

И.А. Блайда, Т.В. ВасильеваОдесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, тел. (048) 746 61 02
e-mail: iblayda@ukr.inet**БАКТЕРИАЛЬНАЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ УГЛЕЙ**

*В обзоре приведены литературные данные о содержании различных форм серы в углях, ее влиянии на качественные характеристики углей. Указаны технологические и экологические проблемы, возникающие в результате сжигания высокосернистых углей. Рассмотрены вопросы обогащения углей и представлен обзор современных методов их обессеривания. Особое внимание уделено биотехнологическим методам с использованием микроорганизмов различных таксономических групп. Приведены данные о снижении содержания в углях серы, в основном пиритной, представителями мезофильных и умеренно термофильных ацидофильных хемолитотрофных бактерий. Дан сравнительный анализ способности гетеротрофных бактерий родов *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Brevibacterium* и др. разрушать серосодержащий гетероатом, входящий в структурную матрицу угля. Приведены данные о роли гетеротрофных бактерий в окислении органической серы.*

Ключевые слова: уголь, пиритная сера, органическая сера, десульфуризация, ацидофильные хемолитотрофные бактерии, гетеротрофные бактерии.

Угольная промышленность, обеспечивающая добычу и первичную переработку каменного и бурого углей, является одной из основных отраслей энергетической промышленности Украины. В недрах Украины сосредоточено около 300 млрд. т угля, которого, по прогнозам экспертов, должно хватить на 250–300 лет [12]. Это позволяет рассматривать современную угольную энергетику как приоритетную, а уголь – как основной энергетический ресурс Украины.

Наиболее важной характеристикой угля, влияющей на его качество, тепловые характеристики и, соответственно, стоимость, является содержание в нем серы. В силу геохимических особенностей образования угольных месторождений сера общая ($S_{\text{общ}}$) в углях присутствует в виде неорганической или пиритной ($S_{\text{пир}}$), органической ($S_{\text{орг}}$), сульфатной ($S_{\text{сул}}$) и элементарной (S_0). На долю элементарной серы, которая распределяется в виде тонкодисперсных вкраплений в пласты угля, приходится около 0,15%. Пиритная (колчеданная) сера в основном входит в состав пирита и представлена в виде FeS_2 ; сульфатная представлена в общем виде как $-\text{O}-\text{SO}_3$; органическая сера ковалентно связана с углеродом в виде $-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$, в частности, в гетероциклических соединениях, и равномерно распределена по всему пласту.



Содержание сульфатов в угле очень незначительно (до 0,1%), является результатом окисления пирита и имеет второстепенное значение. На долю органической серы приходится до 50,0%, на долю пиритной – до 60,0% от общего количества серы в угле в зависимости от месторождения [7, 3].

В процессе сжигания угля на ТЭС большая часть серы превращается в оксиды, которые попадают в атмосферу и оказывают крайне негативное влияние на экологическую обстановку и здоровье человека. Кроме того, повышенное содержание серы в угле снижает его тепловые характеристики и, соответственно, стоимость, поскольку при использовании значительно увеличиваются расходы топлива, а при коксовании – ухудшается качество кокса и увеличивается потребность в нем при выплавке чугуна. Поэтому удаление как можно большего количества серы из угля на стадии его обогащения, при этом в первую очередь наиболее доступной пиритной и только потом – более трудно доступной органической серы, – важная задача.

Добываемый уголь в большинстве случаев не отвечает требованиям потребителей по основным качественным показателям: содержанию серы, зольности, влажности, теплотворной способности и спекающим свойствам. Улучшение качества угольного сырья до высококачественных коксующихся и энергетических углей, востребованных на рынке, достигается путем обогащения различными методами: гравитационным, магнитной сепарацией, электрическим разделением, флотацией, масляной агломерацией, обработкой химическими реагентами и растворителями [2, 3, 6-9]. С развитием биотехнологий все большее внимание уделяется экологически безопасным и ресурсосберегающим микробиологическим методам обессеривания угля бактериями и грибами – биодесульфурзации [5, 25, 30, 31, 44]. При этом помимо снижения содержания серы из углей возможно извлекать ценные и токсичные металлы, что делает разработку и внедрение микробных методов обессеривания углей актуальной и перспективной.

Удаление пиритной серы

Пиритная сера ($S_{\text{пир.}}$) химически не связана с угольной матрицей и может быть удалена обычными методами – гравитационным разделением, флотацией, магнитной сепарацией. Наиболее эффективным абиотическим методом обогащения углей является флотация, эффективность которой можно повысить за счет использования реагентов-модификаторов (щелочных металлов, неорганических серосодержащих солей, отходов нефтехимии и полупродуктов нефтепереработки). По самым оптимистичным прогнозам флотация может обеспечить удаление до 90,0 % всей пиритной серы, что в пересчете на общую серу соответствует показателю до 65,0 % [2, 6, 10].

Что касается биодесульфурзации, имеющиеся данные литературы свидетельствуют о способности широкого спектра микроорганизмов различных таксономических групп снижать содержание серы в углях в результате своей жизнедеятельности. Доминируют в процессах удаления неорганической серы мезофильные и умеренно термофильные ацидофильные хемолитотрофные бактерии (АХБ) и археи [5, 25, 33], в частности, мезофильные представители рода *Acidithiobacillus* – *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*,



которые нашли широкое применение при выщелачивании металлов из природных сульфидных руд с высоким содержанием ценных компонентов [1, 5, 43].

Анализ данных литературы свидетельствует о том, что для обессеривания в основном используются чистые культуры *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans* – типовые и коллекционные, а также изолированные из специфических источников – различных образцов углей, дренажных кислых шахтных вод. Основными общими технологическими параметрами процесса микробной десульфуризации с участием АХБ являются плотность пульпы, состав раствора для обессеривания, значения рН и температур, перемешивание. В большинстве разработок эти параметры отличаются незначительно. Так, плотность пульпы варьирует от 2,0 до 10,0% (мас.), диапазон рН=1,5–2,5, температур 28,0–35,0 °С, процесс обычно проводят при перемешивании пульпы со скоростью 150,0–180,0 об./мин. В качестве раствора для бактериального обессеривания используют минеральный фон стандартной среды Сильвермана-Лундгрена 9К, иногда с добавлением в качестве источника энергии соединений двухвалентного железа и серы. Следует отметить, что эффективность процесса биодесульфуризации значительно зависит от содержания различных форм и количества серы и общего железа в исходных углях, которые отличаются не только по регионам добычи, но и в частицах разного размера одного образца угля.

В таблице 1 приведены данные по обессериванию углей Китая, Южной Кореи и Индонезии мезофильными штаммами *Acidithiobacillus ferrooxidans*, выделенными из различных экологических ниш.

Таблица 1

**Результаты по обессериванию углей мезофильными штаммами
*Acidithiobacillus ferrooxidans***

Table 1

**Results on desulfurization of coals by mesophilic strains
*Acidithiobacillus ferrooxidans***

Месторождение угля	Содержание серы, %				Степень обессеривания, %		Ссылка
	исходное		после обработки		по S _{общ.}	по S _{пр.}	
	S _{общ.}	S _{пр.}	S _{общ.}	S _{пр.}			
Китай, рудник Чунцине	2,49	1,46	1,23	0,44	49,39	30,14	[21]
Китай, область Нейменджу, лигнит	0,23	0,20	0,013	-	94,00	-	[47]
Китай, провинция Гуйчжоу	3,20	2,80	0,80	0,38	75,00	86,60	[18]
Южная Корея, область Хвасун, антрацит	0,26	0,20	-	0,012	-	94,00	[47]
Индонезия, о. Суматра, лигнит	0,45	0,23	-	0,005	-	97,70	[47]



В исследованиях применяли лабораторный штамм *Acidithiobacillus ferrooxidans* [21], штаммы *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus ferrooxidans* YU2, изолированные из кислых дренажных вод рудника Чунцине (юго-запад Китая) и шахты Далсунг (Южная Корея) [18, 47]. В качестве раствора для микробной десульфуризации авторы использовали минеральный фон среды 9К [18, 21, 47]; в качестве источников энергии – $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 44,6 г/дм³ или 25,0 г/дм³ элементарной серы [21]; $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 9,0 г/дм³ или 25,0 г/дм³ элементарной серы [18]; $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 44,2 г/дм³ или элементарной серы – 10,0 г/дм³ или 128,0 г/дм³ пирита [47]. Максимальное удаление общей и пиритной серы из представленных углей, независимо от его качества (антрацит или лигнит), было достигнуто при добавлении к минеральной среде 9К в качестве единственного источника энергии – соединения двухвалентного железа $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Эффективность десульфуризации при добавлении к минеральному фону среды 9К элементарной серы в качестве источника энергии не превышала 27,0% для антрацита и 48,0% для лигнита [47]. Окисление пиритного железа, присутствующего в угле, происходило только при использовании минерального фона среды 9К без дополнительных источников энергии [47].

Для обессеривания углей юго-западной области Колумбии использовали мезофильные штаммы *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*, выделенные из кислых шахтных вод и предварительно адаптированные в течение шести месяцев. В исследованиях использовали два образца угля с различным содержанием серы: высокосернистый ($S_{\text{общ.}} - 5,53\%$, $S_{\text{пир.}} - 3,41\%$) и низкосернистый (2,61% и 1,27% соответственно). В результате процесса биодесульфуризации достигнуто снижение $S_{\text{общ.}}$ на 35,0–50,0 % и $S_{\text{пир.}}$ на 85,0–96,0% в обоих образцах. При этом окисление пирита в низкосернистом и высокосернистом образцах происходило на 64,9–85,0% и 80,0–95,0% соответственно. Авторы отмечают, что количество органической серы в угле не зависело от содержания пиритной серы и общего железа [29].

В таблице 2 приведены результаты по обессериванию углей из шахт Польши с использованием аборигенного штамма *Acidithiobacillus sp.*, изолированного из исследуемых образцов углей [14], штамма *Thiobacillus ferrooxidans*, полученного из кислых шахтных вод [15] и коллекционного штамма *Thiobacillus ferrooxidans* из чешско-словацкой коллекции микроорганизмов в Брно [39].

Согласно данным, наиболее высокие концентрации общей и пиритной серы были в угле шахты «Сирза», все остальные угли отличались незначительно. Десульфуризацию проводили в сходных условиях, отличительной чертой было отсутствие источника энергии ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) в экспериментах по обессериванию углей рудников Янковице, Марсель, Сташич и шахты «Янина» [14, 39]. Другие авторы, напротив, проводили десульфуризацию в присутствии разных концентраций $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – от 3,0 до 15,0 г/дм³ [15]. При этом максимальное удаление общей (на 62,0%) и пиритной (на 41,0%) серы из угля шахты «Сирза» достигалось при использовании $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 15,0 г/дм³. В течение 28 дней из углей рудников Янковице, Марсель, Сташич и шахты «Янина» было удалено от 46,21 до 71,79% общей серы и

51,15–81,82% пиритной серы (табл. 2). Несмотря на достаточно эффективное удаление органической серы (45,45–64,52%), авторы считают более результативным для общего обессеривания использование других ацидофильных бактерий, например *Sulfolobulus acidocaldarius* [39].

Таблица 2

Результаты по обессериванию углей из шахт Польши

Table 2

Results on desulfurization of Polish coals

Содержание серы*, %	Места отбора проб углей				
	рудник Янковиче [39]	рудник Марсель [39]	рудник Сташич [39]	шахта «Янина»[14]	шахта «Сирза» [15]
S _{общ.}	1,71/0,51	1,56/0,44	1,45/0,78	2,17/0,8	6,8/2,6
S _{пир.}	0,52/0,16	0,52/0,21	0,33/0,06	0,79/-	4,3/2,6
S _{орг.}	0,33/0,18	0,49/0,20	0,62/0,22	1,38/-	2,0/-
S _{суд.}	0,86/0,17	0,55/0,39	0,50/0,50	-	-

* Примечание: содержание серы исходное/после обработки

* Note: initial sulfur amount/after treatment

Помимо углей из польских шахт была проведена обработка углей шахт «Дарков» и «Дукла» (Республика Чехия). Актуальность этой проблемы в Чехии связана с тем, что основной источник энергии в этой стране – твердое топливо. Для обессеривания была использована коллекционная культура *Thiobacillus ferrooxidans* из чешско-словацкой коллекции микроорганизмов в Брно. Содержание общей и пиритной серы в исследуемых образцах отличались незначительно и составляли 1,12 и 0,55%; 1,45 и 0,48% в углях шахт «Дарков» и «Дукла», соответственно. Процесс десульфуризации проводили с применением среды 9К без железа. В результате проведенных исследований снижение общей и пиритной серы соответственно составляло 57,14 и 74,55% (шахта «Дарков»), 77,08% и 37,93% (шахта «Дукла») [39].

Кроме углей из шахт Польши провели десульфуризацию углей из северо-восточных бассейнов Ассам, Тинсукин (Турция) и углей месторождений Раджастан (Индия) с использованием аборигенных штаммов *Acidithiobacillus* sp., изолированных из микробиоты исследуемых образцов. При этом особое внимание было уделено распределению различных форм серы в зависимости от размера частиц угля (таблица 3) [14].

Как следует из данных, большая часть серы в образцах углей этих месторождений является органической. Распределение серы по фракциям углей носит случайный характер и не имеет какой-либо закономерности. Однако максимальное удаление серы за счет окисления пирита происходило из наиболее мелкой фракции с частицами размером 45,0 мкм и достигало для углей Индии 91,87 и 99,8% соответственно по сере и пириту. Из углей Турции эти показатели были низкими (9,44 и 18,8% соответственно), что, по мнению авторов, связано с образованием ярозитов в процессе микробиологической обработки.



Таблица 3

Содержание серы и железа в частицах различного размера углей месторождений Турции и Индии [14]

Table 3

The amount of sulfur and iron in the particles of different sizes of coal from Turkey and India [14]

Содержание серы и железа, %	Размер частиц угля, мкм							
	180,0		112,5		60,0		45,0	
	Турция	Индия	Турция	Индия	Турция	Индия	Турция	Индия
S _{общ.}	5,50	2,42	6,12	2,04	5,21	2,15	3,92	2,17
S _{пир.}	1,46	0,47	1,29	0,56	1,36	0,77	1,96	0,79
S _{орг.}	4,04	1,95	4,83	1,48	3,85	1,38	1,96	1,38
Fe _{общ.}	1,28	0,22	1,13	0,26	1,19	0,36	0,91	0,37

Об использовании в процессах обессеривания углей других представителей АХБ, кроме *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*, известно мало. Так, авторы работы [40] сообщают о применении для этих целей представителя рода *Acidithiobacillus* – штамма *Acidithiobacillus ferrivorans*, имеющего наряду с общими для типичных представителей *Acidithiobacillus* свойствами отличительную способность – расти на триптоне и соевом бульоне. Выделенный из кислых дренажных вод месторождения Балыкесир (Турция), штамм, идентифицированный в результате молекулярно-генетического анализа с использованием 16S rRNA как *Acidithiobacillus ferrivorans*, оказался способным окислять серу и железо [26]. Этот штамм был использован для обессеривания турецкого угля с содержанием S_{общ.} – 3,42%; S_{пир.} – 2,37%; S_{сул.} – 0,33%; S_{орг.} – 0,72%. Оптимальные параметры процесса не отличались от условий с использованием *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*. В результате содержание общей серы в угле снизилось до 2,29% в основном за счет удаления пиритной серы (до 1,42%) и в меньшей степени органической серы (до 0,65%) с суммарной эффективностью обессеривания 33,0%. Авторы отмечают, что полученные результаты являются первыми по применению *Acidithiobacillus ferrivorans* и выражают надежду, что этот штамм может быть использован для десульфуризации в более крупных масштабах [40].

Таким образом, анализ имеющейся литературы показал, что в большинстве работ приводятся данные об использовании для десульфуризации углей чистых культур АХБ. О применении для этой цели смешанных культур, ассоциаций и консорциумов собственной микробиоты угольных субстратов данных практически нет, хотя они широко используются и хорошо зарекомендовали себя для биовыщелачивания металлов из сульфидных руд и техногенных отходов [1, 5, 33].

Из аборигенного консорциума угля марки ГЖ Воргашорского месторождения (Печерский район, Россия) был выделен мезофильный хемолитотрофный ацидофильный анаэробно-аэробный консорциум микроорганизмов [11]. После длительной адаптации консорциум использовали для

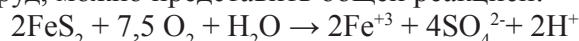


десульфуризации угля с содержанием $S_{\text{общ.}} - 1,0\%$, $Fe_{\text{общ.}} - 14,7\%$, зольностью – $21,1\%$. В обработанном угле зольность снижалась на $22,0-28,0\%$, $S_{\text{общ.}}$ на $22,0-50,0\%$, $Fe_{\text{общ.}}$ на $38,0\%$. Авторы обращают внимание на попутное удаление в процессе микробиологической обработки угля токсичных металлов (стронция, никеля, свинца, хрома, бериллия) на $20,0\%$, а также извлечение ценных металлов и токсичных элементов (марганца, цинка, молибдена, меди, кобальта, индия, галлия, сурьмы, бария) – до $90,0\%$. Полученные результаты подтверждают возможность использования аборигенного консорциума микроорганизмов после адаптации к субстрату для комплексного решения вопросов повышения качества угля и извлечения из него ценных металлов.

Авторы других исследований [28, 44] выделили смешанную культуру умеренно термофильных бактерий из кислых дренажных вод Южной Кореи и использовали ее для обессеривания Иллинойского угля (США). В выделенном консорциуме, согласно данным анализа 16S rRNA, доминировали *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* и *Acidithiobacillus caldus*. Для обессеривания отбирали частицы угля с размером ≤ 100 мкм, $100-200$ мкм и ≥ 200 мкм с содержанием соответственно $S_{\text{общ.}} - 5,55$; $6,34$ и $5,25\%$. Процесс проводили в биореакторах с использованием минерального фона стандартной среды 9К без железа. Максимального обессеривания в $75,6\%$ достигали для частиц угля размером $100-200$ мкм. Для частиц угля размерами ≤ 100 мкм и ≥ 200 мкм показатели были несколько меньше и составляли $66,5\%$ и $59,0\%$ соответственно.

Таким образом, приведенные литературные данные свидетельствуют о том, что обессеривание угля по общей сере может быть достаточно эффективно достигнуто за счет удаления серы пиритной при использовании чистых или смешанных культур мезофильных и умеренно термофильных бактерий – *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Наилучшие результаты достигаются при добавлении в среду 9К двухвалентного железа.

Механизм удаления серы, так же как извлечение металлов из сульфидных руд, можно представить общей реакцией:



Процесс сопровождается образованием кислоты, что обеспечивает поддержание низких значений pH, благоприятных для жизнедеятельности и окислительной активности АХБ [5, 25, 39].

Удаление органической серы

Как следует из вышеприведенной реакции, механизм удаления серы, характерный для АХБ, не позволяет этой группе бактерий эффективно удалять серу органическую, входящую в структурную матрицу угля и связанную с углеродом. Хотя имеются отдельные сведения о снижении с помощью *Thiobacillus ferrooxidans* органической серы в польских углях на $45,45\%$ – $64,52\%$ [39].

Органическая сера находится в пластах угля в виде серосодержащих соединений, в том числе гетероциклических – тиола, тиофена, дибензотиофена [33, 36]. Удаление органической серы из углей возможно только в результате разрыва ковалентных связей -C-S-S-C- и -C-S-C-, устойчивых к действию



АХБ, но, можливо, способних розрушитися под действием гетеротрофних мікроорганізмів, для яких характерно вплив на органічні субстрати. Відомо розщеплення зв'язі С-S тільки обмеженим числом прокаріот: *Sulfolobus acidocaldarius*, *Brevibacterium sp.*, деякими штаммами роду *Pseudomonas*, в тому числі мутантним штаммом *Pseudomonas sp.* СВ1 [32, 33, 46].

Дослідження по видаленню органічної сери з природних субстратів – нафти і вугілля проведені на прикладі модельного зв'язу дибензотіофена (ДБТ). В ряду робіт показана здатність чистої культури *Brevibacterium DO* використовувати ДБТ як єдиний джерело вуглецю, сери і енергії [25, 46]. Розрушення ДБТ *Brevibacterium sp.* відбувається в результаті окислювальних реакцій, каталізуємих мікробними сульфоксидазами, в результаті чого утворюються ДБТ-5-оксид, ДБТ-5-діоксид і ДБТ-сульфон. Цей процес супроводжується звільненням стехіометричного кількості сульфату, який окислюється до сульфату; в результаті цих реакцій утворюється бензоат. Авторів цих досліджень вважають, що метаболічний шлях окислення ДБТ *Brevibacterium sp.*, який призводить до його розрушення, може бути загальним для окислення гетероциклічних серосодержачих зв'язу в природних вугіллях [25, 46]. Шляхи окислення дибензотіофена різними мікроорганізмами відрізняються. Так, наприклад, *Pseudomonas alkaligenes*, *Pseudomonas stutzeri* і *Pseudomonas putida* окислюють тільки периферичне ароматичне кільце дибензотіофена, утворюючи водорозчинні продукти. *Pseudomonas abiconensis*, *Pseudomonas jianii*, *Rizobium sp.*, *Acinetobacter sp.*, *Pseudomonas putida*, окислюють серосодержачий гетероатом без його абстрагування від вуглецю. При цьому відомо про втрату активності штамму *Pseudomonas* і здатності до розрушення ДБТ [38, 41].

Вивчена здатність двох штаммів, ідентифікованих як *Nocardia globerula* UM9 і *Rhodococcus globerulus* UM3, використовувати ДБТ або ДБТ-сульфон як єдиний джерело сери [35, 42]. Було встановлено, що обидва штамми призводили до зниження концентрації ДБТ-сульфону, але продукти кільцевого розщеплення виявлені не були.

Авторів роботи [22] встановили, що *Sulfolobus acidocaldarius* може рости і обесеривати ДБТ в присутності в середі культивування триптона. Однак при заміні триптона на сахарозу росту і окислення ДБТ штаммом *Sulfolobus acidocaldarius* не спостерігалося. Крім того, автори відзначають токсичність ДБТ для бактерій в концентрації більше 500,0 мг/дм³.

Встановлено, що розрив С-S зв'язу під впливом гетеротрофних мікроорганізмів може проходити не тільки в аеробних, але і в анаеробних умовах [4]. Зв'яз С-S в тіофеновому кільці більш лабільний порівняно з С-С зв'язом. Приєднання атома кисню до атома сери робить зв'яз С-S ще менш міцним і доступним для анаеробних мікроорганізмів. Типичною сульфатовідновлювальною бактерією *Desulfovibrio desulfuricans* М6 з високою дегідрогеназною активністю в анаеробних умовах показала високу ступінь десульфурізації бензотіофена і дибензотіофена. В електрохімічній камері *Desulfovibrio desulfuricans* М6 знижував вміст сери в кувейтській нафті на 21,0%, на основі чого автори припускають, що цей штамм



имеет специализированные ферменты, способные расщеплять связь C-S [45].

В литературе описаны также неудачные попытки десульфуризации ДБТ при использовании различных штаммов сульфатредуцирующих бактерий. Так, деградации ДБТ *Desulfotomaculum orientis*, *Desulfovibrio desulfuricans* и *Thermodesulfobacterium commune* при культивировании на лактате и цитрате не наблюдалось [27].

Логично предположить, что бактерии, способные окислять дибензотиофен, могут приводить к снижению содержания труднодоступной органической серы в углях. При этом общими необходимыми параметрами десульфуризации углей гетеротрофными бактериями должны быть перемешивание и аэрация; значения pH 6,8–7,2 и температуры 28,0–35,0 °C, состав раствора для обессеривания выбирается в зависимости от используемой группы бактерий.

Так, различные штаммы рода *Pseudomonas*, выделенные из угля, нефти, дренажных вод, оказались способными удалять из углей 20,0–47,0% органической серы уже через 6–12 часов [13, 20]. Способность к десульфуризации углей выявлена у *Pseudomonas putida* и *Pseudomonas aeruginosa*. Из лигнитов Техаса штамм *Pseudomonas putida* удалял 75,0% пиритной серы и 37,4% органической за 5–7 дней. Штамм *Pseudomonas aeruginosa* был менее эффективен и снижал на 26,0–32,5% содержание только пиритной серы [17].

О снижении количества исключительно пиритной серы гетеротрофными бактериями *Bacillus subtilis* и *Paenibacillus polymyxa* сообщают авторы работы [19]. Штаммы *Bacillus subtilis* и *Paenibacillus polymyxa* были изолированы из дренажных вод рудника Эль-Магхара (Египет) и использовались для обессеривания углей с исходным содержанием общей серы 3,3% до конечных показателей 0,92% и 1,12% соответственно. Авторы связывают большую эффективность десульфуризации штаммом *Bacillus subtilis* из-за его более высокого сродства к поверхности угля.

В работе [31] приведены данные о способности штамма *Rhodococcus rhodochrous* IGTS8 использовать серосодержащие соединения – тиосульфат, сульфат, сульфид, ДБТ, а также уголь в качестве единственного источника энергии для роста и жизнедеятельности. Приведены данные об удалении этим штаммом до 91,0% органической серы из угля. Механизм процесса авторам не известен, они предполагают, что удаление такого количества органической серы может отрицательно сказаться на топливной ценности угля.

Имеются неоднозначные публикации об участии *Sulfolobus acidocaldarius* в снижении содержания серы и окислении пирита в углях. С одной стороны авторы работы [22] утверждают, что *Sulfolobus acidocaldarius* способен снижать содержание органической серы в углях до 44,0% и десульфировать ДБТ. С другой стороны этим же авторам не удалось воспроизвести ранее полученные результаты [23]. Авторами работы [37] также не выявлено действие *Sulfolobus acidocaldarius* и *Sulfolobus solforubicus* на удаление пиритной и органической серы из углей, а установленное окисление пирита в углях на 80,0–83,0% рассматривается как результат воздействия высоких температур (70,0 °C) и низких значений pH. Авторы работы [32] установили способность одного и того же штамма *Sulfolobus brierleyi* окислять преимущественно либо органическую, либо неорганическую серу из углей различного



происхождения, но примерно одинакового состава. При этом авторы не могут объяснить, с чем связана способность штамма *Sulfolobus brierleyi* переходить с одного типа метаболизма на другой.

Описана смешанная культура гетеротрофных термофильных бактерий, изолированная из термальных вод Йеллоустонского парка и способная снижать содержание серы в углях северной Дакоты. Ассоциация и выделенные из нее изоляты за 14–42 дня снижали содержание органической и неорганической серы на 33,0% и до 90,0% соответственно при различных плотностях пульпы. Причем, пиритная и сульфатная сера окислялись бактериями за 14 дней, а органическая – за 30, что свидетельствует об ее устойчивости вообще и к бактериальному окислению, в частности [34].

Приведенный анализ имеющихся литературных данных свидетельствует о незначительном успехе в направлении удаления органической серы из углей гетеротрофными бактериями. Это в первую очередь связано с нестабильностью их свойств, невозможностью воспроизвести результаты в последующих экспериментах, а также способностью ряда гетеротрофных бактерий переходить с одного типа метаболизма на другой. В ряде случаев снижение содержания органической серы может быть следствием абиотических процессов окисления при высоких температурах и низких значениях pH. Кроме того, на удаление органической серы гетеротрофными бактериями может оказывать влияние и ряд других факторов, в частности, присутствие тяжелых металлов и сульфатов, ингибирующих процесс. По мнению ряда авторов, одним из основных препятствий развития бактериального удаления органической серы является отсутствие методов прямого контроля этого показателя в угле [16, 24, 34].

В Одесском национальном университете имени И.И. Мечникова на базе Биотехнологического научно-учебного центра проводятся работы по обессериванию украинских углей шахт Львовско-Волинского угольного бассейна с попутным извлечением ценных металлов, в частности, германия. Так, из исходного угля с содержанием пиритной и органической серы 2,42% и 0,97% соответственно консорциумом собственной микробиоты путем ряда последовательных операций за счет активизации деятельности сообществ ацидофильных хемолитотрофных и гетеротрофных бактерий снижается содержание пиритной и органической серы в угле на 95,0% и 30,0% соответственно. Это сопровождается выщелачиванием германия из угля на 78,0%. Проводимые исследования направлены на комплексное решение ресурсоэкологической проблемы топливно-энергетического комплекса Украины, которая связана с добычей высокосернистых низкокалорийных ископаемых углей и, как следствие, нагрузкой на окружающую среду, а также необходимостью вывода на отечественный рынок важного стратегического металла – германия.



І.А. Блайда, Т.В. Васильєва

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, тел.: +38(048) 746 51 02,
e-mail: iblayda@ukr.net

БАКТЕРІАЛЬНА ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЯ ВУГІЛЛЯ

Реферат

*В огляді наведено літературні дані про вміст різних форм сірки у вугіллі, її вплив на якісні характеристики вугілля. Вказані технологічні та екологічні проблеми, що виникають в результаті спалювання високосірчастого вугілля. Розглянуто питання збагачення вугілля і представлено огляд сучасних методів його знесірчення. Особливу увагу приділено біотехнологічним методам з використанням мікроорганізмів різних таксономічних груп. Наведено дані про зниження вмісту сірки у вугіллі, в основному піритної, представниками мезофільних і помірно термофільних ацидофільних хемолітотрофних бактерій. Дано порівняльний аналіз спроможності бактерій родів *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Brevibacterium* і ін. руйнувати сірковмісний гетероатом, що входить до структурної матриці вугілля. Наведено дані про роль гетеротрофних бактерій в окисненні органічної сірки.*

Ключові слова: вугілля, піритна сірка, органічна сірка, десульфуризація, ацидофільні хемолітотрофні бактерії, гетеротрофні бактерії.

I.A. Blayda, T.V. Vasyleva

Odesa National Mechnykov University, 2, Dvoryanska St., Odesa, 65082, Ukraine,
tel.: +38 (048) 746 51 02, e-mail: iblayda@ukr.net

BACTERIAL DESULPHURIZATION OF COALS

Summary

*The review contains literature data about the amount of various forms of sulfur in coals and its impact on the qualitative characteristics of coal. The technological and environmental problems resulting from the combustion of high-sulfur coals are shown. The problems of coal enrichment are considered and an overview of modern methods for their desulfurization are presented. Particular attention is paid to the biotechnological methods with using microorganisms of various taxonomic groups. Data about the reduction of sulphur content in the coals, mainly pyrite, under the action by representatives of mesophilic and moderately thermophilic acidophilic chemolithotrophic bacteria are given. A comparative analysis of the ability of the bacteria of the genera *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Brevibacterium* and others to destroy the sulfur-containing heteroatom included in the structural matrix of coal are else given. The data on the role of heterotrophic bacteria in the oxidation of organic sulfur are shown.*

Key words: coal, pyrite sulfur, organic sulfur, desulfurization, acidophilic chemolithotrophic bacteria, heterotrophic bacteria.



СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Блайда І. А., Васильєва Т.В., Баранов В.И., Семенов К.И., Слюсаренко Л.И., Барба И.Н.* Свойства новых штаммов хемолитотрофных бактерий, выделенных из техногенных субстратов / Properties of chemolithotrophic bacteria new strains isolated from industrial substrates // *Biotechnologia Acta*. – 2015. – Vol.8 (6). – P. 56–62. doi: 10.15407/biotech8.06.056.
2. *Гришин И.А., Князбаев Ж.С.* Основные направления совершенствования реагентных режимов флотации углей // *Науки о Земле. Успехи современного естествознания*. – 2015, № 12. – С. 87–90.
3. *Долгий В. Я., Кривченко А. А., Шамало М.Д.* Содержание общей серы в угольных пластах на шахтах Украины // *Уголь Украины*. – 2000. – № 1. – С. 10–12.
4. *Захарянц А.А., Мурыгина В.П., Калюжный С.В.* Биодесульфуризация дибензотиофена и его производных // *Успехи современной биологии*. – 2005. – Т. 125, № 1. – С. 104–114.
5. *Каравайко Г.И., Дубинина Г.А., Кондратьева Т.Ф.* Литотрофные микроорганизмы окислительных циклов серы и железа // *Микробиология*. – 2006, № 5. – С. 593–629.
6. *Мин Р. С., Бессараб Н. А., Басарыгин В. И., Иванов Г. В.* Флотационная активность нефтяных реагентов для обогащения угольных шламов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2001, № 4. – С. 575–580.
7. *Миронов К.В.* Справочник геолога-угольщика /под ред. К.В. Миронов. – М.: Недра, 1991. – 363 с.
8. *Младецкий И.К., Дацун С.Н.* Магнитная десульфурация углей // *Збагачення корисних копалин*. – 2012. – Вип. 50(91). – С. 41–47.
9. *Назимко Е.И.* Исследования по проблеме удаления серы, содержащейся в углях // *Вісті Донецького гірничного інституту*. – 2014, № 2. – С. 60–65.
10. *Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А.* Влияние неорганических и органических соединений на флотацию углей низкой стадии метаморфизма // *Современные проблемы науки и образования*. – 2013, № 4. – С. 24. URL: <http://www.science-education.ru/110-9663>.
11. *Шумков С.И., Терехова С.Е.* Влияние биообработки на содержание элементов в углях печорского бассейна // *Горный информационно-аналитический бюллетень. Семинар № 24*. – 2007, № 3. – С. 393–397.
12. *Энергетика*. История, настоящее, будущее. Книга 1. Раздел 7. Уголь. Электронный ресурс: <http://energetika.ua/ru/books/book-1>
13. *Abdul Sattar Jatoi, Shaheen Aziz, Suhail Ahmed Soomrob.* Biological Removal of Sulfur from Coal through Use of Microorganism. A Review // *4th International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development*. – 2016. [http://eesd.muett.edu.pk/proceedings\(EESD_2016_320\)](http://eesd.muett.edu.pk/proceedings(EESD_2016_320))
14. *Acharya C., Kar R.N., Sukla L.B.* Microbial desulfurization of different coals // *Appl. Biochem. Biotechnol.* – 2004. – Vol. 118(1-3). – P. 47-63.
15. *Anna Juszczak, Florian Domka, Miectyslaw Kotlowski, Helena Wachowska.* Microbial desulfurization of coal with *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria // *Fuel*. – 1995. – Vol. 74, № 5. – P. 725–728.



16. *Bos, P., Kuenen J.G.* Microbial treatment of coal. In: *Microbial Mineral Recovery*, (H. Ehrlich and C. Brierley, Eds.), McGraw, New York, NY. – 1990. – P. 425–428.
17. *Charanjit Rai, Jon P. Reyniers.* Microbial Desulfurization of Coals by Organisms of the Genus *Pseudomonas* // *Biotechnology Progress*. – 1988. – Vol. 4, №. 4. – P. 225–230.
18. *Dong-Jin Kim, Chandra Sekhar Gahan, Chandrika Akilan, Seo-Yun Choi, Byoung-Gon Kim.* Microbial desulfurization of three different coals from Indonesia, China and Korea in varying growth medium // *Korean J. Chem. Eng.* – 2013. – Vol. 30(3). – P. 680-687. DOI: 10.1007/s11814-012-0168-z.
19. *El-Midany A., Abdel-Khalek M.A.* Reducing sulfur and ash from coal using *Bacillus subtilis* and *Paenibacillus polymyxa* // *Fuel*. -2014. – Vol. 115. – P. 589–595.
20. *El-Midany A.A., Abdel-Khalek M.A.* Influence of bacteria–coal electrostatic interaction on coal cleaning // *International Journal of Mineral Processing*. – 2014. – Vol. 126. – P. 30–34.
21. *Fen-Fen Hong, Huan He, Jin-Yan Liu, Xiu-Xiang Tao, Lei Zheng, Yi-Dong Zhao.* Comparison Analysis of Coal Biodesulfurization and Coal's Pyrite Bioleaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans* // *The Scientific World Journal*. – 2013 –P. 111–120.
22. *Fikret Kargi, James M. Robinson.* Microbial Oxidation of Dibenzothiophene by the Thermophilic Organism *Sulfolobus acidocaldarius* // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1984. – Vol. XXVI. – P. 687–690.
23. *Fikret Kargi, James M. Robinson.* Biological removal of pyritic sulfur from coal by the thermophilic organism *Sulfolobus acidocaldarius* // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1985. – Vol. 27(1). – P. 41–49.
24. *Friedman, S.* Sulfur analysis of coal – A critical evaluation. In: *Proc. 1st Int. Symp. Biol. Process Coal*, EPRI, GS-6970. – 1990. – P. 1.1–1.
25. *Giovanni Rossi.* The Microbial Desulfurization of Coal // *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* – 2014. – Vol. 142. – P. 147–67. doi: 10.1007/10_2013_178.
26. *Hallberg K.B., Gonzalez-Toril E, Johnson D.B.* *Acidithiobacillus ferrivorans*, sp. nov.; facultatively anaerobic, psychrotolerant iron-, and sulfur-oxidizing acidophiles isolated from metal mine-impacted environments // *Extremophiles*. – 2010. – Vol. 14(1). – P. 9-19. doi: 10.1007/s00792-009-0282-y.
27. *Hector M. Lizama, LaDonna A. Wilkins, and Timothy C. Scott.* Dibenzothiophene sulfur can serve as the sole electron acceptor during growth by sulfate-reducing bacteria // *Biotechnology Letters*. – 1995. – Vol. 17, N.1 – P. 113–116.
28. *Huan He, Fen-Fen Hong, Xiu-Xiang Tao, Lei Li, Chen-Yan Ma, Yi-Dong Zhao.* Biodesulfurization of coal with *Acidithiobacillus caldus* and analysis of the interfacial interaction between cells and pyrite // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – Vol. 101. – P. 73–77.
29. *Isabel Cristina Cardona, Marco Antonio Marquez.* Biodesulfurization of two Colombian coals with native microorganisms // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90. – P. 1100–1106.



30. *Ivan P. Ivanov et al.* Influence of Aerobic bioprocessing on Composition and Sorption Properties of Berezovsky Brown Coal // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1. – 2016, № 9. – P. 49–59. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/20286?show=yes>

31. *John J. Kilbane, Kathleen Jackowski.* Biotransformation of Water-Soluble Coal-Derived Material by *Rhodococcus rhodochrous* IGTS8 // Biotechnology and Bioengineering – 1992. – Vol. 40. – P. 1107–1114.

32. *John J. Kilbane.* Desulfurization of coal: the microbial solution // Elsevier Science Publishers Ltd (UK). – 1989. – Vol. 7. – P. 97–101.

33. *Karavaiko GI, Lobyreva LB.* An overview of the bacteria and archaea involved in removal of inorganic and organic sulfur compounds from coal // Fuel Process Technol. – 1994. – Vol. 40. – P. 167–182.

34. *Kenneth Runnion, Joan D. Combie.* Organic sulfur removal from coal by microorganisms from extreme environments // FEMS Microbiology Reviews. – 1993. – Vol. 11. – P. 139–144.

35. *Kodama K., Umehara K., Shimizu K., Nakatani S., Minoda Y., Yamada K.* Identification of microbial products from dibenzothiophene and its proposed oxidation pathway // Agric. Biol. Chem. – 1973. – Vol. 37. – P. 45–50.

36. *Levine D.G., Schlosberg R.H., Silbernagel B.G.* Understanding the chemistry and physics of coal structure (A Review) // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1982. – Vol. 79. – P. 3365–3370.

37. *Masako Tobita, Mayumi Yokozeki, Nobuyuki Nishikawa, Yasushi Kawakami.* Pyrite Oxidation by *Sulfolobus acidocaldarius* // Biosci. Biotech. Biochem. – 1994. – Vol. 58 (4). – P. 771–772.

38. *Monticello D.J., Bakker D., Finnerty W.R.* Plasmid-mediated degradation of dibenzothiophene by *Pseudomonas* species // Appl. Environ. Microbiol. – 1985. – Vol. 49. – P. 756–760.

39. *Peter Fecko, Iva Pectova, Vladimir Cablik, Silvie Riedlova, Pavla Ovcari, Barbara Tora.* Bacterial desulphurization of coal // Gyrnietwoi Geoinżynieria. – 2006. – Vol. 30, № 3/1. – P. 47–65.

40. *Pinar Aytar Catherine M. Kay, Mehmet Burzin Mutlu, Ahmet Zabuk.* Coal Desulfurization with *Acidithiobacillus ferrivorans* from Balya Acidic Mine Drainage // Energy Fuels. – 2013, № 27 (6). – P. 3090–3098.

41. *Rai C., Reyniers J.P.* Microbial desulfurization of coal by organisms of the genus *Pseudomonas* // Biotechnol. Progress. – 1988. – Vol. 4. – P. 225–230.

42. *Ralph F. Purdy, Joe E. Lepo, Bailey Ward.* Biotransformation of Organic-Sulfur Compounds // Current microbiology. – 1993. – Vol. 27. – P. 219–222.

43. *Rawlings D.E.* Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates // Microbial Cell Factories. – 2005. – Vol. 4, № 13. – P. 4–13.

44. *Sradhanjali Singh, Haragobinda Srichandan, Ashish Pathak, Chandra Sekhar Gahan, Sujeong Lee, Dong-Jin Kim, Byoung-Gon Kim.* Studies on the effect of coal particle size on biodepyritization of high sulfur coal in batch bioreactor // Polish Journal of Chemical Technology. – 2015. – Vol. 17, № 1. – P. 97–102.



45. *Tae Sung Kim, Hae Yeong Kim, Byung Hong Kim*. Petroleum desulfurization by *Desulfovibrio desulfuricans* M6 US // *Biotechnology Letters*. – 1990. – Vol. 12. – P. 757–760.

46. *Van Afferden M, Schacht S, Klein J, Trper H.G.* Degradation of dibenzothiophene by *Brevibacterium sp.* DO // *Arch. Microbiol.* – 1990. – Vol. 13(4). – P. 324–328.

47. *Xinping Yang, Shimei Wang, Yujiao Liu, Yuanyuan Zhang*. Identification and characterization of *Acidithiobacillus ferrooxidans* YY2 and its application in the biodesulfurization of coal // *Canadian Journal of Microbiology*. – 2015, №. 61(1). – P. 65–71.

Reference

1. *Blayda IA, Vasileva TV, Baranov VI, Semenov KI, Slyusarenko LI, Barba IN*. Properties of chemolithotrophic bacteria new strains isolated from industrial substrates // *Biotechnologia Acta*. – 2015. – Vip. 8, № 6. – P. 56-62. doi: 10.15407/biotech8.06.056.

2. *Grishin I A, Knyazbaev ZH S*. The basic directions of perfection of reagent regimes of flotation of coals // *Nauki o Zemle. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. – 2015, № 12. – P. 87-90.

3. *Dolgiy V Ya, Krivchenko A A, Shamalo MD*. The content of total sulfur in coal seams at mines in Ukraine // *Ugol Ukrainyi*. – 2000, № 1. – P. 10-12.

4. *Zaharyants A A, Muryigina V P, Kalyuzhnyiy S V*. Biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives // *Uspehi sovremennoy biologii*. – 2005. – V. 125, № 1. – P. 104-114.

5. *Karavayko GI, Dubinina GA, Kondrateva TF*. Lithotrophic microorganisms of oxidation cycles of sulfur and iron // *Mikrobiologiya*. – 2006, № 5. – P. 593-629.

6. *Min R S, Bessarab N A, Basaryigin V I, Ivanov G V*. Flotation activity of oil reagents for enrichment of coal slimes // *Himiya v interesah ustoychivogo razvitiya*. – 2001, № 4. – P. 575-580.

7. *Mironov K V*. Guide geologist-coal /pod red. K. V. Mironov. – M.: Nedra, 1991. – 363 p.

8. *Mladetskiy I K, Datsun S N*. Magnetic desulfurization of coals // *Zbagachennya korisnih kopalyn*. – 2012. – Vip. 50, № 91. – P. 41-47.

9. *Nazimko E I*. Studies on the problem of removing sulfur contained in coals // *Visti Donetskogo gornichnogo Institutu*. – 2014, № 2. – P. 60-65. Rezhim dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vdgi_2014_1-2_12; <http://ru-ecology.info/page/00238103802099101180002000037932/>

10. *Chuprova L V, Mullina E R, Mishurina O A*. The influence of inorganic and organic compounds on the flotation of coals of the low stage of metamorphism // *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*. – 2013, № 4. – P. 24. URL: <http://www.science-education.ru/110-9663>.

11. *Shumkov S I, Terehova S E*. The effect of bioprocessing on the content of elements in the coals of the Pechora basin // *Gorniy informatsionno-analiticheskiy byulleten. Seminar N. 24*. – 2007, № 3. – P. 393-397.

12. Power engineering. History, present, future. Kniga 1. Razdel 7. Ugol – elektronnyy resurs <http://energetika.ua/ru/books/book-1>



13. *Abdul Sattar Jatoy, Shaheen Aziz, Suhail Ahmed Soomrob.* Biological Removal of Sulfur from Coal through Use of Microorganism. A Review // 4th International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development. - 2016. <http://eesd.muett.edu.pk/proceedings> (EESD_2016_320)
14. *Acharya C, Kar R N, Sukla L B.* Microbial desulfurization of different coals // *Appl. Biochem. Biotechnol.* – 2004. - Vol. 118(1-3). – P. 47-63.
15. *Anna Juszczak, Florian Domka, Miectyslaw Kotlowski, Helena Wachowska.* Microbial desulfurization of coal with *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria // *Fuel.* – 1995. – Vol. 74, № 5. – P. 725-728.
16. *Bos, P, Kuenen, J G.* Microbial treatment of coal. In: *Microbial Mineral Recovery*, (H. Ehrlich and C. Brierley, Eds.), McGraw, New York, NY. - 1990.
17. *Charanjit Rai, Jon P Reyniers.* Microbial Desulfurization of Coals by Organisms of the Genus *Pseudomonas* // *Biotechnology Progress.* – 1988. – Vol. 4, №. 4. – P. 225-230.
18. *Dong-Jin Kim, Chandra Sekhar Gahan, Chandrika Akilan, Seo-Yun Choi, Byoung-Gon Kim.* Microbial desulfurization of three different coals from Indonesia, China and Korea in varying growth medium // *Korean J. Chem. Eng.* – 2013. – Vol. 30(3). – P. 680-687. DOI: 10.1007/s11814-012-0168-z.
19. *El-Midany A, Abdel-Khalek M A.* Reducing sulfur and ash from coal using *Bacillus subtilis* and *Paeni bacillus polymyxa* // *Fuel.* -2014. - Vol. 115. – P. 589–595.
20. *El-Midany AA, Abdel-Khalek MA.* Influence of bacteria–coal electrostatic interaction on coal cleaning // *International Journal of Mineral Processing.*- 2014. –Vol. 126. - P.30-34.
21. *Fen-Fen Hong, Huan He, Jin-Yan Liu, Xiu-Xiang Tao, Lei Zheng, Yi-Dong Zhao.* Comparison Analysis of Coal Biodesulfurization and Coal's Pyrite Bioleaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans* // *The Scientific World Journal.*-2013. – P. 111–120.
22. *Fikret Kargi, James M. Robinson.* Microbial Oxidation of Dibenzothiophene by the Thermophilic Organism *Sulfolobus acidocaldarius* // *Biotechnology and Bioengineering.* – 1984. - Vol. XXVI. - P. 687-690.
23. *Fikret Kargi, James M. Robinson.* Biological removal of pyritic sulfur from coal by the thermophilic organism *Sulfolobus acidocaldarius* // *Biotechnology and Bioengineering.* – 1985. – Vol. 27(1). – P. 41-49.
24. *Friedman, S.* Sulfur analysis of coal - A critical evaluation. In: *Proc. 1st Int. Syrup. Biol. Process Coal*, EPRI, GS-6970. - 1990. – P. 1.1-1.
25. *Giovanni Rossi.* The Microbial Desulfurization of Coal // *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* – 2014. – Vol.142. - P. 147-67. doi: 10.1007/10_2013_178.
26. *Hallberg K B, Gonzalez-Toril E, Johnson D B.* *Acidithiobacillus ferrivorans*, sp. nov.; facultatively anaerobic, psychrotolerant iron-, and sulfur-oxidizing acidophiles isolated from metal mine-impacted environments // *Extremophiles.* – 2010. –Vol. 14(1). - P. 9-19. doi: 10.1007/s00792-009-0282-y.
27. *Hector M Lizama, LaDonna A Wilkins, and Timothy C Scott.* Dibenzothiophene sulfur can serve as the sole electron acceptor during growth by sulfate-reducing bacteria // *Biotechnology Letters.* – 1995. – Vol.17, No.1 – P. 113-116.



28. Huan He, Fen-Fen Hong, Xiu-Xiang Tao Lei Li, Chen-Yan Ma, Yi-Dong Zhao. Biodesulfurization of coal with *Acidithiobacillus caldus* and analysis of the interfacial interaction between cells and pyrite // Fuel Processing Technology.- 2012.- Vol. 101.- P. 73–77.
29. Isabel Cristina Cardona, Marco Antonio Marquez. Biodesulfurization of two Colombian coals with native microorganisms // Fuel Processing Technology. - 2009. - 90. - P.1100-1106.
30. Ivan P Ivanov et al. Influence of Aerobic bioprocessing on Composition and Sorption Properties of Berezovsky Brown Coal // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1. - 2016.- № 9. - P.49-59. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/20286?show=yes>
31. John J Kilbane, Kathleen Jackowski. Biodesulfurization of Water-Soluble Coal-Derived Material by *Rhodococcus rhodochrous* IGTS8 // Biotechnology and Bioengineering – 1992. - Vol. 40, - P. 1107-1114.
32. John J Kilbane. Desulfurization of coal: the microbial solution // Elsevier Science Publishers Ltd (UK). - 1989. - Vol. 7. - P. 97-101.
33. Karavaiko G I, Lobyreva L B. An overview of the bacteria and archaea involved in removal of inorganic and organic sulfur compounds from coal // Fuel Process Technol. - 1994. – Vol. 40. – P. 167–182.
34. Kenneth Runnion, Joan D. Combie. Organic sulfur removal from coal by microorganisms from extreme environments // FEMS Microbiology Reviews. – 1993. – Vol. 11. – P. 139-144.
35. Kodama K, Umehara K, Shimizu K, Nakatani S, Minoda Y, Yamada K. Identification of microbial products from dibenzothiophene and its proposed oxidation pathway // AgricBiol. Chem. – 1973. - Vol. 37. – P. 45-50.
36. Levine D G, Schlosberg R H, Silbernagel B G. Understanding the chemistry and physics of coal structure (A Review) // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1982. – Vol. 79. -P. 3365–3370.
37. Masako Tobita, Mayumi Yokozeki, Nobuyuki Nishikawa, Yasushi Kawakami. Pyrite Oxidation by *Sulfolobus acidocaldarius* // Biosci. Biotech. Biochem. – 1994. - Vol. 58 (4). – P. 771 – 772.
38. Monticello D J, Bakker D, Finnerty W R. Plasmid-mediated degradation of dibenzothiophene by *Pseudomonas* species // Appl. Environ. Microbiol. – 1985. - Vol. 49. – P.756-760.
39. Peter Fecko, Iva Pectova, Vladimir Cablik, Silvie Riedlova, Pavla Ovcari, Barbara Tora. Bacterial desulphurization of coal // Gyrnictwoi Geoiniynieria. – 2006. – Vol. 30, № 3/1. – P. 47-65.
40. Pinar Aytar, Catherine M Kay, Mehmet Burzin Mutlu, Ahmet Zabuk. Coal Desulfurization with *Acidithiobacillus ferrivorans* from Balya Acidic Mine Drainage // Energy Fuels.– 2013, №. 27 (6). - P. 3090–3098.
41. Rai C, Reyniers J P. Microbial desulfurization of coal by organisms of the genus *Pseudomonas* // Biotechnol. Progress. – 1988. - Vol. 4. – P. 225–230.
42. Ralph F Purdy, Joe E Lepo, Bailey Ward. Biodesulfurization of Organic-Sulfur Compounds // Current microbiology. – 1993. -Vol. 27. – P. 219-222.



43. *Rawlings D E*. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates // *Microbial Cell Factories*. - 2005. - Vol. 4, № 13. – P. 4-13.

44. *Sradhanjali Singh, Haragobinda Srichandan, Ashish Pathak, Chandra Sekhar Gahan, Sujeong Lee, Dong-Jin Kim, Byoung-Gon Kim*. Studies on the effect of coal particle size on biodepyritization of high sulfur coal in batch bioreactor // *Polish Journal of Chemical Technology*. - 2015. – Vol. 17, № 1. – P. 97-102.

45. *Tae Sung Kim, HaeYeong Kim, Byung Hong Kim*. Petroleum desulfurization by *Desulfovibrio desulfuricans* M6 US // *Biotechnology Letters*. – 1990. - Vol. 12. - P. 757-760.

46. *Van Afferden M, Schacht S, Klein J, Trper H G*. Degradation of dibenzothiophene by *Brevibacterium* sp. DO // *Arch Microbiol*. – 1990. – Vol. 13(4). – P.324–328.

47. *Xinping Yang, Shimei Wang, Yujiao Liu, Yuanyuan Zhang*. Identification and characterization of *Acidithiobacillus ferrooxidans* YY2 and its application in the biodesulfurization of coal // *Canadian Journal of Microbiology*. – 2015. – Vol. 61(1). – P. 65-71.

Стаття надійшла до редакції 05.05.2017 р.

