

煤炭微生物絮凝剂研究现状及展望

范晓露^{1,2},张东晨^{1,2},闫佳^{1,2}

(1.安徽理工大学材料科学与工程学院,安徽淮南 232001;2.安徽省现代矿业工程重点实验室,安徽淮南 232001)

摘要:为制备高效煤炭微生物絮凝剂,论述了煤炭微生物絮凝剂的物质组成及絮凝效果,重点讨论了微生物絮凝剂的引入分形理论改良絮凝动力学的研究进展,分析了絮凝剂投加机制和絮凝剂微生物对煤炭微生物絮凝效果的影响。针对目前煤炭微生物絮凝剂存在的问题和局限,提出了展望。未来应加强煤炭微生物絮凝活性物质结构的研究,特别是分子层次的研究;从基因调控,DNA诱变的角度开展煤炭絮凝微生物的选育工作,以生物工程的方式组建高效工程菌;加强煤炭絮凝微生物的复合菌型技术研究以及微生物絮凝剂与传统絮凝剂的复配效果研究,探索多种协同复配的给药制度。

关键词:煤炭;微生物絮凝剂;絮凝微生物;絮凝动力学

中图分类号:TQ314.24

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)02-0018-05

Research progress and prospect of coal microbial flocculant

FAN Xiaolu^{1,2},ZHANG Dongchen^{1,2},YAN Jia^{1,2}

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

2. Key Laboratory of Modern Mining Engineering of Anhui Province, Huainan 232001, China)

Abstract: In order to prepare kinds of coal microbial flocculants with good performance, the component and flocculation effects of coal microbial flocculant were introduced. The research progress of flocculant kinetics improvement by adopting fractal theory was investigated. The effects of dosing methods and microbe on flocculation were analyzed. The structure of active substances of coal microbial flocculant on a molecular level was the emphasis of research. More biological engineering methods should be introduced to raise microbe. The raising of coal microbial flocculant should consider gene regulation and DNA mutagenesis. The raising of compound microbe and the synergistic effect of microbial flocculant and traditional flocculant were the emphasis of research.

Key words: coal; microbial flocculant; flocculation microbe; flocculant kinetics

0 引言

絮凝剂早已被广泛应用于食品生产、工业水处理、环境治理等方面。絮凝剂一般被分为三类:①无机絮凝剂,多为各种配位铝化合物;②有机高分子絮凝剂,以聚丙烯酰胺及其衍生物为代表;③天然高分子絮凝剂,如改性淀粉、聚氨基葡萄糖、藻酸钠、壳聚糖和微生物絮凝剂^[1]。与无机絮凝剂和有机高分子絮凝剂相比,以微生物絮凝剂为代表的天然高分子絮凝剂具有无毒无害、易于分解、高效、不产生二次环境污染等特点,并成为各国学者专家关

注研究的热点^[2]。聚丙烯酰胺及其衍生物这类高分子有机絮凝剂在煤炭领域广泛应用于煤泥水处理工艺中。聚丙烯酰胺是一种具有良好絮凝作用的絮凝剂,但在选煤厂生产过程中,长期使用造成循环水含聚量增加,黏度大,可处理性变差。聚丙烯酰胺本身无毒,但其单体丙烯酰胺对神经系统有损伤作用。聚丙烯酰胺可在热降解、机械剪切作用、水解、氧化等条件下缓慢发生降解作用,产生丙烯酰胺,会对人体和环境带来危害^[3]。由微生物产生并分泌到细胞外的、具有良好絮凝活性的微生物絮凝剂因具有安全高效、易于分离、适合生物工程产业化等特点正

收稿日期:2015-07-25;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.02.005

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51274012)

作者简介:范晓露(1992—),男,安徽淮北人,硕士研究生,从事生物洁净煤技术方向的研究。E-mail:724939879@qq.com

引用格式:范晓露,张东晨,闫佳.煤炭微生物絮凝剂研究现状及展望[J].洁净煤技术,2016,22(1):18-22.

FAN Xiaolu, ZHANG Dongchen, YAN Jia. Research progress and prospect of coal microbial flocculant[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 18-22.

成为新型煤炭絮凝剂的研究方向。近年来,微生物絮凝剂在煤炭领域的应用研究较多,但微生物絮凝剂处理煤泥水方面的应用还处于试验摸索阶段。张东晨等^[4]提出了以微生物调节改变矿物表面性质的理论,为煤炭微生物絮凝提供了理论基础。笔者从微生物絮凝剂产生菌、絮凝动力学以及影响絮凝效果因素方面阐述了煤炭生物絮凝剂研究现状,并提出了研究局限和未来发展方向。

1 煤炭微生物絮凝剂种类和物质结构组成

Louis Pasteur 在 1876 年最早发现微生物的絮凝作用。微生物絮凝剂按照构成或来源方式不同可分为四类:① 直接利用微生物细胞本身作为絮凝剂,如一些广泛存在于土壤和垃圾中的细菌、酵母菌、放线菌等;② 利用微生物细胞壁提取物制备絮凝剂,如几丁质;③ 利用微生物细胞的代谢产物作为絮凝剂,多为微生物胞外分泌的多肽、多糖、蛋白质和脂类等;④ 通过克隆技术得到的絮凝剂。

近年来研究的煤炭生物絮凝剂及其物质结构组成见表 1。

近年来运用于其他领域的微生物絮凝剂也有很多新发现,可为运用于煤泥水处理的菌种筛选提供参考。郝建安等^[9]从渤海湾分离到一株对海水有高絮凝活性的菌种黑曲霉 ETYB-13,其絮凝剂 ETYBF 的活性不受环境温度与 pH 变化的影响。万鹰昕等^[10]从活性污泥中分离出一株新的絮凝剂产生菌 J-5,鉴定为 *Geotrichum candidum*,其絮凝剂活性成分为中性糖和糖醛酸。韩宴秀等^[11]从木薯淀粉黄浆废水中筛选得到一种克雷伯氏杆菌属的微生物絮凝剂产生菌 *klebsiella. sp. M2*,其絮凝活性物质就是菌体本身。顾英美等^[12]在新疆荒漠土壤中分离出一株欧文氏菌属 (*Erwinia*) 的絮凝剂产生菌 W36-1,该絮凝剂对于水中各种重金属离子和色素具有较强的吸附和去除作用。张万友等^[13]采用磁性 Fe_3O_4 /壳聚糖复合微球作为絮凝剂处理造纸废水,在 pH 为 8,搅拌速度 120 r/min,絮凝剂投加量 6 mg/L,沉降时间 8 h 的条件下,当进水化学需氧量 (COD) 质量浓度为 2 549.41 mg/L 时,COD 去除率为 83.38%。

2 絮凝动力学研究进展

絮凝学的研究包括絮凝化学和絮凝物理。絮凝化学又包含絮凝剂的开发和絮凝机理,而絮凝物理

表 1 近年来报道的煤炭生物絮凝剂及其物质结构组成

Table 1 Microbial flocculation applied in slime water and its material structure

| 絮凝剂产生菌 | 絮凝剂来源 | 活性成分 |
|---|-------------|---------------------|
| 酱油曲霉 (<i>Aspergillus-sojiae</i>) ^[5] | 细胞代谢产物 | — |
| 白腐真菌 (<i>White rot fungi</i>) ^[5] | 菌体胞外分泌物 | 多糖 |
| 球红假单胞菌 (<i>Rhodopseudomonas spheroides</i>) ^[6] | 菌体胞外分泌物 | 含羧酸根、炔烃键的多糖 |
| 黄孢原毛平革菌 (<i>Phanerochaete chrysosporium</i>) ^[6] | 菌内物质和胞外分泌物 | 酸性多糖 |
| 枯草芽孢杆菌 (<i>Bacillus subtilis</i>) ^[7] | 细胞代谢产物 | 多糖结构包渗蛋白质 |
| 烟曲霉 (<i>Aspergillus fumigatus</i>) ^[7] | 细胞代谢产物 | 含羟基和氨基的 β -多糖 |
| 酵母菌 RY-46 ^[8] | 菌体细胞和细胞代谢产物 | 含羟基的多糖和蛋白质 |
| 酵母菌 HY-62 ^[8] | 菌体细胞和细胞代谢产物 | 含酚类的多糖和蛋白质 |
| 多黏类芽孢杆菌 (<i>Paenibacillus Polymyxa</i>) ^[8] | 细胞代谢产物 | 含氨基、羧酸根、硫酸根的多糖 |
| 黑曲霉 (<i>Aspergillus niger</i>) ^[8] | 细胞代谢产物 | 含磷基、羧酸根的水合多糖 |

包括絮体的结构特征和絮凝动力学的研究。近年来絮凝机理的探索和研究鲜有进展,许多学者把目光放在絮凝动力学模型的修正和完善,在一定程度上帮助解释和研究絮凝机理。

简单将水体中的絮体当作球形进行表征显然不符合絮体分形理论。根据原始 Smoluchowski Lee 方程得到的碰撞频率远低于实际情况^[14],Lee 等^[15]最先在传统方程的基础上引入了分形维数,建立分形模型。杨朕^[16]在研究新型两性型壳聚糖基絮凝剂的絮凝性能时,运用分形理论对絮凝动力学进行了修正。根据分形理论,无论絮体尺寸大小,可以认为在同一时刻都有相同的 $(D_F)_t$ 值。将 t 时刻的絮体质量 $m_{i,t}$ 描述为 $m_{i,t} \propto d_{i,t}^{(D_F)t}$,将三维分型维数引入絮凝模型中

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{\sum_i x_{i,0} \cdot m_{i,0}}{\sum_j x_{j,t} \cdot m_{j,t}} = \frac{\sum_i x_{i,0} \cdot d_{i,0}^{(D_F)0}}{\sum_i x_{j,t} \cdot d_{j,t}^{(D_F)t}}$$

式中, N_0 为初始时刻体系中悬浮颗粒的颗粒数; N_t

为 t 时刻体系中悬浮颗粒的颗粒数; $x_{i,0}$ 为初始时刻具有 $m_{i,0}$ 质量的絮体所占总絮体数量的百分比, %; $x_{j,t}$ 为 t 时刻具有 $m_{j,t}$ 质量的絮体所占总絮体数量的百分比, %; $m_{i,0}$ 、 $m_{j,t}$ 分别为初始时刻和 t 时刻的粒度分析仪测出的某颗粒质量, mg; $d_{i,0}$ 为初始时刻具有 $m_{i,0}$ 质量的絮体粒径, mm; $d_{j,t}$ 为 t 时刻具有 $m_{j,t}$ 质量的絮体粒径, mm; D_F 为三维分形维数。

杨朕在试验中也设计了絮凝动力学参数的检测方法,以不同时刻的试验数据点进行非线性拟合,可以计算出颗粒聚集动力学常数 k_a 和破碎动力学常数 k_b ,同时也探讨了不同絮凝剂的絮凝动力学参数的共性和差异。

3 煤炭微生物絮凝效果影响因素研究

3.1 絮凝剂的活性

微生物絮凝剂的投加量、煤泥水 pH 值、温度、 Ca^{2+} 浓度、搅拌速度等都可以对絮凝剂活性产生影响^[17]。侯志翔^[7]在研究煤泥水 pH 值、助凝剂投放量和微生物絮凝剂投加量等对絮凝透光率的影响时,建立了煤泥水 pH 值、助凝剂投加量和微生物絮凝剂投加量影响絮凝透光率的数学模型,并找到了单菌种的最佳絮凝工艺参数。

3.2 絮凝微生物的改良方式

微生物在受到周围环境的缓慢影响作用过程中,容易出现一些有益的突变体,可以促进微生物产生赋予其新性状功能的酶类。但是在自然条件下这种突变出现的概率很低,因此须采用人工驯化方法得到目标功能的工程菌^[18]。不同的驯化和诱变方式产生的性状功能有所不同。范平等^[19]发现在苯酚和葡萄糖、苯酚直接和苯酚间接 3 种不同驯化方式下,微生物燃料电池(MFC)产生了不同的对苯酚的降解能力,从而出现了不同的 MFC 输出电压。刘志勇^[6]发现不同驯化诱变方式下的球红假单胞菌和黄孢原毛平革菌所产生的絮凝剂对煤泥水的絮凝效果不同,紫外线诱变的球红假单胞菌和化学诱变的黄孢原毛平革菌絮凝效果最好,絮凝率分别为 96.19% 和 95.08%。

3.3 微生物基因调控

絮凝剂的产生只在絮凝微生物特定的生长阶段,絮凝效果由其产生的特异生物活性物质——蛋白质、多糖、糖蛋白等物质的性质所决定^[20]。微生物基因组中的絮凝基因的表达过程严格控制着絮凝剂的合成,其基因调控是一个复杂的过程,涉及定位

基因与抑制基因的相互作用、定位基因的表达、絮凝产物的合成与分泌等。目前更多是在食品微生物技术领域内的运用。张芳^[21]发现在 *G. pullulans*17-1 菌株处于高温和低温逆境胁迫环境下时,胞内海藻糖含量、TPS1 酶活、TPS1 基因表达会产生相应变化,同时也完成了 TPS1 基因和部分 TPS2 基因的克隆。微生物絮凝,特别是煤炭絮凝微生物领域内对于基因调控的相关研究很少,目前只是对絮凝酵母相关基因进行研究,已经成功获得了在 1 号染色体上的 FLO1 和 FLO5 絮凝基因和在 8 号染色体上的 FLO8 絮凝基因分子克隆^[22]。FLO1 絮凝基因在 1 号染色体上 adeDNA 片段 37cm 处,有显性表达絮凝性的功能^[23]。Li 等^[24]用携带完整酵母基因的菌株 ysf1 与携带 FLO1 派生形式的絮凝酵母进行絮凝能力和敏感环境因素的比较,探讨了 FLO1 的重复单元长度对于糖识别和絮凝特异性程度的影响。杜昭励等^[25]分别以带有完整絮凝基因 FLO1 及在重复序列单元 C 出现缺失的 FLO1 的衍生基因 FLO1c 进行重组表达,将非絮凝型工业酿酒酵母 CE6 转化为絮凝型重组酵母菌株 6-AF1 和 6-AF1c。贺雷雨^[26]用絮凝能力好、絮凝性状稳定及与乙醇发酵性能优良的絮凝酵母 SPSC01 分离絮凝基因,用于改造发酵性能优良的酵母菌种,使之变成具有絮凝特征的技术平台。将基因调控手段运用于煤炭生物絮凝剂的培养生产过程,可达到对不同煤种煤泥水性质定向地培育絮凝微生物和絮凝剂的目的。

3.4 多菌种的复合协同作用

具有优良的絮凝特性的单一菌种往往有一定局限性,其针对性导致适用性不足。解决这一难题的手段是进行单一菌种复合培养,用其产生的絮凝剂代替单一菌种产生的絮凝剂^[27]。复合菌群技术是以复合菌群理论为基础发展的一项新型技术,是近年来逐渐发展起来的一门新型处理技术。苏晓梅等^[28]将 4 株具有较好絮凝效果的 VBNC(活的但非可培养)状态菌两两复合培养,复配比为 1:1,获得了比单菌更好的絮凝效果。王涛^[8]用酵母菌 HY-62 和酵母菌 RY-46 协同絮凝,获得了 97.11% 优良絮凝率,高于单菌种絮凝率的 80%。因此,多菌种复合协同可以很大程度地提高微生物絮凝剂的絮凝效果,目前在微生物环境方面和石油工业方面运用较多,煤炭微生物絮凝有关研究还有待进行。