

## МИКРООРГАНИЗМЫ В ОБЕССЕРИВАНИИ УГЛЕЙ (ОБЗОР)

© 2020 г. В. И. Котельников<sup>1</sup>, Ч. А. Сарыглар<sup>1</sup>, Р. Б. Чысыма<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл, 667007 Россия

\*e-mail: chysyma@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2020 г.

После доработки 03.04.2020 г.

Принята к публикации 22.04.2020 г.

Обобщены сведения по использованию микроорганизмов и смешанных консорциумов в биологическом обессеривании углей. Показаны экологические проблемы при сжигании высокосернистых углей, рассмотрены перспективы экологически безопасных и ресурсосберегающих биотехнологических подходов к обессериванию угля. Анализ литературных источников свидетельствует об огромной роли микроорганизмов различных таксономических групп в удалении неорганической и органической серы из углей. Показана доминирующая роль мезофильных и умеренно термофильных ацидофильных хемолитотрофных бактерий (АХБ) рода *Acidithiobacillus* – *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *A. caldus*, а также некоторых гетеротрофных бактерий *Bacillus subtilis* и *Paenibacillus polymyxa* в удалении неорганической серы. В качестве одного из эффективных инструментов в удалении пиритной серы рассмотрены смешанные культуры и ассоциации мезофильных и термофильных бактерий, выделенные из угольных шахт или с поверхности структуры угля. Рассмотрены возможности биодесульфурации органической серы в составе угля с помощью гетеротрофных микроорганизмов родов *Pseudomonas*, *Sulfolobus*, *Rhodococcus*, грибов *Agrocybe aegerita*, *Alternaria sp* и бактериально-грибных консорциумов *Sulfolobus solfataricus* и *Phanerochaeta chrysosporium* ME446, лакказного фермента базидиомицетов *Trametes versicolor* ATCC 20080.

**Ключевые слова:** уголь, сера, обессеривание (десульфурация), мезофильные и термофильные АХБ, гетеротрофные микроорганизмы, бактерии, грибы, дибензотиофен

DOI: 10.31857/S0555109920050104

Наиболее важной экологической характеристикой угля, влияющей на его качество, является присутствие в нем серы. Содержание серы в углях различных бассейнов и месторождений варьирует в широких пределах. В России содержание серы в рядовых углях колеблется от 0.4 до 8%, в США – от 0.7 до 5.4% при средних данных этого показателя здесь 1.8–2.2%. Диапазон колебаний содержания общей серы в донецких углях исключительно велик – от 0.46 до 9.28% [1].

При сгорании углей соединения серы превращаются в сернистые газы, которые при попадании в атмосферу приводят к образованию кислотных дождей, оказывающих вредное воздействие на окружающую среду и жизнедеятельность живых организмов. Более того, высокосернистые угли плохо коксуются и поэтому не могут быть использованы в цветной металлургии [2, 3].

Проблема очистки угля от сернистых соединений является важной проблемой для топливно-энергетической промышленности и, несмотря на большое число предложенных и апробированных в производственных условиях механических, термических и физико-химических методов, остается

не до конца решенной [4]. Выделение серы из углей на основе механических методов позволяет снизить содержание в них серы лишь на 15–20%, использование термохимических методов переработки требует высокой температуры и давления, связанных с высокими эксплуатационными расходами, частичной потерей горючих веществ и выделением большого количества углекислого газа [5–7]. Наиболее перспективными и эффективными признаются методы удаления серы из углей, в основе которых лежат биотехнологические процессы, основанные на разложении соединений серы микроорганизмами. Преимуществами этих процессов являются низкие энергозатраты и экологичность при сохранении энергетической ценности угля [8–10].

За последние десятилетия накоплено достаточное число публикаций, свидетельствующих о способности широкого спектра таксономических групп бактерий снижать содержание серы в углях [11–13].

В настоящем обзоре обобщены имеющиеся литературные источники по биодесульфурации углей, способности различных микроорганизмов

эффективно обессеривать уголь, — (поиск источников выполнен в 2019 г., глубина поиска — 2009–2019 гг.).

Соединения серы в угле присутствуют в основном в виде неорганической или пиритной ( $S_{\text{пир}}$ ), органической ( $S_{\text{орг}}$ ) и, сульфатной ( $S_{\text{сул}}$ ) серы [14, 15].

Пиритная сера в угле представлена в форме минерального вещества, она слабо связана со структурой угля, тогда как органическая сера присутствует в качестве неотъемлемой части угольной матрицы, равномерно распределена по всему пласти и ковалентно связана с углеродным скелетом угля [16, 17]. Процесс биотехнологического удаления серы происходит через тиосульфатные и полисульфатные пути, протекает как биохимическая реакция, катализируемая микроорганизмами в жидкой среде, приводящая к окислению серы до сульфитов и сульфатов, которые являются водорастворимыми [18].

**Удаление неорганической серы.** По данным литературы, способностью снижать содержание неорганической серы обладают широкий спектр микроорганизмов, в котором доминирующая роль принадлежит мезофильным и умеренно термофильным ацидофильным хемолитотрофным бактериям (АХБ) и археям [19–22].

Наиболее распространенными микроорганизмами, используемыми для удаления пиритной серы, являются ацидофильные мезофильные бактерии: *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*. Это неспорообразующие, грамотрицательные палочки, нетребовательные к источникам питания автотрофы. Они требовательны к кислороду: понижение его содержания в окружающем воздухе на 5%, ведет к снижению их активности. Диапазон активности бактерий рН — 1.5–3.5, оптимальная температура — 25–40°C. Мезофильные бактерии в большом количестве обнаружены в природных и рудных водах, а также в угольных шахтах [23].

Эффективность процесса биодесульфурации зависит от многих факторов, прежде всего, это рН-среды, окислительно-восстановительный потенциал (Eh), температура, плотность пульпы, размер угольных частиц, содержание и распределение пирита в угле, вид микроорганизмов, и т.д. В исследованиях [24] показаны результаты изучения влияния размера частиц и плотности пульпы на биообессеривание углей шахты Табас (Иран) с участием *A. ferrooxidans*. Отмечается, что уменьшение размера частиц от 0.5–1.0 мм до 0–0.5 мм повышало уровень десульфурации более чем в два раза, максимальное удаление серы наблюдалось при плотности пульпы 10%.

В работе [25] приведены результаты десульфурации угля с угольной шахты в провинции Гуйчжоу (юго-западная часть Китая) аэробной хемо-

автотрофной бактерией *A. ferrooxidans* YU2, выделенной из кислотного дренажа шахты. При этом, процент удаления общей серы, *A. ferrooxidans* YU2 в секвенирующем периодическом реакторе на 20 сут составил 75%, в том числе пиритной серы 86%.

He H. с соавт. [26] сообщают об биодесульфурации индонезийского угля термофильными штаммами *A. caldus*, выделенными из горячих источников провинции Юнь-Нань на юго-востоке Китая. Для культивирования *A. caldus*, была использована питательная среда, известная как базальная солевая среда Старки с добавлением серного порошка пирита и тиосульфата, культивирование бактерий проводили при температуре 40°C. Результаты исследований показали, что бактерии были способны удалять из угля 47% пиритной и 19% общей серы. Использование термофильных бактерий в биодесульфурации позволяло повысить скорость протекания процесса в биореакторах и, снижало вероятность загрязнения питательной среды [13].

В работе [27] сообщалось об удалении общей серы с турецкого угля чистой культурой *A. ferrivorans*, выделенной из кислого дренажа шахты Баля (Турция). Биодесульфурация протекала при рН — 2.5, количестве инокулята 2%, плотности пульпы 1%, размере угольных частиц — 500–250 мкм. За 14 сут инкубации *A. ferrivorans* удавалось снизить содержание общей серы в угле на 33%.

Одним из эффективных инструментов в биодесульфурации углей является использование смешанных культур, ассоциаций и консорциумов, выделенных из угольных шахт или с поверхностных структур углей. Для десульфурации двух образцов колумбийских углей с Юго-Запада (Колумбия) использовали нативную смесь *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans*, выделенных при кислотном дренировании угольных шахт и адаптированных в течение 6 мес [28]. В течение 30 сут, в образцах углей удалось снизить содержание пиритной серы на 85–95%, общей серы на 31–51%. Микроорганизмы культивировали на плотной питательной среде, процесс десульфурации угля протекал при температуре 30°C, плотность пульпы составляла 10%, размер частиц угля — 74 мкм. Наиболее высокая скорость окисления пирита была характерна для высокосернистого образца угля, что, по-видимому, связано с его сфероидальной формой, облегчающей окисление минералов при значительном увеличении площади взаимодействия с микроорганизмами.

Для удаления пиритной серы из высокосернистого угля Мехр-Азинского разреза (Табас, Иран) была использована смешанная культура мезофильных микроорганизмов *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*. При исходном содержании  $S_{\text{общ}}$  — 3.87%,  $S_{\text{орг}}$  — 1.53%,  $S_{\text{пир}}$  — 2.31%,  $S_{\text{сул}}$  — 0.03%, удавалось снизить содержание об-

шей серы с 3.87 до 1.92%, с суммарной эффективностью 50.3% [29].

Авторами [30] сообщается о способности обессеривать низкосортный лигнит смешанной культурой *A. ferrooxidans* и *Pseudomonas* sp. NP22. В исследовании был использован образец бурого угля, из месторождения Цзинин (Шаньдун, Китай). В результате десульфурации с использованием *Pseudomonas* sp. NP22 содержание серы снизилось на 46%, *A. ferrooxidans* на 37% соответственно. Процесс обессеривания проходил при кислотности среды pH 3–5, размер угольных частиц составлял – 75–45 мкм, при 5%-ной плотности пульпы, температуре 35°C и времени инкубации 8 ч. Химические исследования позволили также выявить снижение содержания золы и повышение теплотворной способности угля с 6219 кал/г до 6406 и 6315 кал/г, что указывало на положительное влияние биодесульфурации на энергетическую ценность угля.

В работе [31] приведены данные биодесульфурации высокосернистого колумбийского угля (Кордова, Колумбия) с исходным содержанием пиритной и органической серы 1.03 и 0.9% соответственно. В результате исследования в течение 4 сут, удалось снизить содержание пиритной серы на 59.22% без предварительного измельчения угля до мелких фракций. Обессеривание угля осуществлялось с использованием смешанной культуры бактерий *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* (Национальный университет Колумбии, Sede Medellín). Процесс проводился в двухфазном режиме при комнатной температуре, при кислой реакции среды, размере угольных частиц – 3/4 (<19.05 мм), с продолжительностью 4–8 сут в перемешиваемом реакторе с мешалкой объемом 4000 л.

Исследования [32] по десульфурации индийского угля (Нагаленд Северо-Восточная Индия) показали эффективность штамма *Pseudoxanthomonas* sp. в удалении общей серы. Как показали результаты, в углях этих месторождений отмечено высокое содержание пирита, поэтому для обработки образцов угля использовалось измельчение до размера – 210 мкм. Из исследованных девяти образцов угля для десульфурации были отобраны четыре образца. В результате исследований, было достигнуто максимальное удаление серы на 28.8% у образцов, имеющих в своей структуре значительное число полостей и трещин, что свидетельствовало о зависимости десульфурации от структуры угля.

В работе [33] показана способность гетеротрофных бактерий *Bacillus subtilis* и *Paenibacillus polytuxa* снижать в угле количество пиритной серы и золы. Бактерии были выделены из воды шахты Эль-Магхара (Египет). В результате обессеривания углей с исходным содержанием общей серы 3.3%, лучший результат по сравнению с *P. polytuxa* от-

мечен с *B. subtilis*. Биофлотационные испытания, основанные на естественной плавучести угля и гидрофильности бактерий, показали хорошие возможности *B. subtilis* удалять из угля более 70% пиритной серы и золы.

Приведенный анализ литературных источников свидетельствует о способности мезофильных и умеренно термофильных ацидофильных хемолитотрофных бактерий (АХБ) и архей значительно снижать содержание неорганической серы в углях. Одним из эффективных инструментов в биодесульфурации углей является использование смешанных культур, ассоциаций и консорциумов бактерий, выделенных из угольных шахт или с поверхностной структуры угля.

**Удаление органической серы.** Органическая сера ковалентно связана с атомами углеродной матрицы угля в виде серосодержащих соединений, сложных тиофеновых кольцевых систем, дибензотиофена со связью C–S. Сложная молекулярная структура и низкая растворимость в воде ограничивают использование аэробных хемолитотрофных бактерий для удаления органической серы. Расщепление органических серосодержащих соединений, таких как дибензотиофены (ДБТ), требует участия микроорганизмов, способных разрушать C–S связи с высвобождением атомов серы, присутствующих в ароматическом кольце. Чаще всего в качестве модельного соединения для удаления органической серы из ископаемого топлива (нефть, уголь) рассматривается ДБТ, поскольку тиофеновая сера, вероятнее всего составляет основную долю органической серы углей [34].

Сообщается о трех основных путях разрушения ДБТ микроорганизмами [35]. Первый, известный как путь Кодамы, (окисляющий путь), в котором ДБТ частично окисляется до водорастворимых промежуточных продуктов. Второй путь, называемый серо-специфическим, вызывает деградацию соединения, при которой он подвергается десульфурации с расщеплением C–S связи, что приводит к накоплению гидрооксибифенила и третий путь – полностью разрушающий, в котором ДБТ минерализуется до CO<sub>2</sub>, сульфита и воды.

Способность расщеплять ароматические кольца органической серы в углях присуща только некоторым штаммам бактерий родов *Pseudomonas*, *Sulfolobus*, *Rhodococcus*, а также бактериально-грибным консорциумам и ферментам. Аэробные представители таких микроорганизмов, как бактерии рода *Rhodococcus*, способны проводить последовательное селективное окисление атома серы в молекуле ДБТ с последующим разрывом связи C–S и образованием сульфита/сульфата и органической составляющей 2-гидроксибифенила (2-ГБФ) [36].

В работе [37] описываются результаты проведенных исследований по биодеградации ДБТ нативным штаммом *Rhodococcus ruber*. Для анализа

были использованы 2 образца углей: NE – уголь высоким содержанием органической серы: лигнит и прокаленный кокс (ПК). Нативные штаммы *R. ruber* в течение 7 сут снижали содержание общей серы в образце угля NE на 36%, из которых 53% приходилось на долю органической серы. Уменьшение содержания серы в индийском лигните и прокаленном коксе составляло соответственно на 15.87 и 14.83% соответственно. При этом энергетическая ценность угля NE увеличилась с 6698 до 6812 к/кал, что свидетельствовало о перспективности его применения в производстве кокса.

Эффективность смешанного консорциума *Sinomonas flava* 1С и *A. ferrooxidans* для удаления органической серы из магалайского угля Индии продемонстрирована в работе [38]. Процесс обессеривания проводился в два этапа, где *S. flava* 1С использовалась для удаления органической серы, а *A. ferrooxidans* – пиритной. Результаты исследований показали, что последовательная обработка угля с размерами частиц 500–300 мкм смешанными культурами бактерий снижала содержание общей серы на 3.09%, в том числе органической на 2.5%, пиритной от 0.1 до 0.8%, с увеличением тепловорной способности угля от 26208 до 29481 Дж/г.

Очень интересна работа была сделана авторами [39] в которой они описали биодесульфурацию с участием консорциума, состоящего из грибов *Phanerochaeta chrysosporium* ME446 и термофильной, ацидофильной бактерии *Sulfolobus solfataricus* ATCC 35091 двух высокосернистых болгарских углей (уголь и лигнит) и одного турецкого лигнита. Перед проведением процесса образцы углей были подвергнуты химической деминерализации и депиритизации, с удалением 25.3–54.2% серы. Более высокая степень обессеривания была достигнута при использовании грибов *P. chrysosporium* ME446, с помощью которых за 6 сут удалось снизить количество общей серы на 24.2 и на 23.8% органической серы. Штамм *S. solfataricus* ATCC 35091 снижал содержание общей серы в углях на 16.9% и органической серы на 18.3%.

Об эффективном использовании бактерий *Pseudoclavibacter* sp. штамм SKC/XLW-1 и продуктов ее метаболизма, для окисления органических соединений угля Тондонгура (Индонезия) путем многоступенчатой биологической обработки сообщается в работе [40]. Многоступенчатая биологическая обработка состояла из биоокисления и последующей биофлотации. При удалении органической серы, по мнению авторов, большое значение имеет биоокисление, на долю которого приходится 52–100% многоступенчатого процесса. В результате обработки было удалено от 27 до 31.6% органической серы угля. Следует также подчеркнуть, что процессы удаления пиритной и общей серы имели такие же закономерности, что и при удале-

нии органической серы. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования *Pseudoclavibacter* sp. штамм SKC/XLW-1 в десульфурации органической серы угля.

В работе [13] приведены данные об эффективности использования некоторых классов грибов при удалении органической серы из угля, что, вероятно, связано с продуцированием ферментов, в частности, сульфатаз, катализирующих окисление сульфированных фенольных соединений. В работе [41] сообщается об эффективности грибов–базидиомицетов *Agrocybe aegerita* в деградации ДБТ в *in vivo* и *in vitro*. Отмечается, что *A. aegerita* продуцирует около восьми различных продуктов метаболизма, в частности сульфоксид ДБТ, сульфан ДБТ и др., которые могут окислять до 100% ДБТ, в течение 16 сут инкубации.

Для обессеривания лигнита Михаличического региона (Эскишехир, Турция) с низким и высоким содержанием серы и золы были использованы изоляты 6 разных бактерий, 5 видов плесневых грибов и 7 разновидностей дрожжей, выделенных из разных мест (шахты открытых, закрытых и подземных карьеров, корма, растения и пищевые продукты) [42]. Полученные изоляты были использованы для исследования возможности биодесульфурации угля. В результате исследований был выделен эффективный изолят эндофитных грибов *Alternaria* sp. CF1. Оптимальными условиями, обеспечивающими удаление серы, были рН – 4, размер частиц 0.106–0.038 мм, 1%-ная плотность пульпы и 2%-ная концентрация инокулята. В течение 12 сут инкубации удалось достичь снижения органической серы в исследуемых образцах угля на 38% и сульфидной на 51%.

При десульфурации [43] низкосортных турецких лигнитов сырым лакказным ферментом, выделенным из лигнин разрушающего базидиомицета *Trametes versicolor* ATCC 200801, удалось снизить содержание как пиритной, так и органической серы на 35.13 и 25% соответственно. При этом, оптимальный размер угольных частиц составлял 200 мкм, рН – 4, процесс протекал при температуре 35°C. Сложная молекулярная структура органической серы в виде серосодержащих соединений, сложных тиофеновых кольцевых систем, ДБТ со связью С–S, ограничивало использование ацидофильных хемолитотрофных бактерий в удалении органической серы. Для удаления органической серы в углях могут быть использованы гетеротрофные микроорганизмы: бактерии родов *Pseudomonas*, *Sulfolobus*, *Rhodococcus*, а также бактериально-грибковые консорциумы и ферменты.

Таким образом, собранные в настоящем обзоре данные литературы свидетельствуют о значительных успехах исследований по удалению серы из углей с использованием различных микроорганизмов. Удаление неорганической серы может

осуществляться в основном мезофильными и умеренно термофильными ацидофильными хемолитотрофными бактериями родов *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum* и некоторыми гетеротрофными бактериями, родов *Bacillus*, *Paenibacillus*, *Pseudomonas*, смешанными культурами и микробными ассоциациями. Снижение содержания органической серы могут осуществлять гетеротрофные микроорганизмы родов *Pseudomonas*, *Sulfolobus*, *Rhodococcus*, *Brevibacterium* и др. В дополнение к ним, органическая сера также может быть удалена грибковой микрофлорой *Agrocybe aegerita*, *Alterneria sp*, бактериально-грибным консорциумом *Sulfolobus solfataricus* и *Phanerochaeta chrysosporium* ME446 и продуктами метаболизма грибов.

Биологическое обессеривание углей является, несомненно, сложным биологическим процессом и, по-видимому, обусловлено потенциалом микробных ферментов и циклических комплексных соединений, выделяемых различными микроорганизмами, обитающих на углях. Проведенные к настоящему времени исследования свидетельствуют о том, что биотехнологические методы биодесульфурации углей в настоящее время проводятся главным образом в масштабах лабораторий, а широкомасштабная коммерциализация этих технологий до сих пор остается недостаточно реализованной. Возможный коммерческий потенциал применения биоокисления пирита из угля был изучен в США, Италии и в Германии [44–46]. Полученные весьма многообещающие результаты способствовали проектированию и строительству в ряде стран Европы полукommerческих пилотных установок по биодепиритизации углей [11].

Подводя итоги обзора по биодесульфурации углей, следует отметить перспективность биотехнологического подхода в процессах их обессеривания, что позволит решить экологические проблемы, связанные с его сжиганием. Использование потенциальных способностей микроорганизмов окислять серу до сульфитов и сульфатов при биодесульфурации высокосернистых углей позволит создать биореакторы требуемых мощностей в промышленных масштабах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назимко Е.И. // Вісті Донецького гірничого інституту. 2014. № 2. С. 60–65
2. Pawelec B., Navarro R.M., Campos-Martin J.M., Fierro J.L. // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. № 1. P. 23–42.
3. Nuhu A.A. // Rev. Environ. Sci. Bio/Technol. 2013. V. 12. № 1. P. 9–23.
4. Demir U. // J. Environ. Sci. Eng. A. 2017. V. 6. P. 31–38. <https://doi.org/10.17265/2162-5298/2017.01.004>
5. Deska M., Głodniok M., Ulfig K. // J. Ecol. Eng. 2018. V. 19. № 2. P. 213–220. <https://doi.org/10.12911/22998993/82959>
6. Xia W. // J. Cleaner Product. 2018. V. 172. P. 2708–2710.
7. Mishra S., Pradhan N., Panda S., Akcil A. // Fuel Process. Technol. 2016. V. 152. P. 325–342.
8. Иванов И.П., Иванова Д.И., Баранова М.П., Михайленко С.А. // Сб. докл. Первого международного научно-технического конгресса “Энергетика в глобальном мире”. Красноярск: ООО “Версо”. 2010 г. С. 391–392.
9. Иванов И.П., Теремова М.И., Еремина А.О., Головина В.В., Фетисова О.Ю., Скворцова Г.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. // Журн. Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2014. Т. 7. № 2. С. 209–220.
10. Xia W., Xie G., Peng Y. // Powder Technol. 2015. V. 277. P. 206–221.
11. Rossi G. // Geobiotechnology II. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. P. 147–167.
12. Hong F.F., He H., Liu J.Y., Tao X.X., Zheng L., Zhao Y.D. // The Sci. World J. 2013. V. 2013. P. 1–9. doi.org/<https://doi.org/10.1155/2013/184964>
13. Jatoi A.S., Aziz S., Soomro S.A. // 4th Int. Conf. Energy Envir. Sustainable Development. Jamshoro, Sindh Pakistan: Energy. Environ. Eng. Res. Group, 2016.
14. Блайда И.А., Васильева Т.В. // Микробиология и биотехнология. 2017. № 3. С. 6–23. doi.org/[https://doi.org/10.18524/2307-4663.2017.3\(39\).110877](https://doi.org/10.18524/2307-4663.2017.3(39).110877)
15. Li Z., Sun T., Jia J. // Fuel Process. Technol. 2010. V. 91. № 9. P. 1162–1167.
16. Marinov S. P., Gonsalvesh L., Stefanova M., Yperman J., Carleer R., Reggers G., Gadjanov P. // Thermochemica Acta. 2010. V. 497. № 1–2. P. 46–51.
17. Zhang S.F., Wen L.Y., Kun W.A.N.G., Chong Z.O.U., Jian X.U. // J. Iron. Steel Res. Inter. 2015. V. 22. № 10. P. 897–904.
18. Vera M., Schippers A., Sand W. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2013. V. 97. № 17. P. 7529–7541.
19. Singh P.K., Singh A.L., Kumar A., Singh M.P. // Fuel. 2013. V. 106. P. 876–879.
20. Hedrich S., Schlömann M., Johnson D.B. // Microbiology. 2011. V. 157. № 6. P. 1551–1564.
21. Dopson M., Johnson D.B. // Environ Microbiol. 2012. V. 14. № 10. P. 2620–2631.
22. Vardanyan N.S., Vardanyan A.K. // Extremophiles. Eur. Ecosyst.: Ecol. Diversity Appl. Singapore: Springer, 2018. P. 187–218.
23. Nazari F., Kefayati M.E., Raheb J. // J. Sci. IRI. 2017. V. 28. № 3. P. 205–219.
24. Eghbali F., Ehsani M.R. // Iranian J. Chem. Chem. Eng. (IJCCCE). 2010. V. 29. № 4. P. 75–78.
25. Yang X., Wang S., Liu Y., Zhang Y. // Can. J. Microbiol. 2014. V. 61. № 1. P. 65–71.
26. He H., Hong F.F., Tao X.X., Li L., Ma C.Y., Zhao Y.D. // Fuel Process. Technol. 2012. V. 101. P. 73–77.
27. Aytar P., Kay C.M., Mutlu M.B., Cabuk A. // Energy Fuels. 2013. V. 27. № 6. P. 3090–3098.
28. Cardona I.C., Márquez M.A. // Fuel Process. Technol. 2009. V. 90. № 9. P. 1099–1106.
29. Kiani M.H., Ahmadi A., Zilouei H. // Fuel. 2014. V. 131. P. 89–95.
30. Liu T., Hou J., Peng Y. // Intl. J. Min. Process. 2017. V. 162. P. 6–11.

31. Caicedo G., Prada M., Pelaez H., Moreno C., Marquez M. // *Dyna*. 2012. V. 79. № 174. P. 114–118.
32. Singh P.K., Singh A.L., Kumar A., Singh M.P. // *Fuel*. 2013. V. 106. P. 876–879.
33. El-Midany A.A., Abdel-Khalek M.A. // *Fuel*. 2014. V. 115. P. 589–595.
34. Bhanjadeo M.M., Rath K., Gupta D., Pradhan N., Biswal S.K., Mishra B.K., Subudhi U. // *PloS ONE*. 2018. V. 13. № 3. P. e0192536. doi.org/https://doi.org/10.1371/journal.pone.0192536
35. Çelik P.A., Aksoy D.Ö., Koca S., Koca H., Çabuk A. // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 16. № 4. P. 2115–2132.
36. Singh A.L., Singh P.K., Singh M.P. // *Energ. Explor. Exploit.* 2012. V. 30. № 5. P. 837–852.
37. Mishra S., Panda S., Pradhan N., Satapathy D., Biswal S.K., Mishra B.K. // *Int. Biodet. Biodeg.* 2017. V. 120. P. 124–134.
38. Mishra S., Panda P.P., Pradhan N., Satapathy D., Subudhi U., Biswal S.K., Mishra B.K. // *Fuel*. 2014. V. 117. P. 415–421.
39. Gonsalvesh L., Marinov S.P., Stefanova M., Carleer R., Yperman J. // *Fuel*. 2012. V. 97. P. 489–503.
40. Handayani I., Paisal Y., Soepriyanto S., Chaerun S.K. // *Hydrometallurgy*. 2017. V. 168. P. 84–93.
41. Aranda E., Kinne M., Kluge M., Ullrich R., Hofrichter M. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009. V. 82. № 6. P. 1057–1066.
42. Aytar P., Aksoy D.O., Toptas Y., Çabuk A., Koca S., Koca H. // *Fuel*. 2014. V. 116. P. 634–641.
43. Aytar P., Gedikli S., Şam M., Ünal A., Çabuk A., Kollankaya N., Yürüm A. // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. № 1. P. 71–76.
44. Olson G.J. // *Fuel Process. Technol.* 1994. V. 40. № 2–3. P. 103–114.
45. Beyer M., Ebner H.G., Klein J. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1986. V. 24. № 4. P. 342–346.
46. Uhl W., Höne H.J., Beyer M., Klein J. // *Biotechnol. Bioeng.* 1989. V. 34. № 11. P. 1341–1356.

## Microorganisms in the Desulphurization of Coal (Review)

V. I. Kotelnikov<sup>a</sup>, Ch. A. Saryglar<sup>a</sup>, and R. B. Chysyma<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Tuva Institute for Exploration of Natural Resources of the Siberian Branch of the RAS, Kyzyl, 667007 Russia

\*e-mail: chysyma@mail.ru

Information on the use of microorganisms and mixed consortia in the biological desulfurization of coal is summarized. Ecological problems are shown when burning high-sulfur coals, the prospects of environmentally friendly and resource-saving biotechnological approaches to desulfurization of coal are considered. The analysis of available literature indicates the enormous role of microorganisms of various taxonomic groups in the removal of inorganic and organic sulfur in coals. The dominant role of mesophilic and moderately thermophilic acidophilic chemolithotrophic bacteria (ACB) of the genus *Acidithiobacillus* – *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *A. caldus*, as well as some heterotrophic bacteria *Bacillus subtilis* and *Paenibacillus polymyxa* in the removal of inorganic sulfur. Mixed cultures and associations of mesophilic and thermophilic bacteria isolated from coal mines or from the surface structure of coal are considered as one of the effective tools in the biosulfurization of pyrite sulfur. The possibilities of microbial desulfurization of organic coal sulfur using heterotrophic microorganisms of the genera *Pseudomonas*, *Sulfolobus*, *Rhodococcus*, fungi *Agrocybe aegerita*, *Alternaria sp* and bacterial-fungal consortia *Sulfolobus solfataricus* and *Phanerochaeta chrysosporium* ME446, a laccase enzyme of basidiomycetes *Trametes versicolor* ATCC 20080.

**Keywords:** coal, sulfur, desulfurization, mesophilic and thermophilic ACB, heterotrophic microorganisms, bacteria, fungi, dibenzothiophene