



硫酸盐还原菌 *Desulfotomaculum reducens* ZTS1 厌氧降解昭通褐煤

刘薇¹, 李啸宇¹, 何环^{1*}, 陈子豪¹, 陈凡¹, 王江泽², 刘健², 陈林勇², 黄再兴¹

¹ 中国矿业大学化工学院, 煤炭加工与清洁利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116

² 煤与煤层气共采国家重点实验室, 山西 晋城 048000

摘要:【目的】以云南昭通褐煤为研究对象, 从矿井水富集产物中分离得到 SRB 菌株 *Desulfotomaculum reducens* ZTS1 厌氧降解褐煤, 分析研究 SRB 菌株处理褐煤前后的物化性质变化。【方法】采用工业和元素分析、XRD、FT-IR、SEM 和低温液氮吸附法比较研究 SRB 厌氧降解褐煤前后矿物组成、有机官能团、表面形貌和孔隙结构变化。【结果】*D. reducens* ZTS1 厌氧降解褐煤后灰分和挥发分略有降低, 碳、氮和硫元素的含量降低, 氧的含量增加, 煤中硫代硫酸钠消失, FT-IR 结果表明褐煤长链烃上的甲基和亚甲基团增多, 游离羟基减少。煤表面粗糙度增加, 小孔径的孔隙增多, 孔径比表面积增大。【结论】*D. reducens* ZTS1 可以厌氧降解昭通褐煤, 厌氧降解后煤的物化性质发生变化。

关键词: 生物煤层气, 硫酸盐还原菌, 褐煤, 厌氧降解, 孔隙

产甲烷菌等微生物在厌氧条件下降解煤中有机质形成甲烷的过程称为煤的生物成气, 该过程常出现在未成熟的煤层中^[1-2]。褐煤含有较多有机质, 而且只经历过弱煤化作用, 煤结构中官能团/侧链与小分子物质较多, 这使得它较易被微生物利用转化成生物气。因此, 有关褐煤的生物产气成为当前煤生物产气领域的研究热点^[3-4]。我国已探明的褐煤储量约为 1311.42 亿 t, 约占煤炭保有

储量的 13%, 主要分布在华北和西南, 其中西南地区的云南省储量亿吨以上的褐煤田有 12 个, 总储量约占褐煤总量 1/8, 且前期有研究人员报道云南昭通褐煤具有较好的生物产气潜力^[5-6]。随着碳达峰和碳中和的临近, 煤炭资源的清洁高效利用势在必行, 因此褐煤资源的利用也越来越受到研究人员的重视, 对该地区的褐煤展开生物产气研究也可为其清洁利用提供一条备选途径。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2017XKQY037); 山西省晋煤集团煤与煤层气共采国家重点实验室开放基金(2018KF12)

*通信作者。Tel: +86-516-83591059; E-mail: hehuan6819@cumt.edu.cn

收稿日期: 2021-04-26; 修回日期: 2021-05-18; 网络出版日期: 2021-05-19

SRB 是一类以有机/无机化合物为电子供体, 还原硫酸盐产生硫化物的微生物功能群总称, 已有研究表明 SRB 在土壤、沉积物、油藏、废水处理等环境有机质的厌氧降解过程中扮演重要角色^[7-8], 且在生物煤层气环境中也有分布。Beckmann 等^[9]发现 *Desulfovibrio* spp. 和 *Desulfobacteraceae* 是原位增采煤层气井中两种主要的 SRB 细菌, 而 *Archaeoglobus* sp. 是主要的 SRB 古菌。Li 等^[10]发现沁水盆地柿庄南煤矿煤层气井排采水中 SRB 主要为 *Desulfarculales*、*Desulfovibrionales* 和 *Desulfuromonadales*, 并且在不同高度的水头样品中 SRB 与产甲烷菌种群呈相反的分布规律。He 等^[11]在褐煤生物模拟产气体系中也发现 *Desulfovibrio* 和 *Desulfotomaculum* 丰度较高, 且在褐煤表面和溶液中产气不同阶段, SRB 分布存在差异。

煤的生物产气过程中有机质的厌氧降解是甲烷形成的重要环节^[4], 研究表明 SRB 在煤中有机质的厌氧降解中扮演重要角色。Beckmann 等^[9]发现在高硫酸盐和低养分的地层水中, 土著微生物群落可能与碳氢化合物氧化和硫酸盐还原有关, 且 SRB 等微生物被认为是 BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)和多环芳烃(PAH)降解的关键微生物。葛晓光等^[12]从煤层水中分离出 SRB 菌 *Desulfovibrio* sp. 可利用苯甲酸酯、甲酸酯、醋酸、2,6-二叔丁基对甲酚和 2-己基-1-癸醇等。An 和 Picardal 等^[13]从美国印第安纳州的煤层水中分离出了一种 SRB 菌 *Desulfocarbo indianensis*, 该菌株能以氢为电子供体自养生长或以苯甲酸、甲酸、乙酸、丙酮酸、丁酸、富马酸、琥珀酸和棕榈酸酯异养生长。煤经微生物厌氧降解产气后其物化性质会发生变化。郭红玉等^[14]研究表明生物产气后煤表面和煤

内部的结构包括其裂隙、孔隙等均发生变化。张攀攀等^[15]研究厌氧代谢产物对煤纳米孔隙发育的影响, 发现经过厌氧降解后煤孔隙表面粗糙程度、孔隙结构复杂程度均出现增加, 但是其孔隙发育却降低。Zhang 等^[16]报道煤经生物转化后, 煤炭孔表面积和孔体积随着平均孔径的增大而减小, 而微孔表面积随着孔体积的减小而增大。Pandey 等^[17]研究表明煤层注入微生物产气后, 其渗透性和储层对气体的吸附特性都发生改变。

综上所述, SRB 在煤炭的生物产气体系中普遍存在, 且在煤的厌氧降解中发挥重要作用。煤经生物产气后其物化性质会发生变化, 但有关 SRB 厌氧降解褐煤前后煤的物化性质变化的研究较少。因此, 本研究以云南昭通褐煤为研究底物, 利用实验室分离鉴定的 SRB 菌株厌氧降解褐煤, 采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometry, FT-IR)和扫描式电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)等方法分析 SRB 菌株处理煤前后的物化性质变化, 通过这些研究为阐明 SRB 在褐煤的生物产气机理提供实验依据, 也为后期该地区褐煤的生物产气积累经验。

1 材料和方法

1.1 SRB 菌种和煤样

采用的 SRB 菌株 *Desulfotomaculum reducens* ZTS1 为实验前期分离保存。SRB 菌株培养基如下: KH_2PO_4 (0.5 g/L), NH_4Cl (1 g/L), 乳酸钠(60%, 5 mL), CaCl_2 (0.076 g/L), Na_2SO_4 (0.5 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 g/L), 半胱氨酸盐酸盐(0.5 g/L), 刃天青(0.1%, 1 mL)。菌株活化后, 按 10% 接种量接种到灭菌培养基中, 在 35 °C 下恒温培养 7 d

至对数生长期后, 10000 r/min 高速离心 10 min, 收集细胞样品, 将无菌水重悬细胞后用振荡器混匀成 SRB 菌液备用, 保证悬浮液中细胞初始浓度为 10^7 个/mL。研究所用的褐煤采自云南昭通, 新鲜褐煤样品 70 °C 烘干后破碎, 用标准筛分别筛选出粒度为小于 0.045 mm、0.045–0.074 mm 和 0.25–0.5 mm 褐煤样品备用。

1.2 SRB 菌株对褐煤的厌氧降解实验

为了避免培养基中有机碳源干扰 SRB 菌利用煤中有机质, 将 150 mL 去除乳酸钠的新鲜培养基装入 250 mL 厌氧培养瓶内, 每瓶加入粒度 0.25–0.5 mm 的煤样 15 g 后高压蒸汽灭菌, 静置到室温。通高纯氮(99.999%)进行除氧后, 于厌氧手套箱中接种 15 mL 制备好的 SRB 菌悬液, 放入 35 °C 的恒温摇床中培养 15 d, 每瓶设置 3 组平行。厌氧降解试验完成后, 真空过滤培养液(定量滤纸, 孔径 80–120 μ m), 从滤纸上取出褐煤, 去离子水冲洗 5 遍后 70 °C 烘干备用。

1.3 SRB 厌氧降解褐煤前后物化性质分析

(1) 煤样的工业分析、元素分析和 XRD 物相组成分析

煤样制备后, 送往徐州地质矿产设计研究院对褐煤原煤和残煤样品进行工业和元素分析, 同时采用 XRD (德国 Bruker, D8 ADVANCE) 分析 SRB 降解前后褐煤矿物的物相组成变化, 并使用 MDI Jade 5.0 对衍射谱结果进行解谱分析。

(2) FT-IR 分析样品有机官能团组成

取制备好的原煤和处理后残煤按照 1:100 的比例与 KBr 充分混合, 磨细、混匀、装模, 将样品粉末置于压片机上压制成 0.1–1.0 mm 厚的透明薄片并置于准备好的样品架上, 采用 FT-IR 光谱仪(德国 Bruker, VERTEX 80V)分析煤样中有机官能

团变化^[18]。对 3750–3000 cm^{-1} 、3000–2800 cm^{-1} 和 1800–1000 cm^{-1} 三个波段采用 PeakFit 软件进行峰拟合和分析。

(3) SEM 观察矿物表面形貌

褐煤原煤样品用无菌水冲洗烘干后直接用离子溅射仪(中国, ETD-2000C)喷金, 采用 SEM(德国, ZEISS EVOMA15)观察其表面形貌, SRB 厌氧降解后的残煤先使用 2.5% (V/W) 戊二醛在 pH 7.2 的 0.1 mol/L 磷酸钾缓冲液固定 2.5 h, 然后对样品进行乙醇逐级脱水, 并在空气干燥 24 至 48 h 后, 喷金观察煤厌氧降解后的形貌特征。

(4) 低温液氮吸附法分析煤的孔隙结构

取粒度为 0.25–0.5 mm 的褐煤原煤和处理后残煤样品各 2 g, 置于 105 °C 恒温烘箱中干燥 2 h。具体操作过程参照国标(GB/T 21650.2-2008), 液氮吸附实验前选用真空加热抽气方法除净样品中吸附的杂质分子, 用液氮(77 K)作为吸附介质, 在 0.01–0.995 的相对压力下采用低温液氮吸附仪(美国 Micromeritics, TriStar II 3020)进行吸附实验, 分析煤的孔隙结构。

2 结果和讨论

2.1 褐煤的工业分析、元素分析和物相组成变化

原煤和残煤的工业分析和元素分析结果如表 1 所示, 经 SRB 厌氧降解后煤中灰分和挥发分略有下降, 碳、氢、氮和硫元素含量均下降, 其中硫含量下降 0.74% (脱除率达到 46.8%), 而氧元素含量稍微上升。我国煤矿硫化氢主要成因类型有微生物硫酸盐还原作用(bacterial sulfate reduction, BSR)、热化学硫酸盐还原(thermal sulfate reduction, TSR)、含硫化合物的热裂解(thermal

表 1. 原煤和残煤的工业分析和元素分析

Table 1. Proximate and ultimate analysis of raw coal and residual coal

| Coal | Proximate analysis (ad*/%) | | | | Ultimate analysis (daf*/%) | | | | |
|----------|----------------------------|-------|-----------|--------------|----------------------------|-------|------|------|------|
| | Moisture | Ash | Volatiles | Fixed carbon | C | O | H | N | S |
| Raw | 3.92 | 28.27 | 52.93 | 33.76 | 67.15 | 24.29 | 5.27 | 1.09 | 1.58 |
| Residual | 3.87 | 27.23 | 51.86 | 33.43 | 63.13 | 25.21 | 5.02 | 0.92 | 0.84 |

* ad is short for air dried basis, and daf is short for dry ash free basis.

decomposition of sulfide, TDS)和岩浆活动(火山喷发)^[19],BSR 是 SRB 在无氧条件下还原硫酸盐、氧化有机质获取能量并生成硫化氢的过程。SRB 厌氧降解实验中,培养基中去除了外部碳源,微生物只能利用煤中有机质进行生长代谢,因此残煤中挥发分及碳、氢和氮元素的下降与煤中有机质的利用相关,而硫元素的下降可能与硫被微生物利用产生硫化氢释放出来有关。

原煤和残煤的 XRD 分析结果如图 1 所示,原煤中的主要矿物为石英和磷铝矿,另有少量的硫代硫酸钠和地开石,经 SRB 厌氧降解后,原煤硫代硫酸钠对应的衍射峰消失。根据 SRB 的代谢特点,推测煤中硫代硫酸钠可能被 SRB 消耗。郭红玉等^[14]对不同煤样进行生物甲烷模拟实验可知,

微生物可以使煤的大分子结构排列发生改变,即 SRB 可以利用煤中有机质作为碳源合成生物甲烷,加剧煤的大分子结构无定向排列程度,从而改变褐煤的表面,增加褐煤表面的粗糙度甚至产生孔隙。

2.2 SRB 厌氧处理褐煤前后的 FT-IR 分析

褐煤厌氧降解前后 FT-IR 光谱图的变化如图 2 所示,FT-IR 对应的 3 个吸收谱带 3750–3000 cm^{-1} 、3000–2800 cm^{-1} 和 1800–1000 cm^{-1} 分别是羟基、脂肪结构和含氧官能团^[20]。经过比较可以发现两组谱图在出峰位置和强度上有一定变化,对 3750–3000 cm^{-1} 、3000–2800 cm^{-1} 和 1800–1000 cm^{-1} 这 3 个波段进行了 Peakfit 分峰拟合和分析,结果如图 3 所示。

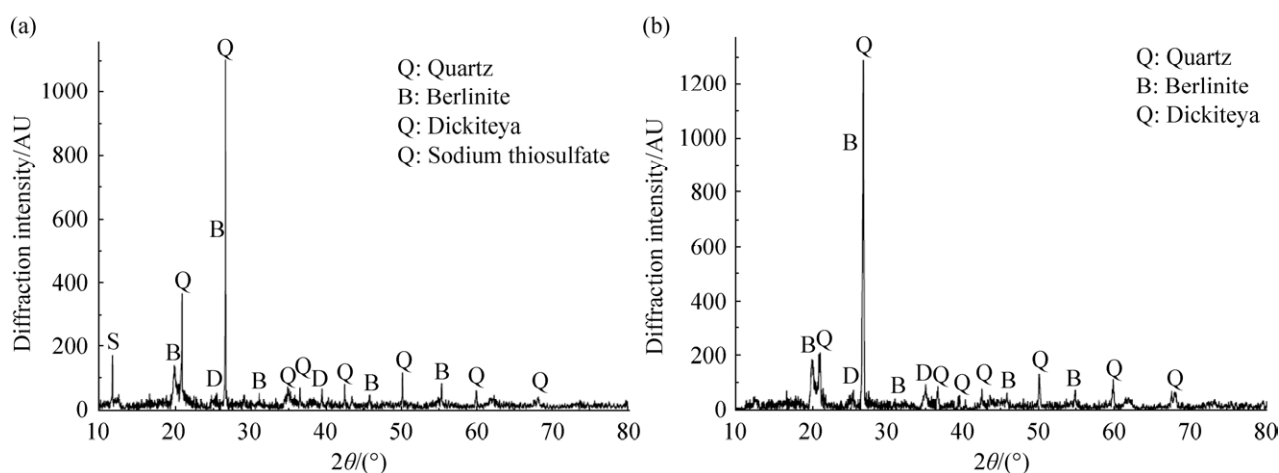


图 1. 原煤(A)和残煤(B)的 XRD 分析

Figure 1. X-ray diffraction of raw (A) and residual (B) coal.

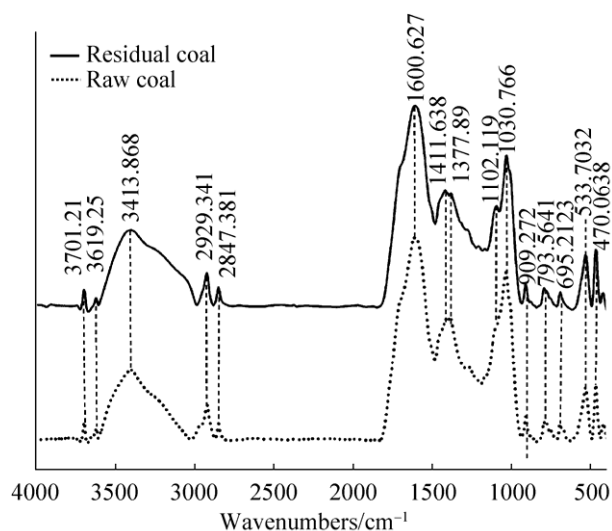


图 2. 原煤和残煤的 FT-IR 谱图

Figure 2. FT-IR spectra of raw coal and residual coal.

观察 SRB 处理前后褐煤在 $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 波段分峰拟合图 3-A₁ 和 3-B₁, 可知 1377 cm^{-1} 、 1458 cm^{-1} 和 $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 附近的分峰曲线波段存在差别。比较 SRB 处理前后褐煤在 $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ 波段分峰拟合谱图 3-A₂ 和 3-B₂, 得知 SRB 处理后的褐煤于 2850 cm^{-1} 和 2950 cm^{-1} 波长附近的吸收峰明显大于原煤。根据 SRB 处理前后的褐煤在 $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 波段的分峰拟合结果图 3-A₃ 和 3-B₃, 发现残煤在这一波段内形成的吸收峰均增强, 而 3600 cm^{-1} 附近的吸收峰有所减弱。由吸收峰的变化可知, 经 SRB 作用后褐煤的官能团发生了变化, 主要体现为长链烃上的甲基和亚甲基等部分官能团增多($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$)、游离羟基减少而其他形态羟基增多($3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$)。另外, -C-O- 键的吸收峰峰强变化较小, 但是对应官能团结构如酚、醚、羧、醇和酯均有变化, 因此推断经 SRB 厌氧降解后, 煤中以 -C-O- 存在的官能团发生转换($1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$)。进一步比较降解前后褐煤的红外光谱图, 推测褐煤内闭环结构等化学键出现断

裂, 进而开环形成长链烃, 致使长链烃上的甲基和亚甲基增多和特定位置 C 原子的手性结构的改变^[21]。其中, -C=O- 键和 -C-O- 键的改变是由某些特定位置的连接键断裂造成, 进而改变 FT-IR 中各波段的分峰。Sun 等^[22]发现酸可以造成褐煤内的多环结构断裂成单环结构, 或者一些闭环结构转变成甲基或亚甲基。因此, 推测 SRB 对褐煤的厌氧降解同样会使局部环境酸化, 因此会破坏煤的环状结构。

2.3 褐煤表面形貌和孔隙结构的改变

图 4 为褐煤经 SRB 降解后表面的 SEM 照片, 其中原煤(图 4-A)相对平整光滑, 经 SRB 处理 7 d (图 4-B)和 15 d (图 4-C), 褐煤表面粗糙程度增加, 且出现了微孔隙和裂隙。其不仅有利于微生物在褐煤表面吸附, 且益于褐煤的生物成气^[23], 由此推测褐煤的结构变化与微生物对褐煤的厌氧降解有关^[24]。

2.4 褐煤孔隙结构变化

煤层气主要吸附在煤的孔隙中, 煤孔隙结构的划分多种多样。本研究对煤孔隙类型的划分参考国际纯粹和应用化学联合会(IUAPC)对孔隙的分类, 微孔直径小于 2 nm , 介孔直径 $2\text{--}50\text{ nm}$, 宏孔直径大于 50 nm ^[25]。

观察表 2 中 SRB 厌氧降解前后煤的孔隙结构变化, 发现褐煤孔比表面积和比孔容经 SRB 作用后明显变大, 且吸附及解吸过程中的褐煤比孔容增至 2 倍左右。经 SRB 处理后, 褐煤在解吸过程中的比表面积从 $0.4530\text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $1.1790\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径由 12.884 nm 减至 8.511 nm , 推断 SRB 作用后褐煤的孔隙变多, 孔隙结构更复杂, 且新增孔隙以小孔径为主。

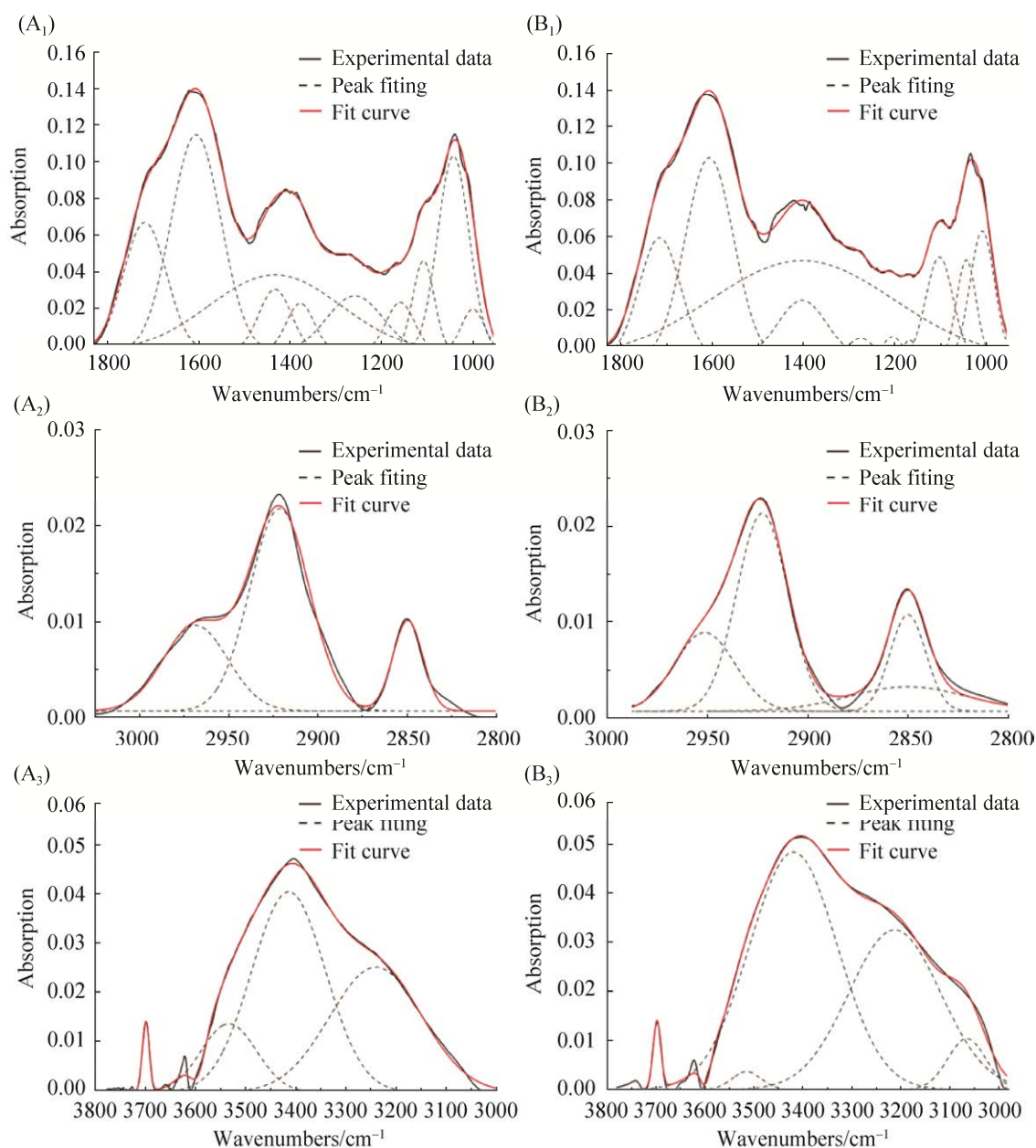


图 3. 原煤(A)和残煤(B)的谱峰拟合结果

Figure 3. Spectral peak fitting results of raw coal (A) and residual coal (B).

按照 IUPAC 的分类, 图 5 中原煤的 N_2 吸附-脱附等温线 a_1 与 SRB 处理褐煤后的 N_2 吸附-脱附等温线 b_1 均形成 H_1 型滞后环, 可得知此煤样由近似均匀球体的团块组成, 且具有以圆筒孔为主的孔径分布^[26]. 由原煤氮气脱附-吸附等温线 a_1 的滞后环比

处理后的 b_1 小得多, 可知 SRB 作用褐煤后孔隙结构变得更加复杂, 且结构复杂更利于吸附时发生毛细孔凝聚. 结合比孔容和孔比表面积结果, SRB 作用后的煤样平均孔径减小, 而比表面积和孔隙容积增大, 证实 SRB 具有增加褐煤中的微孔孔隙的作用.

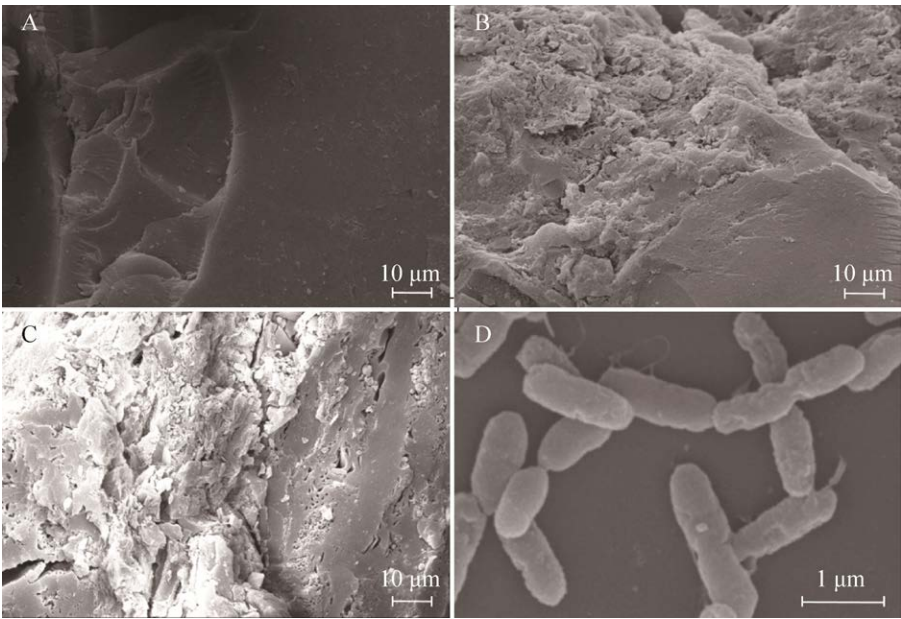


图 4. SRB 处理前后褐煤的 SEM 照片

Figure 4. SEM of the coal sample treated before and after with SRB. A: raw coal; B: SRB treatment for 7 days; C: SRB treatment for 15 days; D: SEM of the ZTS1 under 20000 times.

表 2. 原煤和残煤的比孔容和孔比表面积

| Table 2. Specific pore volume and specific pore surface area of raw and residual coal | | | |
|---|--|--------------------------|--------------------------|
| Element | Name | Raw coal | Residual coal |
| Pore surface area | Adsorption specific surface area (m ² /g) | 0.295 m ² /g | 0.694 m ² /g |
| | Desorption specific surface area (m ² /g) | 0.453 m ² /g | 1.179 m ² /g |
| Specific pore volume | Adsorption pore volume (cm ³ /g) | 0.002 cm ³ /g | 0.004 cm ³ /g |
| | Desorption pore volume (cm ³ /g) | 0.002 cm ³ /g | 0.005 cm ³ /g |
| Bore diameter | Adsorption average pore size (nm) | 18.995 nm | 13.725 nm |
| | Average desorption aperture (nm) | 12.884 nm | 8.511 nm |

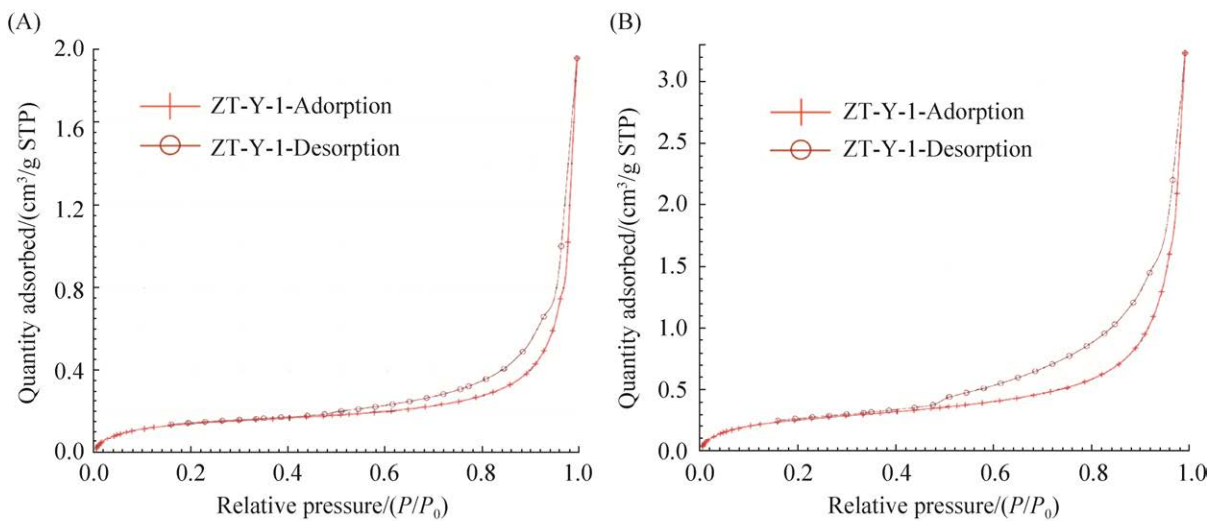


图 5. N₂ 吸附-脱附等温线

Figure 5. N₂ adsorption – desorption isotherms. A: raw coal; B: residual coal.

图 6-A₂ 与图 6-B₂ 中, 经 SRB 处理后褐煤的孔容积比图 6-A₁ 和图 6-B₁ 中原煤的孔容积大若干倍, 表明褐煤的孔隙度受 SRB 的作用影响, 并可致使孔隙率增大, 煤孔隙易于形成更复杂的结构。其中, 0–2 nm 粒径下脱附曲线中的最大粒径则从 $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{nm})$ 增至 $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{nm})$, 吸附曲线中的平均孔径由 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{nm})$ 增至 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{nm})$, 即孔体积增加 10 倍左右, 证明褐煤的微孔数量在 SRB 作用后大大提高。此外, 根据 IUAPC 对孔隙

的分类, 直径小于 2 nm 微孔的变化大于介孔, 微孔孔隙的影响显著大于宏孔, 说明 SRB 对褐煤的孔隙变化影响以微孔孔隙为主。

结合图 4-d 中 ZTS1 的 SEM 结果与图 6 中原煤的孔容孔径, ZTS1 直径为 0.3–0.4 μm , 而原煤中 2 nm 以内孔隙结构增加最多, 可以推断出 SRB 不是直接通过菌体作用于褐煤, 而是利用菌体的分泌物或者鞭毛上的特殊结构作用于褐煤的特殊位点形成新的孔隙结构或者使原孔隙结构扩大^[27]。

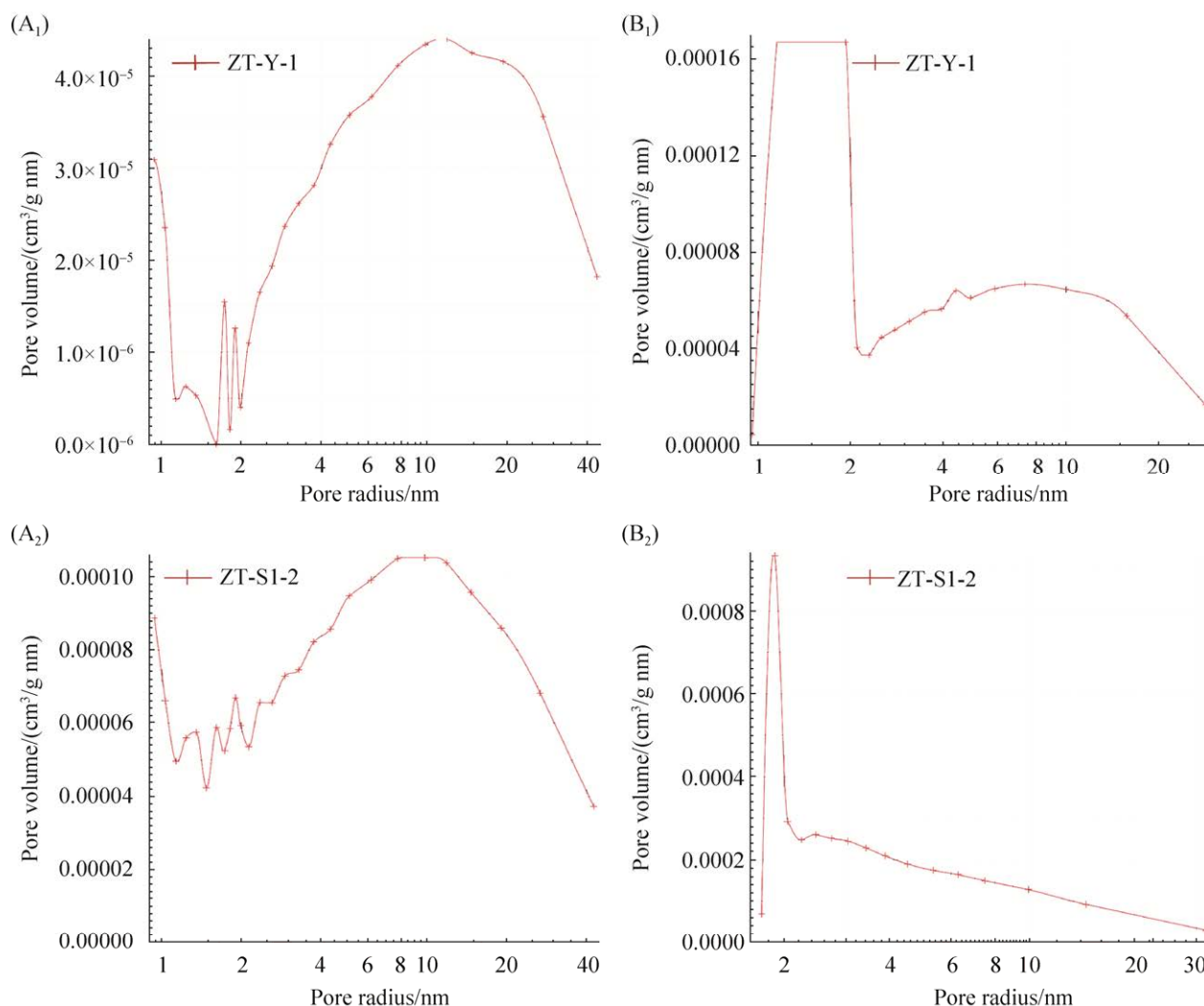


图 6. 原煤(A)和残煤(B)孔容孔径分析图

Figure 6. Pore volume and aperture analysis diagram of raw coal (A) and residual coal (B).

由图 6-a₁ 与图 6-a₂ 均存在最大值可知, 褐煤的孔隙结构不能被 SRB 无限改变。因褐煤孔隙变化以微孔为主, 介孔及宏孔孔隙变化不大, 可进一步推断在褐煤原结构的基础框架内, SRB 会对褐煤进行作用, 而超过某一范围, 其将不会对褐煤内部结构进行作用。因此, 褐煤中新增孔隙以小孔径孔隙为主, 孔径越大的孔隙结构反而变化越小^[21]。

3 结论

本文采用云南昭通褐煤作为对象, 利用前期分离得到 SRB-ZTS1 厌氧降解褐煤, 观察褐煤厌氧降解前后的物化性质的变化, 得到结论如下。

(1) 褐煤经 SRB 厌氧降解后煤中灰分和挥发分略有下降, 碳、氢、氮和硫元素含量均下降, 尤其是硫的脱除率达到 46.8%, 而氧元素含量稍微上升, 煤中硫代硫酸钠在 SRB 降解后基本消失。FT-IR 结果显示长链烃上的甲基和亚甲基团增多, 游离的羟基明显减少, 包含-C-O-键的羧、酚、醚、醇和酯等有机物的存在形态在 SRB 的作用下发生互换。

(2) 褐煤经处理前后扫描电镜结果可知, 褐煤表面粗糙度增加, 孔隙增多, 孔径比表面积增大, 且以小孔径孔隙为主, 证明了 SRB 主要是通过小孔径孔隙对褐煤造成影响。

参考文献

- [1] Park SY, Liang YN. Biogenic methane production from coal: a review on recent research and development on microbially enhanced coalbed methane (MECBM). *Fuel*, 2016, 166: 258–267.
- [2] Su XB, Xia DP, Zhao WZ, Fu HJ, Guo HG, He H, Bao Y, Li D, Wei GQ. Research advances of coalbed gas bioengineering. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(6): 1–30. (in Chinese)
- [3] Zhao H, He H, Wang JZ, Tan KL, Zhao N, Ren HX. Variation of microbial community before and after biogas production with Shengli lignite in Inner Mongolia. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(4): 1224–1231. (in Chinese)
- [4] Strapoć D, Mastalerz M, Dawson K, Macalady J, Callaghan AV, Wawrik B, Turich C, Ashby M. Biogeochemistry of microbial coal-bed methane. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2011, 39(1): 617–656.
- [5] Han F, Zhang YG, Meng AH, Li QH. FTIR analysis of Yunnan Lignite. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(11): 2293–2299. (in Chinese)
- [6] Wang AK, Qin Y, Lin YC, Lan FJ, Yang S. Enrichment and cultivation of natural methanogen and simulation of biogenetic gas generation from brown coal samples. *Geological Journal of China Universities*, 2010, 16(1): 80–85. (in Chinese)
- [7] Li W, Wang LY, Duan RY, Liu JF, Gu JD, Mu BZ. Microbial community characteristics of petroleum reservoir production water amended with n-alkanes and incubated under nitrate-, sulfate-reducing and methanogenic conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2012, 69: 87–96.
- [8] Dong LL, Cao GL, Guo XZ, Liu TS, Wu JW, Ren NQ. Efficient biogas production from cattle manure in a plug flow reactor: a large scale long term study. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 450–455.
- [9] Beckmann S, Luk AWS, Gutierrez-Zamora ML, Chong NHH, Thomas T, Lee M, Manfield M. Long-term succession in a coal seam microbiome during in situ biostimulation of coalbed-methane generation. *The ISME Journal*, 2019, 13(3): 632–650.
- [10] Li Y, Tang SH, Zhang SH, Xi ZD, Wang PF. Biogeochemistry and water-rock interactions of coalbed

- methane Co-produced water in the Shizhuangnan block of the southern Qinshui basin, China. *Water*, 2019, 12(1): 130.
- [11] He H, Zhan D, Chen F, Huang ZX, Huang HZ, Wang AK, Huang GH, Muhammad IA, Tao XX. Microbial community succession between coal matrix and culture solution in a simulated methanogenic system with lignite. *Fuel*, 2020, 264: 116905.
- [12] Ge XG, Cheng JM, Yang L, Ye YK, Chen LW. An experimental study of *Desulfovibrio* sp. anaerobic degradation of & gt; C12 organic compounds of Huainan coal. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(1): 328–334. (in Chinese)
葛晓光, 程健明, 杨柳, 叶永康, 陈陆望. *Desulfovibrio* sp. 厌氧代谢淮南煤中>C12 有机组分的实验研究. 地学前缘, 2015, 22(1): 328–334.
- [13] An TT, Picardal FW. *Desulfocarboidianensis* gen. nov., sp. nov., a benzoate-oxidizing, sulfate-reducing bacterium isolated from water extracted from a coal bed. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2014, 64(Pt_8): 2907–2914.
- [14] Guo HY, Luo Y, Ma JQ, Xia DP, Ji CJ, Su XB. Analysis of mechanism and permeability enhancing effect via microbial treatment on different-rank coals. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(9): 1886–1891. (in Chinese)
郭红玉, 罗源, 马俊强, 夏大平, 季长江, 苏现波. 不同煤阶煤的微生物增透效果和机理分析. 煤炭学报, 2014, 39(9): 1886–1891.
- [15] Zhang PP, Guo HG, Duan KX, Chen C, Liang WG. Effects of microbial anaerobic metabolites on nanoporosity of anthracite. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(11): 3841–3852. (in Chinese)
张攀攀, 郭红光, 段凯鑫, 陈超, 梁卫国. 无烟煤厌氧代谢产物对其纳米孔隙的影响. 煤炭学报, 2020, 45(11): 3841–3852.
- [16] Zhang R, Liu SM, Bahadur J, Elsworth D, Wang Y, Hu GL, Liang YN. Changes in pore structure of coal caused by coal-to-gas bioconversion. *Scientific Reports*, 2017, 7: 3840.
- [17] Pandey R, Harpalani S, Feng RM, Zhang J, Liang YN. Changes in gas storage and transport properties of coal as a result of enhanced microbial methane generation. *Fuel*, 2016, 179: 114–123.
- [18] Xia DP, Su XB, Wu Y, Chen X, Wang SS. Effect of experiment of different pretreatment methods and simulating biogenic methane production on coal structure. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(1): 129–133. (in Chinese)
夏大平, 苏现波, 吴昱, 陈鑫, 王三帅. 不同预处理方式和模拟产气实验对煤结构的影响. 煤炭学报, 2013, 38(1): 129–133.
- [19] Liu MJ, Li GQ, HANI M, Liu YW, Deng QG, Zhao FJ. Genesis modes discussion of H₂S gas in coal mines. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(6): 978–983. (in Chinese)
刘明举, 李国旗, HANI Mitri, 刘彦伟, 邓奇根, 赵发军. 煤矿硫化氢气体成因类型探讨. 煤炭学报, 2011, 36(6): 978–983.
- [20] Yang SJ, Pang QH, Xu TX, He ZJ, Song TF, Zhang JH. FTIR and Raman spectroscopy characterization of coking coals with diverse coalification. *Coke and Chemistry*, 2019, 62(6): 211–219.
- [21] 陈凡. 硫酸盐还原菌的分离及其对褐煤的作用研究. 中国矿业大学博士学位论文, 2020.
- [22] Sun M, Wang Q, He C, Gao JW, Wang RC, Zhang YJ, Xu L, Yao QX, Ma XX. Pyrolysis characteristics of Shendong coal by CH₃OH-THF swelling coupled with *in situ* loading of metal ions. *Fuel*, 2019, 253: 409–419.
- [23] Xia DP, Zhang HW, Su XB, Deng Z, Wang Q. Adsorption and heat characteristics of coal-microorganisms during the cogeneration of H₂ and CH₄ following pretreatment with white rot fungi. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 255: 120242.
- [24] Plugge CM, Zhang WW, Scholten JCM, Stams AJM. Metabolic flexibility of sulfate-reducing bacteria. *Frontiers in Microbiology*, 2011, 2: 81.
- [25] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JM, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW, Unger KK. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2013, 66(8): 1740–1758.
- [26] Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 2013, 57(4): 2201–2218.
- [27] Xiao D, Wang EY, Peng SP, Wu JY. Responses of coal anaerobic fermentation fractures development. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(5): 1207–1212. (in Chinese)
肖栋, 王恩元, 彭苏萍, 吴俊勇. 煤体微生物厌氧发酵对裂隙发育的响应规律. 煤炭学报, 2017, 42(5): 1207–1212.

Anaerobic degradation of Zhaotong lignite by sulfate reducing bacterium *Desulfotomaculum reducens* ZTS1

Wei Liu¹, Xiaoyu Li¹, Huan He^{1*}, Zihao Chen¹, Fan Chen¹, Jiangze Wang², Jian Liu², Linyong Chen², Zaixing Huang¹

¹ Key Laboratory of Coal Processing and Clean Utilization of Ministry of Education, School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, China

² State Key Laboratory of Coal and Coal-bed Methane Simultaneous Extraction, Jincheng 048000, Shanxi Province, China

Abstract: [Objective] A SRB strain *Desulfotomaculum reducens* ZTS1 isolated from enrichment from coal mine water was used to anaerobically degrade Yunnan Zhaotong lignite, and the physicochemical properties of which before and after degradation with SRB strain were analyzed. [Methods] Mineral components, organic functional groups, surface morphology, pore structure changes of lignite minerals before and after anaerobic degradation with SRB were studied by proximate and ultimate analysis, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrometry, Scanning electron microscopy and low temperature liquid nitrogen adsorption method. [Results] After anaerobic degradation by *D. reducens* ZTS1, the ash and volatiles of lignite decreased slightly, the contents of carbon, nitrogen and sulfur decreased, while the content of oxygen increased. The sodium thiosulfate disappeared in the residual coal. FT-IR results showed that the methyl and methylene groups on the long chain hydrocarbon of lignite increased, while the free hydroxyl group decreased. With the increase of coal surface roughness, the pore size of small pore and the specific surface area of pore size Increases. [Conclusion] *D. reducens* ZTS1 can anaerobically degrade Zhaotong lignite, and change the physicochemical properties of the coal.

Keywords: biogenic coal bed methane, sulfate reducing bacteria, lignite, anaerobic degradation, pores

(本文责编: 张晓丽)

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2017XKQY037); and by the State Key Laboratory of Coal and Coalbed Methane Co-extraction of Shanxi Jinmei Group (2018KF12)

*Corresponding author. Tel: +86-516-83591059; E-mail: hehuan6819@cumt.edu.cn

Received: 26 April 2021; Revised: 18 May 2021; Published online: 19 May 2021



何环, 博士, 中国矿业大学生物工程系副教授, 硕士生导师。2009年毕业于中南大学获微生物学博士学位。研究方向: 煤炭清洁利用、矿区生态修复, 在煤炭生物液化和气化、煤矿瓦斯的微生物降解、煤炭生物脱硫、煤矿区重金属污染治理方面取得系列研究成果。先后主持了国家自然科学基金, 江苏省自然科学基金等研究课题, 已在 *Fuel*、*Fuel Processing Technology*、*Energy & Fuel*、*Bioresource* 等期刊上发表论文 40 余篇。