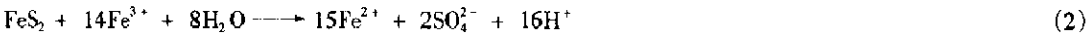
3 生物脱硫机理

3.1 无机硫的脱除机理

在有水和氧存在下,黄铁矿可氧化为 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} ,但速率非常慢。在某些细菌作用下,此过程大大加快。其中可能有两种途径^[17],一是直接途径:



二是间接途径,微生物先将存在的少量 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 再与 FeS_2 作用,生成 SO_4^{2-} 和单体 S,如下所示:



目前有较多证据支持直接途径^[18]。

Tributsch 等对此提出了生化分子机理^[19]。T.f 菌利用某种酶在硫化物表面断开化学键,形成脱除或

转移硫的载体,此种酶可被 T.f 菌循环使用。

3.2 有机硫的脱除机理

研究 DBT 降解的模型反应发现其反应机理是由于微生物酶的作用,有以下几种途径:

3.2.1 以碳代谢为中心的 Kodama 途径^[20]:如图 1 所示。

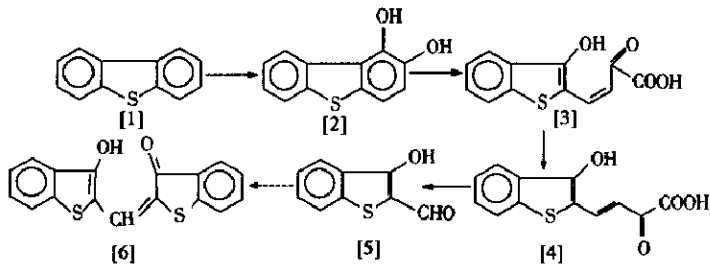


图 1 Kodama 途径

1. 二苯并噻吩(DBT); 2. 1,2-二羟基-二苯并噻吩; 3. 顺-4-(2-(3-羟基)-苯噻吩基)-2-氧-3-丁烯酸(cis-HTOB);
4. 反-4-(2-(3-羟基)-苯噻吩基)-2-氧-3-丁烯酸(trans-HTOB); 5. 3-羟基-2-乙酰基-苯噻吩(HFBT);
6. 3-氧-(2-((3'-羟基)-苯噻吩基)-亚甲基)-二氢苯噻吩(OHTMD)。

3.2.2 以硫代谢为中心的 4S(sulphoxide/sulphone/sulphonate/sulphate)途径^[21]:对不同菌株,4S 途径并不完全相同,但共同点都是对 C-S 键作用。

如 IGTS8 菌被认为有两条脱硫途径^[22],如图 2 所示:

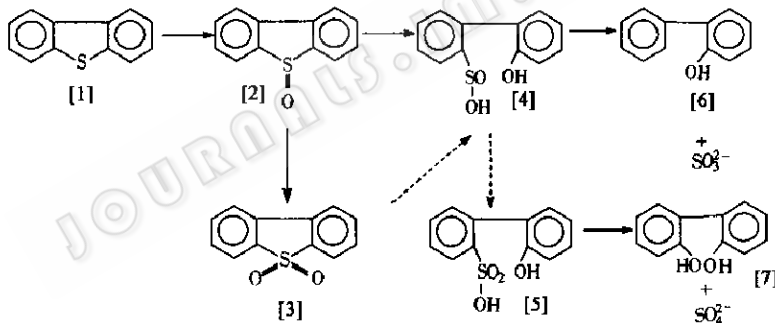


图 2 IGTS8 菌的 4S 途径

1. DBT; 2. DBT-亚砷; 3. DBT-砷; 4. 2'-羟基联苯基-2-亚磺酸; 5. 2'-羟基联苯基-2-磺酸;
6. 2-羟基联苯(2-HBP); 7. 2,2'-二羟基联苯(DHBP)。

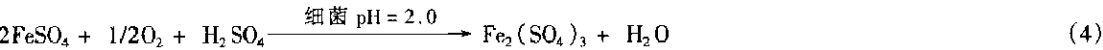
此外还有一种直接氧化 DBT 的 C—S 键生成苯甲酸酯的途径^[22]。

Holland 对微生物脱有机硫提出了两种生化分子机理^[23]。一是芳烃化合物的同系化,然后转至细胞内;二是芳环在胞外解离,转化为可溶物进入细胞内。其区别在于前者是微生物与不溶性基质的相互作用,后者则要求微生物必须具有一定的胞外酶。

由以上反应途径可知,DBT 中的硫经过四步氧化,最终生成 SO₄²⁻、SO₃²⁻ 和 2,2'-二羟基联苯或 2-羟基联苯。4S 途径对碳原子骨架不发生降解,燃料热值损失较小。而在 Kodama 途径中,微生物以 DBT 中的碳为代谢原料,使其芳环结构分解造成燃料的含碳量大为下降而损失较大热值。

3.3 工业气体脱硫机理

此机理比较简单:





在此过程中,细菌从氧化亚铁(Fe^{2+})为高铁(Fe^{3+})的过程中获得能量,同时利用空气中的二氧化碳合成自身细胞的组成物质。在此条件下,杂菌不易生存。

4 展望

今后有关生物脱硫的研究及应用应重视以下几个方面:1. 拓广适用范围,寻找新菌株。氧化亚铁硫杆菌或其他化能自养菌只能脱除无机硫,对有机硫则无能为力。能脱除有机硫的细菌在自然界极少,多为经变异处理得到的异养菌。因此,保持菌种的遗传稳定性非常重要。今后开发的重点仍将是筛选脱硫活性更高、遗传更稳定,特别是能同时脱除无机硫和有机硫的新菌株。2. 化石燃料的结构与物性同微生物的生长过程的相互影响尚未充分考虑。3. 生物反应器的开发放大问题。微生物繁殖缓慢、反应时间长,一般需几天甚至几周,要保证脱硫工艺的稳定性,必须开发高效、连续的生物反应器,实现工业放大。4. 厌氧菌脱硫研究尚未大规模开展。5. 许多炼厂都设有加氢脱硫装置,利用原有装置组成加氢-生物联合脱硫装置是可行途径。6. 对于煤的脱硫,寻找最佳粒度。

燃料精炼及保护环境的迫切需要都希望能预先对煤、石油进行脱硫处理以及工业气体除去含硫污染物。生物脱硫法条件温和,能耗低,投资少,有广阔的前景。随着生物技术和化学工程学的不断发展,生物脱硫技术必将取得更大进展。

参 考 文 献

- [1] 高晋生. 洁净煤技术, 1995, 1(1): 30 ~ 31.
- [2] 汤海涛, 凌 珑, 王龙延. 炼油设计, 1999, 29(8): 9 ~ 15.
- [3] Monticello D J. *Ann Rev Microbiol*, 1985, 39: 371 ~ 389.
- [4] Silverman M P, Rogoff M H, Wender I. *Appl Microbiol*, 1961, 9(6): 491 ~ 496.
- [5] Kargi F. *Biotechnol Bioeng*, 1982, 24(3): 749 ~ 752.
- [6] 徐 毅, 钟慧芳, 蔡文六. 微生物学报, 1990, 30(2): 134 ~ 140.
- [7] Chandra D, Roy P, Mishra A K, et al. *Fuel*, 1979, 58(7): 549 ~ 550.
- [8] Isbister J D, Kobylinski E A. *Coal Sci Technol*, 1985, 9: 627 ~ 641.
- [9] Kilbane J J II, Woodstock III. Mutant microorganisms useful for cleavage of organic C—S bonds. U. S. Patent 5, 104, 801. Jan. 5, 1990.
- [10] Izumi Y, Ohshiro T, Ogino H, et al. *Appl Environ Microbiol*, 1994, 60(1): 223 ~ 226.
- [11] Omori T, Monna L, Saiki Y, et al. *Appl Environ Microbiol*, 1992, 58(3): 911 ~ 915.
- [12] Rhee S K, Chang J H, Chang Y K, et al. *Appl Environ Microbiol*, 1998, 64(6): 2327 ~ 2331.
- [13] 郑士民, 庄国强, 吴志红. 微生物学报, 1993, 33(3): 192 ~ 198.
- [14] 赵春霞, 赵 勇, 邸进申. 河北工业大学学报, 2001, 30(1): 104 ~ 107.
- [15] Denome S A, Olson E S, Young K D. *Appl Environ Microbiol*, 1994, 59(9): 2837 ~ 2843.
- [16] 何正国, 李雅芹, 周培瑾. 微生物学报, 2000, 40(5): 563 ~ 566.
- [17] Ju L-K. *Fuel Sci Technology Int*, 1992, 10(8): 1251 ~ 1290.
- [18] 李国辉, 胡杰南. 化学进展, 1997, 9(1): 79 ~ 89.
- [19] Tributsch H, Bennett J C. *J Chem. Technol Biotechnol*, 1981, 31(10): 627 ~ 635.
- [20] Kodama K, Nakatani K, Umehara K, et al. *Agric Biol Chem*, 1973, 37(1): 45 ~ 50.
- [21] Isbister J D, Wyza R E, Lippold J, et al. Bioprocessing of coal. In: Omenn G S, Colwell R R ed. *Proc Conf Reducing Risk Environ Chem Biotch*. 1st ed. New York: Plenum Press, 1988. 281 ~ 293.
- [22] 马翠卿, 许 平, 俞 坚. 生物工程进展, 2000, 20(3): 55 ~ 59.
- [23] Holland H L. *Chem Rev*, 1988, 88(3): 473 ~ 485.