

好氧微生物抑制煤自燃机理研究现状及展望

易欣^{1,2}, 张少航¹, 葛龙¹, 白祖锦¹, 邓军^{1,2}

(1. 西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省煤火灾害防治重点实验室 陕西 西安 710054)

摘要:综述了微生物对煤脱硫、降解方面的研究现状,利用好氧微生物处理煤可降低煤中硫含量(黄铁矿)、破坏煤中羟基、羰基、羧基等活性基团以及消耗O₂、产生CO₂气体等特性,提出用生物技术来延缓煤氧化进程、阻断煤氧化路径从而抑制煤自燃的设想。基于利用微生物对煤表面环境状态以及微观结构改变的特性,从煤氧化反应本身为切入点防控煤自燃。针对好氧微生物改性驯化对煤中硫含量、活性基团的影响,对现阶段常用的煤炭脱硫、降解类微生物(如嗜酸氧化亚铁硫杆菌、黄孢原毛平革菌等)进行分析,总结了可用于抑制煤自燃的微生物生长特性及其差异性,最终提出可用多种功能微生物分步协同作用来抑制煤自燃的思路,对煤自燃新型绿色阻化剂的开发进行了展望。

关键词:脱硫;降解;好氧微生物;分步协同;煤自燃

中图分类号:X43 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2023)02-0198-08

Present situation and prospect of research on mechanism of inhibiting coal spontaneous combustion by aerobic microorganisms

YI Xin^{1,2}, ZHANG Shaohang¹, GE Long¹, BAI Zujing¹, DENG Jun^{1,2}

(1. School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, xi'an 710054, China)

Abstract: The research status of microbial desulfurization and degradation of coal was summarized. The treatment of coal with aerobic microorganisms can reduce the sulfur content (pyrite), destroy the active groups such as hydroxyl, carbonyl and carboxyl in coal, consume oxygen and produce carbon dioxide gas. The idea of using biotechnology to delay the coal oxidation process and blocking coal oxidation path so as to inhibit the spontaneous combustion of coal was put forward. This is based on the use of the characteristics of microorganisms to change the environmental state and microstructure of the coal surface to prevent and control spontaneous combustion of coal from the coal oxidation reaction itself. In view of the effect of aerobic microbial modification and domestication on the sulfur content and active groups of coal, the commonly used microorganisms for coal desulfurization and degradation (such as *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Phanerochaete chrysosporium*, etc.) were analyzed, and the growth characteristics and differences of microorganisms that could be used to inhibit coal spontaneous combustion were summarized. Finally, the idea that the spontaneous combustion of coal could be inhibited by the step-by-step synergy of various functional microorganisms was proposed, and a new prospect for the development of new green inhibitors of coal spontaneous combustion was made.

Key words: desulfurization; degradation; aerobic microorganisms; step-by-step synergy; coal spontaneous combustion

0 引言

近年来煤炭生物领域煤炭脱硫、降解研究引起了广泛关注,经过对煤表面微生物或外来微生物提取筛选,在选择性培养基里驯化培养,使其具有或增强某些特定能力,作用于煤后达到煤炭净化、清洁利

用的目的。如王德强^[1]对脱硫微生物采用不同的硫源进行驯化培养,最终筛选出以黄铁矿和柴油为硫源的培养基最适宜驯化脱硫微生物,可有效提高脱硫率,减小煤燃烧对环境的污染。邵雪曼^[2]发现细菌经驯化后降解能力大于普通菌种,可有效降解煤中大分子结构等。而对于利用微生物抑制煤自燃

收稿日期:2021-08-11;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.21081104

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074218,51804247);陕西省自然科学基金资助项目(2018JM5071)

作者简介:易欣(1978—),女,陕西咸阳人,副教授,博士。E-mail: yixin05@163.com

引用格式:易欣,张少航,葛龙,等.好氧微生物抑制煤自燃机理研究现状及展望[J].洁净煤技术,2023,29(2):198-205.

YI Xin, ZHANG Shaohang, GE Long, et al. Present situation and prospect of research on mechanism of inhibiting coal spontaneous combustion by aerobic microorganisms[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(2): 198-205.



移动阅读

方面研究则较少,孙显龙^[3]提出利用微生物技术控制氧浓度防治煤自燃,结果表明枯草芽孢杆菌经培养后可通过消耗 O₂、产生 CO₂来抑制煤自燃,并且该技术在工程应用中也取得一定效果。由此表明利用微生物抑制煤自燃具有可行性,其中在煤自燃抑制路径、选用微生物种类、培养条件、煤菌结合方式等方面还存在很大的研究空间,可深入探索。

煤自燃是一个复杂的物理化学反应过程,受水分、粒度、灰分、含硫量(黄铁矿)和氧气浓度等多因素的影响,严重威胁矿井安全生产,如何有效抑制煤炭自燃是目前煤火灾防治的关键。由煤自燃机理及煤氧复合作用学说可知,煤自然发火的本质是煤的氧化放热,主要是由于煤表面活性基团与氧分子发生反应放出热量使煤体温度升高所导致^[4],其中甲基、亚甲基等脂肪烃与羟基、羧基等含氧官能团对煤氧复合作用影响较大^[5],是煤自燃过程的主要反应物。此外,煤中矿物质对煤的氧化自燃也起重要作用^[6],研究表明,随黄铁矿质量分数的增加,煤的燃点降低,煤样的表观活化能降低,说明黄铁矿可促进煤的自燃^[7],另外黄铁矿的氧化放热会使煤体表面产生裂纹和裂隙以及促进亚甲基、羟基等官能团的产生,也可加速煤氧化自燃^[8-9]。以上研究都表明煤中黄铁矿含量、羟基等活性基团以及煤表面氧气含量都可影响煤的氧化自燃。

笔者从微生物对煤的脱硫、降解等研究出发,利用好氧微生物处理煤后可影响煤中硫元素、活性基团、煤体表面氧气含量等特性,结合煤自燃影响因素,提出利用好氧微生物来抑制煤自燃的新思路,对煤自燃新型绿色阻化剂的开发进行了展望。

1 微生物对煤的脱硫作用

1.1 微生物脱硫发展动态分析及其对煤自燃影响

从20世纪20年代就有学者开展微生物对金属硫化物的研究。1922年,RUDOLPH等^[10-11]首次对细菌浸出黄铁矿进行了研究,发现细菌对黄铁矿具有溶解作用。1947年,CLOMER等^[12]首次分离出氧化亚铁硫杆菌,其来源为煤矿环境中的酸性矿井水,该细菌对金属硫化物具有一定氧化性。我国从20世纪80年代开始进行煤炭生物脱硫的研究,徐毅等^[13]利用自行筛选的*A.f*菌与异养菌分别与煤发生反应,*A.f*菌将总硫从2.45%降到1.12%,其中黄铁矿硫脱除70%,脱硫效果较好。

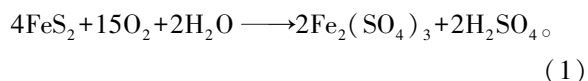
此后在微生物脱硫发展过程中,学者们致力于优化生物脱硫条件,用不同类型微生物从煤中脱硫^[14],其中氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等菌种

被频繁应用。ACHARYA等^[15]使用氧化亚铁硫杆菌分别从3种煤中去除了91.81%、63.17%和9.41%的无机硫;王瑞等^[16]利用CO₂辅助嗜酸氧化亚铁硫杆菌和嗜酸氧化硫硫杆菌混合菌群对高硫煤进行脱硫,无机硫脱除率高达90%以上。此外,KIANI等^[17]使用混合嗜温微生物处理高黄铁矿煤,总硫从3.87%降至1.92%;孙剑峰等^[18]利用大肠杆菌脱除煤中硫,最终确定在煤样粒度<0.075 mm时,全硫脱除率最高,可达51.56%;KUMAR等^[19]用*Burkholderia sp. GR 8-02*细菌处理5种煤,结果显示总硫含量显著降低,有机硫去除率为11.06%~20.54%,黄铁矿和硫酸盐硫去除率分别为10.40%~43.39%和50.89%~96.97%,除褐煤脱硫外,还观察到灰分和挥发分的降低,而固定碳和元素碳含量相对增加,总热值也有所增加;张明旭等^[20]利用球红假单胞菌进行生物浸出脱硫,筛选出48 h是最佳脱硫时间,可脱除50%全硫;胡婷婷等^[21]对红平红球菌和施氏假单胞菌分别与氧化亚铁硫杆菌采用两步法进行脱硫,结果表明全硫含量4.973%的原煤分别降至1.729%和2.498%。

综上所述,嗜酸氧化亚铁硫杆菌等微生物能够有效脱除煤中的有机硫和无机硫,减少煤燃烧过程中硫化物的释放,从而达到煤炭清洁利用的目的。从抑制煤自燃观点出发,黄铁矿含量越高,煤样燃点就越低,且煤低温氧化过程中黄铁矿会促进亚甲基、羟基等活性基团的产生,所以黄铁矿含量高的煤更易自燃。微生物可以从煤中脱除大量的黄铁矿,改变煤体微观结构,相对降低煤的氧化放热,可利用此类微生物降低煤中黄铁矿含量,抑制煤自燃。

1.2 微生物脱硫机理

煤中无机硫大多以黄铁矿(FeS₂)形态存在,在正常条件下,如水和空气二者都存在时,黄铁矿可被氧化为SO₄²⁻和Fe²⁺,但该过程比较缓慢,如过程A所示。而在某些微生物作用下,反应速度会大大提高,形成高价铁离子,从而发生氧化反应,脱除硫元素及硫离子。煤脱硫直接氧化与间接氧化原理如图1所示,这种过程常有2种形式,一种是直接氧化,如过程B,即微生物和黄铁矿直接发生反应,黄铁矿被氧化为Fe³⁺和SO₄²⁻:



另一种是间接氧化,直接反应中微生物胞外复合的Fe³⁺可间接氧化黄铁矿,随后生成Fe²⁺,Fe²⁺又被微生物氧化为Fe³⁺,见过程C和D,如此循环,Fe³⁺为强氧化剂,可与黄铁矿发生氧化反应,生

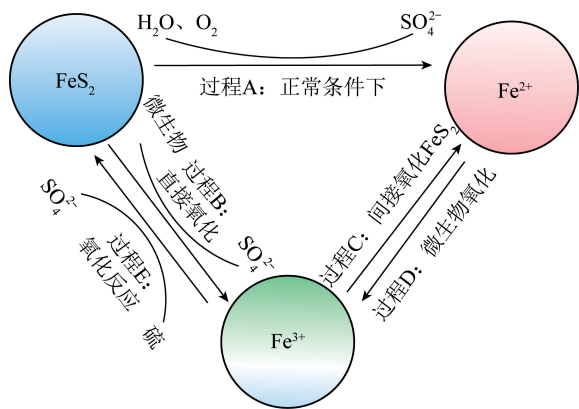
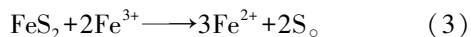
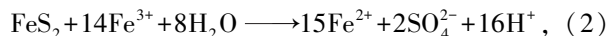


图1 煤脱硫直接氧化与间接氧化原理

Fig.1 Reaction diagram of direct oxidation and indirect oxidation

成 SO_4^{2-} 及硫元素^[22-24],如过程 E 所示:



目前对于微生物脱除有机硫的机理研究成果较多,GONSALVESH 等^[25]用黄孢原毛平革菌脱除煤中硫,其中有机硫减少 23.8%;有机硫脱除过程遵循以下途径之一:C—C 键断裂或 C—S 键断裂^[26]。无论是脱除煤中无机硫还是有机硫,都可利用微生物处理煤来实现,对于抑制煤自燃,微生物加快了黄铁矿氧化的速度,对煤中黄铁矿的脱除促进作用明显。

1.3 主要脱硫微生物特性分析

煤中的硫以有机硫和无机硫(黄铁矿和硫酸盐)的形式存在^[27],不同种类微生物可以去除不同形式的硫,用于脱硫的微生物大多是附着在煤表面以及生长在矿井内部环境的一些土著微生物,常见脱硫微生物基本特性见表 1^[28-33]。

表1 常见脱硫微生物

Table 1 Common desulfurization microorganisms

微生物种类	需氧类型	适宜温度/℃	适宜 pH	脱硫类型	脱硫率/%	参考文献
氧化亚铁硫杆菌	好氧	25~35	2.0~3.0	黄铁矿	70~90	[13,15]
氧化硫硫杆菌	好氧	25~30	2.0~3.0	黄铁矿	51.00	[28]
嗜酸氧化硫硫杆菌	好氧	30	2.0~4.0	黄铁矿	70~80	[16,29-30]
嗜酸氧化亚铁硫杆菌	好氧	30	2.0~4.0	黄铁矿	70~80	[16]
嗜铁钩端螺旋菌	好氧	30~40	1.0~2.0	全硫	61.00	[31]
红球菌	好氧	25~35	6.0	有机硫	88.50	[32]
大肠杆菌	好氧	30~40	7.0	全硫	51.56	[18]
微杆菌属	好氧	30	7.5	无机硫	70.45	[33]
伯克霍尔德里氏菌	好氧	25~30	7.0	全硫	40~60	[19]
球红假单胞菌	好氧	25~30	7.0	全硫	50.00	[20]

由表 1 可知,对煤中黄铁矿有脱除作用的微生物大多是好氧类微生物,如氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等。从培养温度和 pH 角度分析,其适宜在偏酸性环境生存,这是因为这类细菌可将硫化物氧化为 SO_4^{2-} ,从而使整个反应环境呈酸性;而脱除有机硫的则是异养型细菌,如假单胞菌、芽孢杆菌等,此类细菌对温度和环境要求较适中。由于煤中黄铁矿的含量与煤自燃密切相关,减少煤中黄铁矿含量可相对降低煤的氧化放热,从脱硫效果和需氧类型分析,可采用脱硫效率较高的氧化亚铁硫杆菌等好氧自养型细菌。

2 微生物对煤活性基团的破坏作用

2.1 微生物降解发展动态分析及其对煤自燃影响

20 世纪 80 年代,FAKOUSA^[34]首次利用假单胞菌降解煤,此后各地学者开始了微生物降解煤的

研究。COHEN 等^[35]通过用白腐真菌降解煤使其液化,提出褐煤利用的新思路。此后几十年,煤生物降解方面的工作取得了一定进展。李建涛等^[36]通过多组正交试验,对微生物的降解条件进行优化,同时发现微生物能降解煤中的脂肪烃、酯、醛、酮、胺及芳香族化合物等,通过用黄孢原毛平革菌与恶臭假单胞菌对褐煤与被硝酸氧化的褐煤进行降解,在红外光谱中发现煤残渣中—OH、—COOH、C=O 以及脂肪烃类官能团的数量均有不同程度减少;石开仪等^[37]用 5 种溶煤菌种对抚顺褐煤进行研究,发现溶煤产物中有羟基、亚甲基等官能团,芳香族官能团被降解;康红丽等^[38]利用 4 种细菌对内蒙古褐煤进行降解,结果显示残煤中 N=O、C=O 官能团减少,表明细菌处理煤可破坏 N=O、C=O 等基团,此外热重结果显示经过细菌处理后,煤的最大热失重速率对应的温度升高,说明煤的热稳定性增强。

综上所述,假单胞菌、黄孢原毛平革菌等微生物能够有效降解煤中的大分子结构,实现煤的溶解、降解、液化或气化,以获取清洁燃料和其他化学品。而另一方面,煤降解过程中,煤中的活性结构被破坏,—OH、—COOH、C=O、—CH₂—等活性基团的数量减少,由煤自燃机理及其影响因素可知,煤的氧化放热主要来自煤分子中活性基团的氧化反应,官能团的活性对煤自燃起促进作用,其主要存在形式为甲基、亚甲基等的脂肪烃与羟基、羧基等的含氧官能团对煤氧复合作用影响较大。微生物在降解煤的过程中,这些活性基团也被随之破坏,因此利用微生物降解煤也可影响煤的氧化反应,对煤自燃起到一定抑

制作用。

2.2 微生物降解煤作用原理

微生物降解煤的作用主体是降解菌,能够破坏煤中较松散的分子结构、活性较强的—OH、—COOH等官能团以及相对不饱和键的化合物,对煤结构产生影响。关于微生物降解煤机理即溶煤机理,分别有碱性溶解机理、酶作用机理、螯合剂作用机理等,发展至目前为A、B、C、D、E机理。A、B、C、D、E作用机理是在前几种机理并存的条件下提出来的,如图2所示,碱、酶、螯合剂、洗涤剂以及酯酶同时作用于煤,破坏煤中的—OH、—COOH等活性结构。

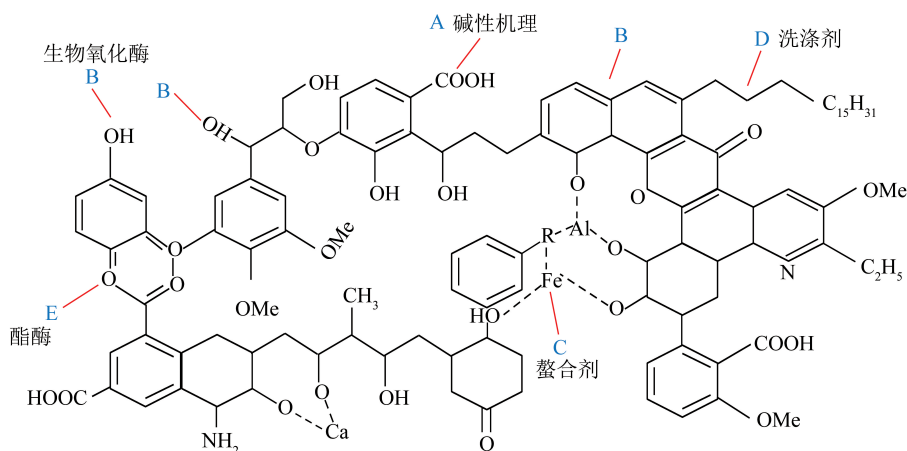


图2 微生物溶解褐煤ABCDE机理^[39]

Fig.2 Mechanism diagram of microbial dissolution of lignite ABCDE^[39]

2.3 降解微生物特性分析

低阶煤结构中部分与植物木质素、纤维素等相似,能被微生物降解,煤的微生物降解将煤中复杂大分子结构降解为可利用的小分子,完成煤的溶解、降解等过程^[40-42]。根据微生物种类的不同,能对煤进行降解的微生物有3类:真菌、细菌、放线菌。

对于真菌,主要有黄孢原毛平革菌、白腐真菌、木霉菌属、云芝等。李建涛等^[43]用黄孢原毛平革菌处理煤后发现煤残渣中脂肪族化合物、甲基、亚甲基、羧基、羰基、苯环等结构被降解;张明旭等^[44]发现3种真菌对煤都有不同程度的降解作用,其中混合菌对煤的转化率最高。对于细菌,主要有恶臭假单胞菌、芽孢杆菌等。ROMANOWSKA等^[45]从原油碳氢降解菌中筛选出链状芽孢杆菌S7和分枝杆菌NS1020对褐煤进行降解;HELENA等^[46]将波兰褐煤和烟煤经假单胞杆菌处理后,发现羟基、酚羟基以及硝基的吸收峰消失。对于放线菌,主要有分枝杆

菌、绿孢链霉菌、黄微绿链霉菌等;李建涛等^[47]对褐煤降解条件进行优化,筛选出绿孢链霉菌降解煤效果最好,结果表明煤中羟基、亚甲基等结构被破坏;王春颖等^[48]利用放线菌对风化煤进行降解,最终得出了降解过程中4个主要因素的最优化条件。表2列举了常见煤降解微生物的特点^[49-50]。

由表2可知,在降解煤的研究中真菌利用比较广泛,而细菌与放线菌利用较少,此外真菌降解煤所破坏的官能团种类也较多。表2中各类微生物生长温度主要集中在20~30℃,pH偏中性,且这些降解微生物均为好氧微生物,在生长过程中消耗O₂,释放CO₂等气体。利用微生物抑制煤自燃,微生物对煤活性基团的破坏作用不可或缺,微生物降解煤可破坏部分参与煤氧化反应的官能团,从氧化反应本身对煤自燃产生抑制作用。对比发现,黄孢原毛平革菌类真菌处理煤可有效破坏羟基、羧基等多种参与煤氧化放热过程的活性基团,消耗煤体表面氧气含量,减弱煤的氧化放热。

表2 常见降解微生物特征
Table.2 Characteristics of degrading microorganisms

微生物种类	培养温度/℃	适宜 pH	需氧类型	主要破坏官能团种类	参考文献
细菌	枯草芽孢杆菌	28	7.0~8.5	好氧 羟基、酚羟基、硝基、羧基等	[36]
	恶臭假单胞菌	30	7.4~7.6		[36]
	荧光假单胞菌	30	7.0		[48]
真菌	黄孢原毛平革菌	25~30	6.0~6.2	好氧 羧基、羰基、芳环结构、脂肪烃类化合物等	[36-37]
	白腐真菌	28~38	6.0~6.2		[44]
	木霉菌属	24~26	6.0~6.2		[49]
	云芝	25~28	6.8~7.2		[37,50]
	裂褶	30	6.0		[37,50]
	褐腐菌	28~38	7.0		[44]
放线菌	分枝杆菌	28	7.0	好氧 甲基、亚甲基、羟基等	[45]
	黄微绿链霉菌	28~30	6.2		[47]
	绿孢链霉菌	28	7.0~7.4		[47]

3 微生物抑制煤自燃结论与展望

1)煤自燃过程受结论与多因素影响,其中煤分子中活性基团、黄铁矿含量以及煤体表面氧气含量均可影响煤的氧化放热。生物技术在煤炭加工领域的研究与应用表明:①煤与嗜酸氧化亚铁硫杆菌、假单胞菌等类型微生物作用后,可不同程度脱除有机硫与无机硫,尤其对黄铁矿(Fe_2S)的脱除作用明显;②与黄孢原毛平革菌、恶臭假单胞菌等微生物作用后,对煤微观结构产生影响,降解掉煤中一些较松散的大分子结构,破坏煤中 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CH}_2-$ 等活性基团;③由于这些微生物都是好氧型微生物,生长过程中可以消耗 O_2 ,释放 CO_2 。

因此,基于以上特性,结合可能用于抑制煤自燃微生物的生长特性,提出利用多种功能微生物分步协同作用抑制煤自燃的科学设想,通过对煤脱硫(嗜酸氧化亚铁硫杆菌等)、降解(黄孢原毛平革菌、

假单胞菌等)类微生物或其混合菌种提取活化富集,在以煤粉为碳源的培养基中驯化培养,得到适应、依赖煤矿环境生长的微生物,最终将2类微生物阶段性分步与煤接种,以此达到脱硫、降解二者共同作用的结果,使煤的黄铁矿含量、活性基团、表面氧气含量都相对降低,破坏煤氧化放热反应所需条件,阻断氧化反应路径,从而达到抑制煤自燃的目的。

2)抑制煤自燃设想过程如图3所示,筛选驯化后的各类微生物与煤结合,附着在煤层表面。①发生降解作用,破坏羟基、羧基、羰基等对煤氧化放热有影响的活性基团,减弱煤氧复合反应;②脱除煤中的硫化物等(主要为黄铁矿),降低黄铁矿对煤自燃的促进作用;③降低煤体表面氧气含量,这些好氧微生物附着在煤层表面,在正常生理状态下需要消耗 O_2 ,释放 CO_2 等气体。通过以上3种作用相互协同,可相对减弱煤的氧化放热,破坏煤氧化反应所需的条件,阻断煤氧化反应路径,从而达到抑制煤自燃的目的。

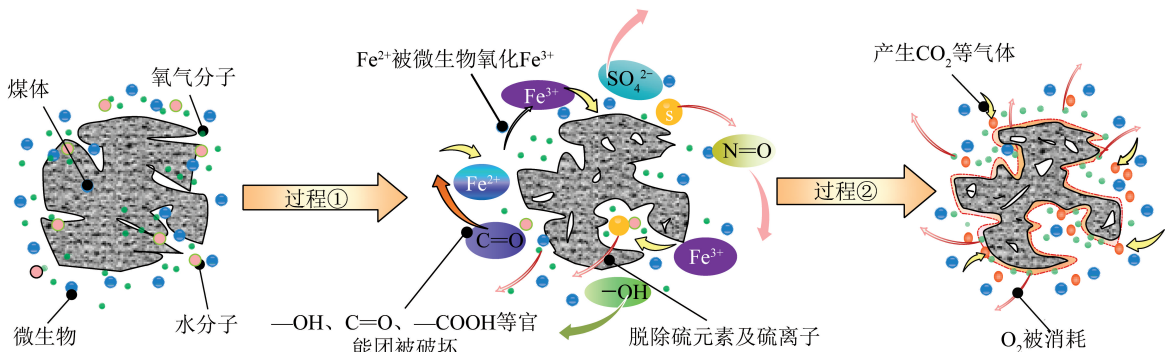


图3 微生物抑制煤自燃反应科学设想

Fig.3 Scientific picture of microbial inhibition of coal spontaneous combustion reaction

3)对菌种驯化培养是为了使微生物能够更好地适应煤矿环境,以达到脱硫、降解、耗氧的最优效率,如针对脱除煤中黄铁矿部分,可将脱硫微生物在含 Fe_2S 的底物中驯化培养,使其生长繁殖更旺盛,对后续黄铁矿的溶解氧化效果更好。筛选并驯化培养微生物(单一菌或混合菌)预防或抑制煤自燃,这种方法是基于利用多类微生物分步协同作用对煤表面环境状态以及微观结构改变的特性,从煤氧化反应为切入点防控煤自燃。对于后续试验所用煤种,通过微生物煤炭脱硫类研究可知,大多数所用煤为高硫含量煤,而对于微生物煤炭降解而言,一般选取变质程度较低的褐煤,鉴于此在初步试验时,拟寻找含硫量较高的褐煤进行研究,使脱硫、降解都具有较好的效果。

4)2类微生物与煤的接种也是关键步骤,由于不确定这些微生物之间的相互影响,如适宜pH、生长温度、所需碳源、氮源等条件的不同,会对试验造成一些不确定性,因此可分3种试验方案进行。对于选取好的脱硫、降解2类微生物分别进行脱硫—降解、降解—脱硫以及混合菌种接种试验。对于脱硫—降解、降解—脱硫分步顺序试验,每个阶段试验完成后,将煤粉过滤,用无菌水冲洗干净,并在紫外线下灭菌,之后在真空干燥箱中干燥,最后进行下一阶段试验(如脱硫或降解),以此保证脱硫、降解菌种之间互不影响。而对于混合菌种与煤接种,由于2类微生物培养温度、pH等参数的不同以及2种微生物混合培养是否会产生拮抗作用等也是可能存在的问题,因此对于混合菌种的培养本设想拟作初始试验阶段探索,对脱硫、降解微生物的混合培养将在试验中继续完善。此外,关于该微生物抑制煤自燃设想,目前正处于初始试验探索阶段,尚未有更成熟的理论体系,关于微生物的选择、培养条件(单一或混合培养)、煤菌结合方式以及在煤矿环境下生存条件的分析还存在大量的论证空间,在试验中可进一步探索及优化。

4 结 语

通过对煤脱硫、降解等研究进行综述,可知利用微生物处理煤后可降低煤中黄铁矿、活性基团、氧气含量等特性,提出了利用好氧微生物抑制煤自燃的设想,这是绿色阻化的新方向,是基于利用多种微生物分步协同作用对煤表面环境状态以及微观结构改变的特性,从煤体氧化反应为切入点防控煤自燃。现阶段微生物在抑制煤自燃方向的研究尚不深入,尚未有较成熟的理论体系,关于微生物的选择、培养

条件、煤菌结合方式以及在煤矿环境下存在条件的分析还存在大量论证空间,在试验中可进一步探索及优化。此外微生物对煤微观结构参数、氧化特性参数、动力学特性参数的作用规律也尚未清晰,研究具有抑制煤自燃功能的微生物对新型阻化技术的开发以及煤炭清洁安全发展具有重要的理论和实际意义。

参考文献(References):

- [1] 王德强. 脱硫微生物的菌种驯化培养[J]. 煤化工, 2008(3): 56-59.
WANG Deqiang. Study on the domestication of bacteria for desulfurization[J]. Coal Chemical Industry, 2008(3): 56-59.
- [2] 邵雪嫒. 煤炭及含硫模型化合物生物降解转化的研究[D]. 淮南:安徽理工大学, 2016.
- [3] 孙显龙. 孙村矿煤自燃特性研究及防治技术[D]. 北京:中国矿业大学(北京), 2016.
- [4] 邓军,张嫵妮. 煤自然发火微观机理[M]. 徐州:中国矿业大学出版社, 2015.
- [5] WANG D M, XIN H H, QI X Y, et al. Reaction pathway of coal oxidation at low temperatures: A model of cyclic chain reactions and kinetic characteristics[J]. Combustion and Flame, 2016, 163: 447-460.
- [6] YANG Y J, LIU J, WANG Z, et al. Comprehensive evolution mechanism of sox formation during pyrite oxidation[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(3): 2809-2819.
- [7] YANG F Q, LAI Y, SONG Y Z. Determination of the influence of pyrite on coal spontaneous combustion by thermodynamics analysis[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 129: 163-167.
- [8] AVILA C, WU T, LESTER E. Petrographic characterization of coals as a tool to detect spontaneous combustion potential[J]. Fuel, 2014, 125: 173-182.
- [9] 王亚超,魏子淇,王彩萍,等. 黄铁矿对煤氧化表面官能团的影响[J]. 西安科技大学学报, 2018, 38(4): 585-591.
WANG Yachao, WEI Ziqi, WANG Caiping, et al. Effects of pyrite on functional groups during coal oxidation[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2018, 38(4): 585-591.
- [10] RUDOLF W. Oxidation of pyrites by microorganisms and their use for making mineral phosphates available[J]. Soil Science, 1922, 14: 135-147.
- [11] RUDOLF W, HELBRONNER A. Oxidation of zinc sulfides by microorganism[J]. Soil Science, 1922, 14: 459-464.
- [12] CLOMER A R, HINKLE M E. The role of microorganisms in acid mine drainage: A preliminary report[J]. Science, 194, 106: 253-256.
- [13] 徐毅,钟慧芳,蔡文六. 微生物法脱除煤中黄铁矿硫[J]. 微生物报, 1990, 30(2): 134-140.
XU Yi, ZHONG Huifang, CAI Wenliu. Microbial removal of pyritic sulfur from coal[J]. Acta Microbiologica Sinica, 1990, 30(2): 134-140.
- [14] KELLY D P, WOOD A P. Reclassification of some species of

- thiobacillus* to the newly designated genera *acidithiobacillus* gen. nov., *halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. [J]. International journal of systematic and evolutionary microbiology, 2000, 50(2): 511-516.
- [15] ACHARYA C, KAR R N, SUKLA L B. Bacterial removal of sulphur from three different coals [J]. Fuel, 2001, 80(15): 2207-2216.
- [16] 王瑞, 刘自勇, 王琪, 等. CO₂辅助好氧菌煤炭脱硫工艺的实验[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 526-533.
WANG Rui, LIU Ziyong, WANG Qi, et al. Experimental on CO₂-assisted aerobic - bacteria coal desulfurization process [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(1): 526-533.
- [17] KIANI M H, AHMADI A, ZILOUEI H. Biological removal of sulphur and ash from fine-grained high pyritic sulphur coals using a mixed culture of mesophilic microorganisms [J]. Fuel, 2014, 131: 89-95.
- [18] 孙剑峰, 张明旭, 刘小燕. 利用大肠杆菌脱除煤中硫的研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2007(1): 52-53, 57.
SUN Jianfeng, ZHANG Mingxu, LIU Xiaoyan. Sulfur removal of coal by use of *colon bacillus* [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2007(1): 52-53, 57.
- [19] KUMAR A, SINGH A K, SINGH P K, et al. Desulfurization of gral lignite of rajasthan (western India) using *burkholderia sp. gr* 802 [J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2019: 1-17.
- [20] 张明旭, 孙剑峰. 球红假单胞菌用于煤炭生物浸出脱硫的研究[J]. 选煤技术, 2009(4): 6-11.
ZHANG Mingxu, SUN Jianfeng. Application of *Rhodospseudomonas sp.* in coal bioleaching desulfurization [J]. Coal Preparation Technology, 2009(4): 6-11.
- [21] 胡婷婷, 张梦君, 朱振宇, 等. 不同有机硫代谢途径菌株的煤炭脱硫对比研究[J]. 能源与环境, 2018(2): 2-4, 6.
HU Tingting, ZHANG Mengjun, ZHU Zhenyu, et al. Comparative study on coal desulfurization by *strains* with different metabolic pathways of organic sulfur [J]. Energy and Environment, 2018(2): 2-4, 6.
- [22] 臧静坤, 程伟. 煤炭微生物脱硫研究进展[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(S1): 26-34.
ZANG Jingkun, CHENG Wei. Research progress of coal microbial desulfurization technology [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(S1): 26-34.
- [23] 张东晨. 煤炭微生物脱硫技术的研究与发展[J]. 洁净煤技术, 2005(2): 50-54, 65.
ZHANG Dongchen. Research and development of coal microorganism desulfurization technology [J]. Clean Coal Technology, 2005(2): 50-54, 65.
- [24] ROHWERDER T, GEHRKE T, KINZLER K, et al. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: Fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation [J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2003, 63(3): 239-248.
- [25] GONSALVES L, MARINOV S P, STEFANOVA M, et al. Organic sulphur alterations in biodesulphurized low rank coals [J]. Fuel, 2012, 97: 489-503.
- [26] NIDHI G, ROYCHOUDHURY P K, DEB J K. Biotechnology of desulfurization of diesel: Prospects and challenges [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005, 66(4): 356-366.
- [27] ACHARYA C, SUKLA L, MISRA V. Biodepyritisation of coal [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2004, 79(1): 1-12.
- [28] 张悦秋, 谢广元, 李国洲. 氧化硫硫杆菌氮代谢及其对煤炭脱硫影响的研究[J]. 洁净煤技术, 2007(4): 32-34.
ZHANG Yueqiu, XIE Guangyuan, LI Guozhou. Studies on the nitrogen metabolism of *thiobacillus thiooxidans* and its effect on coal desulfurization [J]. Clean Coal Technology, 2007(4): 32-34.
- [29] 胡瑜, 毕银丽, 赵斌. 硫杆菌的分离鉴定及其对煤矿废弃物的氧化脱硫特性[J]. 应用与环境生物学报, 2007(1): 116-120.
HU Yu, BI Yinli, ZHAO Bin. Isolation and identification of a sulfur oxidizing bacterium and its desulfurization of coal wastes [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2007(1): 116-120.
- [30] 刘玉娇, 杨新萍, 张德伟, 等. pH、接种量及固形物含量对氧化亚铁硫杆菌 LX5 煤炭生物脱硫的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 759-764.
LIU Yujiao, YANG Xinping, ZHANG Dewei, et al. Effect of pH, inoculation and coal burden on bio-desulfurization of coal by *Acidithiobacillus ferrooxidans* LX5 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(2): 759-764.
- [31] MISHRA, S, AKCIL A, PANDA S, et al. Biodesulphurization of turkish lignite by *Leptospirillum ferriphilum*: Effect of ferrous iron, Span-80 and ultrasonication [J]. Hydrometallurgy, 2018, 176: 166-175
- [32] 徐杰, 刘向荣, 甄学乐, 等. 响应面法优化束红球菌对 DBT 的脱硫条件[J]. 现代化工, 2020, 40(6): 72-77.
XU Jie, LIU Xiangrong, ZHEN Xuele, et al. Optimization on *Rhodococcus fascians*' desulfurization conditions to DBT by using response surface method [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(6): 72-77.
- [33] 张通, 吴琼, 刘柯澜, 等. 微杆菌对乌海高硫煤中有机硫脱除的研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34(7): 957-960.
ZHANG Tong, WU Qiong, LIU Kelan, et al. Biodesulfurization of organo-sulfur in Wuhai high-sulphur coal by *microbacterium* [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(7): 957-960.
- [34] FAKOUSSA R M. Coal a substrate for microorganism: Investigation with microbial conversion of national coal [D]. Bonn: Friedrich Wilhelms university, 1981.
- [35] COHEN M S, GABRIELE P D. Degradation of coal by the *fungi polyporus versicolor* and *poria monticola* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1982, 44(1): 23-27.
- [36] 李建涛, 刘向荣, 皮淑颖, 等. 山西临汾褐煤微生物降解工艺条件的优化[J]. 煤炭转化, 2017, 40(2): 65-72.
LI Jiantao, LIU Xiangrong, PI Shuying, et al. Optimization of technological conditions for microorganisms degrading shanxi lifen lignite [J]. Coal Conversion, 2017, 40(2): 65-72.
- [37] 石开仪, 陶秀祥, 尹苏东, 等. 抚顺褐煤的微生物溶煤[J]. 中

- 国矿业大学学报,2007,36(3):339-342.
- SHI Kaiyi,TAO Xiuxiang,YIN Sudong, et al. Bio-solubilization of fushun lignite [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2007,36(3):339-342.
- [38] 康红丽,刘向荣,赵顺省,等. 4种细菌降解内蒙古赤峰褐煤的实验研究[J].煤炭技术,2019,38(10):130-133.
- KANG Hongli,LIU Xiangrong,ZHAO Shunsheng, et al. Study on degradation of chifeng lignite of inner mongolia by four kinds of bacteria [J]. Coal Technology,2019,38(10):130-133.
- [39] FAKOUSSA R M,HOFRICHTER M. Biotechnology and microbiology of coal degradation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology,1999,52(1):25-40
- [40] 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.
- [41] 王龙贵. 煤炭的微生物转化与利用 [M].北京:化学工业出版社,2006.
- [42] 尹苏东,陶秀祥. 微生物溶煤研究进展 [J]. 洁净煤技术,2005,16(4):34-38.
- YIN Sudong,TAO Xiuxiang. Bio-solubilization of coals [J]. Clean Coal Technology,2005,16(4):34-38.
- [43] 李建涛,刘向荣,黄璐,等. 内蒙胜利褐煤微生物降解工艺条件优化 [J].煤炭技术,2017,36(7):266-268.
- LI Jiantao,LIU Xiangrong,HUANG Lu, et al. Optimization of mongolia shengli lignite [J]. Coal Technology,2017,36(7):266-268.
- [44] 张明旭,徐敬尧,欧泽深. 几种真菌对煤炭的固体溶煤转化研究 [J].安徽理工大学学报(自然科学版),2008,28(4):58-61.
- ZHANG Mingxu,XU Jingyao,OU Zeshen. Study on coals transformation in the way of solid dissolution by some epiphytes [J]. Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science),2008,28(4):58-61.
- [45] ROMANOWSKA I,STRZELECKI B,BIELECKI S. Biosolubilization of polish brown coal by *gordonia alkanivorans* s7 and *bacillus mycoides* ns1020 [J]. Fuel Processing Technology,2015,131:430-436.
- [46] HELENA M,KAMILA P,ANNA P. Microbial degradation of low rank coals [J]. Fuel Processing Technology,2002,77.
- [47] 李建涛,刘向荣,皮淑颖,等. 放线菌降解云南昭通褐煤工艺条件优化研究 [J].应用化工,2017,46(9):1683-1687,1691.
- LI Jiantao,LIU Xiangrong,PI Shuying, et al. Optimization of technological conditions for *actinomyces* degrading Yunnan Zhaotong lignite [J]. Applied Chemical Industry,2017,46(9):1683-1687,1691.
- [48] 王春颖,田瑞华,段开红,等. 一株放线菌降解风化煤的工艺研究 [J].内蒙古农业大学学报(自然科学版),2011,32(2):166-169.
- WANG Chunying,TIAN Ruihua,DUAN Kaihong, et al. Studies on technique of degradation of weathered coal by a strain of *ctinomyce* [J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University (Natural Science Edition),2011,32(2):166-169.
- [49] OSIPOWICZ B,JBLONSKI L,SIEWIŃSKI A, et al. Screening tests on the biodegradation of organic coal extract by selected *fungi* [J]. Bioresource Technology,1996,55(3):195-200.
- [50] 李建涛,刘向荣,杨杰,等. 真菌筛选及降解光-氧化褐煤工艺条件优化研究 [J].矿产综合利用,2020(5):82-86,157.
- LI Jiantao,LIU Xiangrong,YANG Jie, et al. Screening of *fungi* and condition optimization for biodegradation of photooxidized lignite [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2020(5):82-86,157.