



大柳塔长焰煤中灰分和无机矿物对生物产气的影响

张倩¹, 何环^{1*}, 刘冬雪¹, 孙强², 黄华洲³, 占迪¹, 黄再兴¹, 陶秀祥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 西安科技大学地质与环境学院, 陕西 西安 710054

³ 中国矿业大学资源与地球科学学院, 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116

摘要:【目的】以不同密度等级大柳塔长焰煤作为产气底物, 前期驯化培养厌氧菌群进行生物模拟产气实验, 研究不同密度等级煤中的灰分和无机矿物对生物产气的影响。【方法】利用小浮沉将大柳塔长焰煤分成不同密度等级的煤样, 采用工业分析、XRD、XRF 分析小浮沉处理得到煤样的理化性质, 利用这些煤样进行生物产气模拟实验, 以甲烷产量作为评价指标, 分析不同密度等级煤样中灰分对产气的影响。最后, 通过添加几种标准矿物方式比较了煤中无机矿物对生物产气的可能影响。【结果】不同密度等级煤样中灰分对产气量存在一般显著影响($P=0.035$), 且灰分与甲烷含量呈负相关关系, 其灰分中的无机矿物如高岭土、菱铁矿、氧化亚铁镁等的积累对产气有抑制作用。不同矿物配比产气实验证实低含量的粘土矿物促进甲烷的生成, 高含量的粘土矿物抑制产气。【结论】不同密度等级煤中的灰分对生物产气存在一般显著的影响, 高灰分煤的产气量低, 而低灰分煤的产气量高。

关键词: 生物煤层气, 低阶煤, 灰分, 无机矿物, 甲烷

煤层气的主要成分是甲烷, 是一种重要的非常规能源, 也是国家大力提倡开发利用的清洁能源, 根据成因可分为生物成因气和热成因气^[1-2]。生物成因气是由煤层中细菌和古菌代谢煤或煤层物质共同作用产生, 通常储存在未成熟的低阶煤中, 大量地质调查资料表明生物成因气是煤层

气的重要来源^[3-4]。煤的生物成气过程复杂, 会受到很多因素影响。有研究表明低阶煤比高阶煤更容易产生甲烷^[5-6], 而 Fallgren 等^[7]发现中高阶煤也可产生甲烷。微生物所处的环境如适宜的温度、pH、氧化还原电位等对提高产气有积极作用^[8], 而营养物质的补充会延长甲烷产气周期^[9]。目前产

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: 2020-02-24; 修回日期: 2020-04-17; 网络出版日期: 2020-04-27

甲烷微生物所需要营养物质除了碳源、氮源和维生素以外, 还包括一些基本矿物质元素, 如钾、钠、钙、镁等^[10]。苏现波等^[11]研究认为微量元素如铁、钴、镍的添加可促进产氢细菌和产甲烷菌的生长代谢。Ünal 等^[12]研究表明煤井原位采出水中 8 种微量元素(铁、镍、钴、钼等)过高或缺少都会限制甲烷产量, 并且适量添加微量元素会提高 *mcrA* 基因转录水平和产甲烷菌丰度。也有研究人员报道, 煤显微组分如惰质组或惰性干酪根因不易被微生物降解造成生物产气能力相对较小, 而镜质组含氢量更高所以具备较好产气潜力^[13]。

目前, 煤中无机矿物对煤层气生成影响的研究主要集中在煤层气热成因方面, 如粘土矿物、碳酸盐矿物、氧化物矿物、过渡金属元素等对煤热催化生气影响^[14], 而无机矿物对生物产气的研究主要集中在污水处理领域。Viggi 等^[15]研究表明将磁铁矿(Fe_3O_4)颗粒添加到产甲烷的污泥中可提高丙酸盐的甲烷生产率(高达 33%)。Jimenez 等^[16]发现添加粘土矿物对厌氧系统中甲烷产量有促进作用。近日 Liang 等^[17]报道了向厌氧消化系统中添加凹凸棒后, 甲烷产率提高 8.9%–37.3%, 且该矿物的添加影响了甲烷的生成动力学。王星等^[18]的研究表明膨润土的添加对厌氧消化系统的产气效率有一定的促进作用, 且添加膨润土对厌氧消化系统的 pH 变化有一定的缓冲作用。近年来国内相关学者研究证明了针铁矿等铁氧化物可以提高厌氧微生物的水解酸化效率, 也可以通过促进厌氧消化系统中的种间直接电子传递从而使甲烷产量增加^[19–20]。关于无机矿物组分对煤生物产气的影响, 目前相关的研究报告并不多。其中有研究认为无机矿物对生物甲烷

的产生有促进作用, 如邵培等^[21]的研究证明煤中固有的灰分物质对生气速率有影响, 其中黄铁矿和粘土矿物作用显著, 可以提高生物活性, 加快生气速率。王爱宽等^[22]的研究报道了煤矸石本身不能作为基质被产气微生物所利用, 但煤矸石中的微量元素和矿物质是产甲烷菌的良好激活剂。

综上所述, 煤生物成气会受多种因素影响, 并且无机矿物会对煤的热成因气和废水生物产气产生影响, 但目前关于煤中无机矿物对生物产气影响的报道却较少。煤中无机矿物作为煤的重要组成其影响不能忽略。然而, 煤中矿物种类众多、赋存形态多样, 如果单独研究煤中某种矿物而忽略其他伴生矿物对产气影响, 会对研究结果产生较大误差。灰分是煤中可燃成分烧尽后所剩下的残余无机矿物质, 主要包括粘土矿物、少量氧化物矿物和某些金属(如钙、镁、钠、钾等)化合物等^[23]。因此, 实际研究中可用灰分代表煤中无机矿物, 通过研究灰分对煤生物产气的影响来说明煤中无机矿物对产气的影响。本文首先对大柳塔长焰煤进行小浮沉处理, 将其分成不同灰分的煤样, 通过工业分析、X 射线荧光光谱(XRF)和 X 射线衍射(XRD)分析不同灰分中无机矿物组分分布特点, 然后以甲烷产量作为表征指标, 研究不同密度等级煤中灰分对甲烷生成的影响, 通过数据统计方法分析煤的灰分、元素组成和矿物组成与产气之间相互关系, 并选择几种标准矿物进行配伍组合, 进一步分析其对产甲烷过程的可能影响。

1 材料和方法

1.1 微生物和培养基

生物模拟产气所用微生物为实验室前期保

存的产甲烷菌群^[24]，其中的优势古菌主要有 *Methanocalculus*、*Thermoplasmatales* 等，优势细菌主要有 *Desulfovibrio*、*Oceanotoga*、*Proteiniphilum*、*Candidatus*、*Soleaferrea* 等。将配置好的基本培养基^[25]分装于厌氧瓶(卫宁，250 mL)中，用封口膜(ASONE，220 mm×20 mm)封口，然后放入高压蒸汽灭菌锅内 1.0×10^5 Pa、121 °C 的条件下灭菌 20 min。灭菌后待培养基的温度降到 50 °C 左右，通过无菌滤膜(津隆，针式过滤头，25 μm×0.45 μm)加入维生素和 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，用丁基胶塞将厌氧瓶封口处理，接种 10% 的保藏产甲烷菌群，然后将厌氧瓶放置在 35 °C 恒温培养箱中培养 20 d，用气相色谱仪(GC9800 型气相色谱仪，色谱柱为美国 Agilent HP-PLOT/Q 毛细管柱，检测器为氢火焰检测器)测定培养过程中甲烷浓度变化。

1.2 不同密度等级煤样品的制备

试验所用煤样取自陕西榆林大柳塔长焰煤，煤样先破碎筛分到粒度为 0.5 mm 以下，然按照国标 GB/T478-2008 对所得的煤样进行小浮沉实验，最终得到 6 个不同密度级的煤样，分别为： $<1.3 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.3\text{--}1.4 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.4\text{--}1.5 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.5\text{--}1.6 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.6\text{--}1.8 \text{ g/cm}^3$ 、 $>1.8 \text{ g/cm}^3$ 。根据国标 GB/T212-2008 对煤样进行工业分析，将密度为 $<1.3 \text{ g/cm}^3$ 、 $>1.8 \text{ g/cm}^3$ 和原煤 3 种煤样研磨至 200 目(74 μm)以下，并在 105 °C 下烘干 2 h，采用 X 射线荧光光谱(德国布鲁克公司的*/S8 TIGER 型号)分析煤样的元素组成，采用 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司的*/D8 ADVANCE 型号)分析样品的矿物组成。

1.3 不同密度等级煤样的生物产气实验

配制产甲烷菌通用培养基，去除甲酸钠、乙酸钠两种碳源，并分别用不同密度等级的煤作为唯一碳源。将配制好的培养基装入 500 mL 厌氧培养瓶中，每瓶装入 200 mL 培养基，再分别装入不同密度等级的煤样 10 g，培养 20 d。用气相色谱仪测定厌氧瓶上部空间甲烷含量，所有试验设置 3 组平行，利用 SPSS Statistics 22.0 对试验结果进行相关性分析。

1.4 煤中主要无机矿物组分对生物产气的影响实验

根据 XRD 和 XRF 的检测结果，选用实验室购买的高岭土(沪试，CP)、蒙脱石(沃凯)、石英砂(沪试，AR)3 种矿物，将其混合配伍模拟煤中灰分组成(配比方案如表 1)。选择灰分最少的煤样(密度等级 $<1.3 \text{ g/cm}^3$)作为产气底物。配制产甲烷菌基本培养基，将其加入 250 mL 厌氧培养瓶中，每瓶装入 200 mL 培养基，再按照表 1 分别装入不同含量的矿物质，并添加 10 g ($<1.3 \text{ g/cm}^3$)煤样，每组试验设置 3 组平行。根据 1.3 所述接种流程操作，培养 15 d，用气相色谱仪测定甲烷的浓度，用 SPSS Statistics 22.0 对试验结果进行方差分析和相关性分析。

表 1. 不同的矿物组分配比

Table 1. Distribution ratios of different mineral groups

Test	Montmorillonite/(g/L)	Kaolin/(g/L)	Silica sand/(g/L)
1	0.00	0.75	0
2	0.25	1.25	0
3	1.70	5.10	0
4	3.50	7.00	0
5	3.80	7.60	1.9

2 结果和讨论

2.1 不同密度等级煤的工业分析结果

不同密度等级煤的工业分析结果如图 1 所示。从图 1-A 不同密度等级煤样的灰分含量可看出, 随着煤样密度等级的增加, 煤中灰分含量也逐渐增加, 而原煤的灰分含量介于密度等级为 $1.5\text{--}1.6\text{ g/cm}^3$ 和 $1.6\text{--}1.8\text{ g/cm}^3$ 之间。从图 1-B 不同密度等级煤样的挥发分含量可以看出, 煤样密

度等级在 $<1.3\text{ g/cm}^3$ 到 $1.6\text{--}1.8\text{ g/cm}^3$ 之间挥发分基本不变, 均在 40 % 左右, 且与原煤的挥发分含量相似, 只有密度等级大于 1.8 g/cm^3 的煤样挥发分含量比其他煤样高 10 % 以上。由于密度级大于 1.8 g/cm^3 的煤样中包含了所有的高密度级煤样, 由图 1-A 可知其灰分含量远高于其余各组, 根据康玉国等^[26]的研究, 挥发分产率和灰分产率具有一定的正相关关系, 这与灰分中无机矿物含量密切相关, 例如黏土矿物在挥发分测定过程中有晶

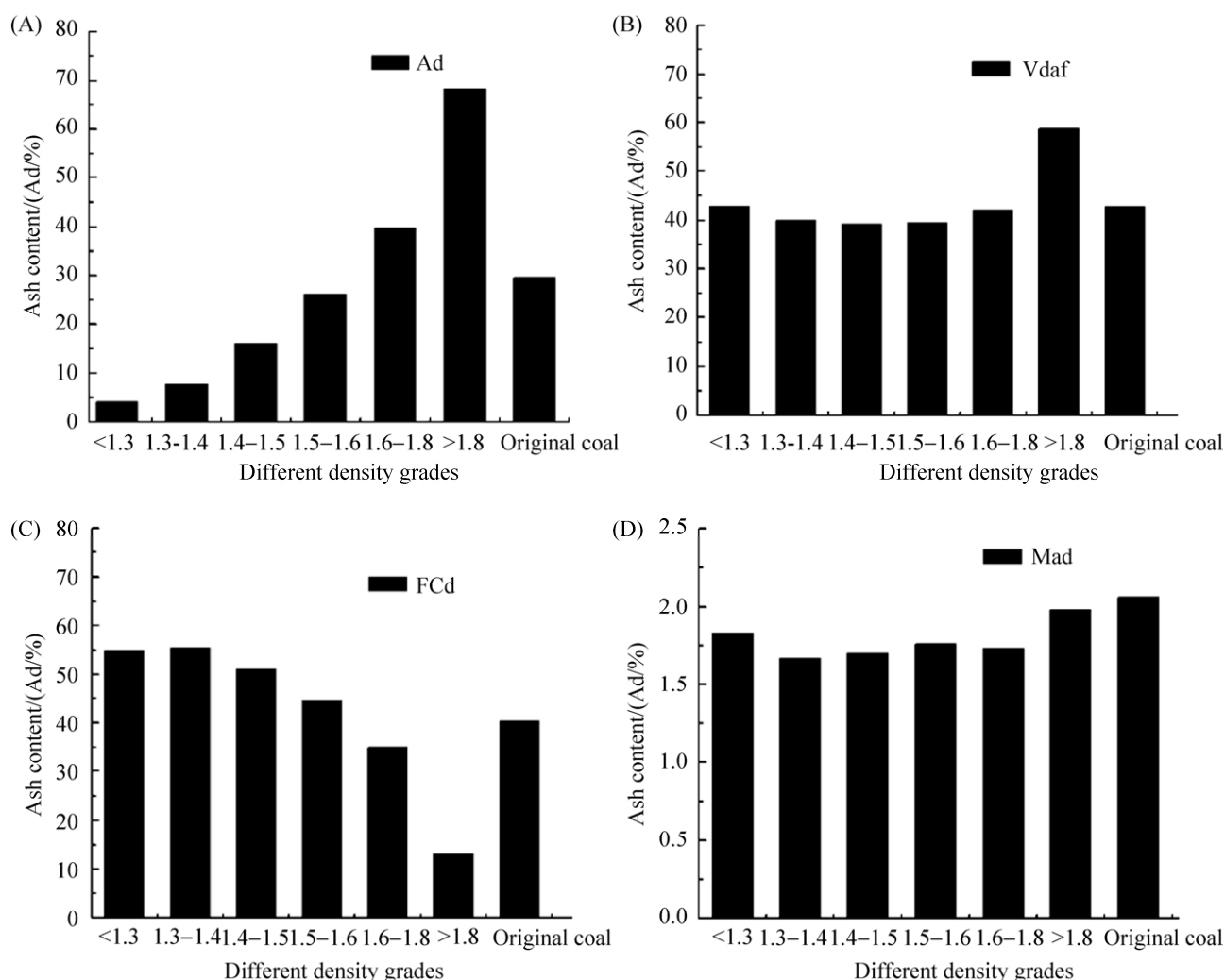


图 1. 不同密度级煤样的工业分析结果.

Figure 1. Proximate analysis results of coal samples of different density grades. A: ash; B: volatiles; C: fixed carbon; D: moisture.

格水的排出以及碳酸盐矿物有二氧化碳的生成等。图 1-C 显示了不同密度等级煤样的固定碳含量, 随着煤样密度等级的增加, 煤中固定碳含量呈下降趋势, 而原煤的固定碳含量介于密度等级为 1.5–1.6 g/cm³ 和 1.6–1.8 g/cm³ 之间。图 1-D 不同密度等级煤样的水分含量, 由结果可以看出各组差异不明显, 平均在 1.6% 左右。由此可见, 对大柳塔长焰煤进行小浮沉处理后, 得到了不同灰分含量的 6 组煤样, 而这些煤样之间的挥发分和水分含量相差并不大, 因此采用该组煤样进行生物产气实验可以较好地研究含有不同灰分的煤样对生物产气的影响。

2.2 不同密度等级煤的 XRF 分析结果

三种不同密度等级煤样的 XRF 结果如表 2 所示。从表中结果可知, 总碳元素含量(表观 CO₃) 在原煤中为 60.7%, 经过处理后在密度级小于

1.3 g/cm³ 的煤样中达到 93.7%, 在密度级大于 1.8 g/cm³ 的煤样中仅为 31.5%。这表明密度等级低的煤样其无机矿物含量低, 而其中的有机组分含量高, 相比之下密度高的煤中无机矿物含量高, 有机组分含量低, 而原煤则介于两者之间。另外, 在 3 个煤样中含量最高的元素是 Si, 在密度级大于 1.8 g/cm³ 的煤样中尤为明显, 相对含量为 37.97%, 高于其有机质含量, 而煤中 Si 元素主要存在于石英和硅酸盐矿物中, 可见 3 个密度级煤样中石英和硅酸盐矿物占比最大。Al₂O₃ 含量略低于 SiO₂, 在原煤和高密度煤样中的含量分别达到 14.4% 和 23.95%, 然而在低密度煤样中却没有被检出, 原因可能是这一组分密度很高, 故几乎没有被分配到低密度级的组分中。Al 元素在煤中主要存在于硅酸盐矿物、铝的氧化物和氢氧化物矿物以及部分含铝的硫酸盐和磷酸盐矿物

表 2. 不同密度等级煤样的 XRF 分析结果

Table 2. XRF analysis results of coal samples of different density grades

Density levels<1.3		Original coal		Density levels>1.8	
Element	Content/%	Element	Content/%	Element	Content/%
SiO ₂	2.6600	SiO ₂	21.0800	SiO ₂	37.9700
Fe ₂ O ₃	0.4135	Fe ₂ O ₃	1.5290	Fe ₂ O ₃	3.0210
CaO	0.3540	CaO	0.8020	CaO	1.5500
TiO ₂	0.2930	TiO ₂	0.5240	TiO ₂	0.6680
Na ₂ O	0.0790	Na ₂ O	0.3050	Na ₂ O	0.2200
MgO	0.0730	MgO	0.1790	MgO	0.3160
K ₂ O	0.0293	K ₂ O	0.1650	K ₂ O	0.2910
S	0.3640	S	0.2600	S	0.1370
CO ₃	93.7000	CO ₃	60.7000	CO ₃	31.5000
P	0.0150	P	0.0270	P	0.0190
Br	0.0876	Br	0.0122	Br	0.3097
Ba	0.0240	Ba	0.0280	Ba	0.0270
V	0.0121	V		V	0.0120
Cl	0.0615	Cl	0.0310	Cl	0.0310
		Al ₂ O ₃	14.4000	Al ₂ O ₃	23.9500
				Zr	0.0112

中,其中最典型的如高岭石、伊利石、勃姆石、铝矾土等^[27]。除此之外,Fe、Ca、Ti、Mg和K等金属元素虽然在3种煤样内均有分布,且其含量相对较低,但是这些金属元素普遍在高密度煤中含量高,在低密度煤中含量低,表明小浮沉试验后,金属元素主要分布于高密度级煤样中。其中,Fe元素主要存在于黄铁矿、磁铁矿、褐铁矿、赤铁矿、纤铁矿、菱铁矿、白云母、黑铁矿等矿物中^[27],煤中Ca元素主要存在于部分硅酸盐矿物如硅酸钙、以Ca为主体的碳酸盐矿物和硫酸盐矿物中^[27],Ti元素多存在于锐钛矿、金红石、板钛矿以及某些黏土矿物(例如高岭石和伊利石)中,Mg元素主要存在于部分粘土矿物和以Mg为主体的碳酸盐矿物、硫酸盐矿物和氧化物矿物中,K元素主要存在于部分粘土矿物和钾盐中^[28]。值得注意的是,S元素在低密度等级煤样中含量较高,而在高密度煤样中含量低,S元素通常存在于煤中的硫化矿和有机含硫化合物中,在许多情况下是矿物晶体结构的组成部分^[28]。其它几种元素的含量在所有煤样中均较低,但种类却很多,主要包括Na、P、Ba和卤族元素Br、Cl,此外还有极少量的V和Zr。

2.3 不同密度等级煤的XRD分析结果

比较3种不同密度等级煤的物相组成(图2)发现高密度级煤样中矿物含量高于低密度级煤样,而原煤的矿物含量则介于两者之间。石英和高岭石是3种煤样中含量最多的2种矿物,且由于石英密度较大,其在高密度煤样中含量显著高于低密度煤样。结合XRF检测结果,Si是3种煤样中含量最高的元素,Al是原煤和 $>1.8\text{ g/cm}^3$ 煤样中含量仅次于Si的主要元素,两种元素所对应的石英和硅酸盐矿物也是三组煤样中的主要

矿物,由此可见,XRD与XRF检测结果一致。从图2结果可知,低密度级煤样中所含的矿物种类少,只含有石英和高岭石两种矿物,其含量也较低,而高密度煤样中除了石英和高岭石,还检出了水化硅酸钙、菱铁矿和氧化亚铁镁,矿物含量随煤样密度等级的增加而升高。根据XRF分析结果,Fe、Ca和Mg等金属元素普遍在高密度煤中含量高,在低密度煤中含量低,3种元素在此处分别对应菱铁矿、水化硅酸钙、氧化亚铁镁3种矿物,可见XRD与XRF检测结果一致。由于密度等级 $>1.8\text{ g/cm}^3$ 的煤样中石英和高岭石的含量太高,使含量很低的其他矿物组分特征峰受到掩盖,这也是XRF中检出的很多元素如Ti、K、Na等在XRD中找不到对应矿物的原因。实际上,根据煤样的物相分析报告,密度等级 $>1.8\text{ g/cm}^3$ 的煤样中矿物种类确实较少,这说明所用煤样中除石英、高岭石、硅酸钙等密度较高的矿物外,其他物质的密度较低,这也符合长焰煤的基本特性^[29]。

2.4 不同密度等级煤对产甲烷菌生物产气的影响

本实验以6组不同密度等级的煤样分别作为底物进行生物产气实验,分别在第13天、第15天和第20天测定甲烷浓度。根据前人的研究经验,一般情况下菌群接入10d以后才能有甲烷开始产生,故从13d开始测定甲烷产量,第15天和第20天测定甲烷含量时发现几乎所有实验组后2次测定的产气量均低于第13天测定的产气量,且后2次测定的产气量相差不大,故在第20天时结束产气。甲烷的产量,3d各组样本的平均甲烷产量以及3d总甲烷产量测定数据如图3所示。

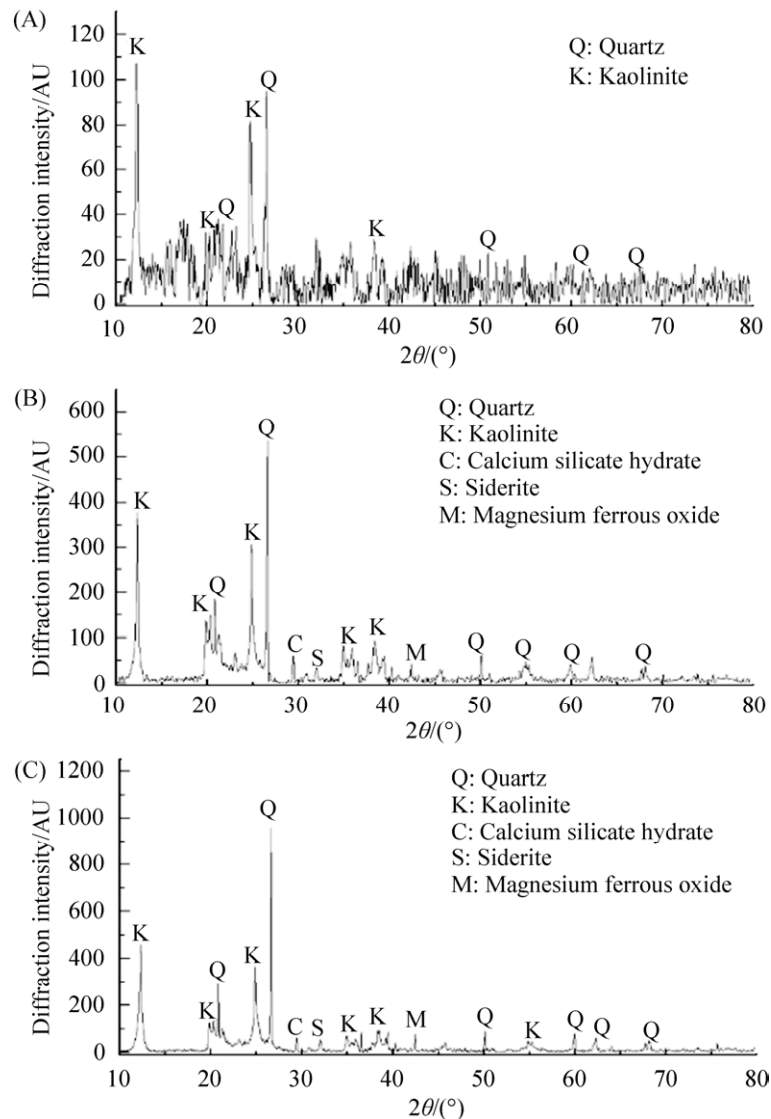


图 2. 不同煤样的物相组成

Figure 2. Phase composition of coals. A: original coal; B: density grade is $< 1.3 \text{ g/cm}^3$; C: density grade is $> 1.8 \text{ g/cm}^3$.

根据图 3 可知密度级为小于 1.3 g/cm^3 的煤样产甲烷量最高，其次为密度级在 $1.3\text{--}1.4 \text{ g/cm}^3$ 和 $1.5\text{--}1.6 \text{ g/cm}^3$ 的样本，其余 3 个煤样产甲烷量略低。结合 XRF 和 XRD 分析，密度小于 1.3 g/cm^3 的煤样其有机组分含量最高，易于被产气菌群所利用的碳源也最多，这可能是其产气量高的主要原因。另外，通过 XRD 与 XRF 的结果可知，高密度煤样中无机矿物含量较高，其中 Fe、Ca、Ti、

Mg 和 K 等金属元素的含量也较高，且高密度级煤中 Al 元素含量极高，是煤中仅次于 Si 元素的第二大主要元素，然而，低密度级煤中并未检测出 Al 元素，根据 Liu 等^[30]的研究报告，以高岭土为代表的粘土矿物会有效地抑制甲烷的生成，而其中的抑制作用主要归因于 Al 对产甲烷菌的毒性。Zhang 等^[31]的研究证明了 Fe^{3+} 的添加会抑制厌氧消化系统的产甲烷活性(52%–80%)。根据

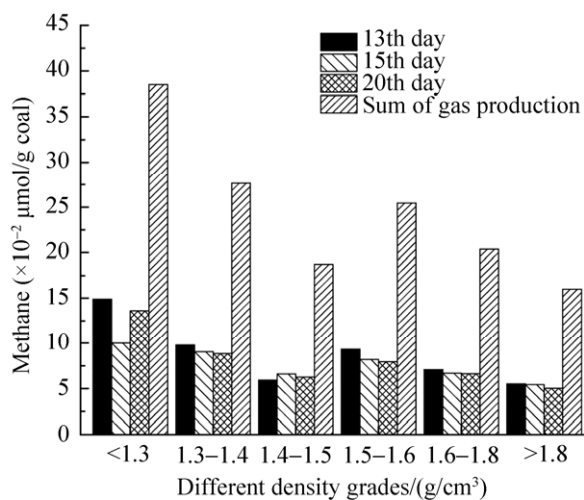


图 3. 不同密度等级煤样的生物甲烷产量

Figure 3. Biological methane production from coal samples of different densities.

目前研究结果, 推测灰分中可能存在某些抑制生物产气的无机物, 如粘土矿物和含铁矿物周围游离于反应液中的 Fe^{3+} 等, 因此随着煤样密度级的增加, 煤中灰分含量也在增加, 生物甲烷的产生受到的抑制作用被加强, 故密度级大于 1.8 g/cm^3 的煤样产气量最低。

此外, 产气 13 d、15 d 和 20 d 的数据显示, 除密度级为 $1.4\text{--}1.5 \text{ g/cm}^3$ 的煤样外, 其余五组煤样产气 13 d 时甲烷的含量最高。由此推测, 用这批煤样进行的生物产气实验, 除密度级为 $1.4\text{--}1.5 \text{ g/cm}^3$ 的煤样外, 其余煤样的产气高峰均出现在产气 13 d 以前。根据王爱宽、赵娜等的研究报告, 微生物利用褐煤产甲烷进入第一个产气高峰期的时间为 $20\text{--}28 \text{ d}$ ^[32-33]。与其他研究人员的结果相比, 本实验的产气高峰出现得较早, 这种差异主要与不同的产气煤样与不同的菌群结构密切相关。此次研究所用的煤样为经过煤炭小浮沉实验后得到的不同灰分含量的煤样, 均研磨至 0.5 mm 以下, 与赵娜的产气实验所用的煤样相比, 此次实验产气所用的煤样粒度更小, 致使产气过程中微生物更容易利

用煤中的底物, 这可能是产气高峰提前的原因之一。由此可见, 由于煤样、产气菌群、营养液的不同, 产气高峰出现的时间段也不同。根据陈林勇^[34]的研究结果, 在煤生物成气初期, 营养液及煤中的芳香环、杂环化合物和苯衍生物被溶解出来, 在 $0\text{--}7 \text{ d}$ 内被微生物降解为易挥发性脂肪酸等易于成气的前体物质参与成气, 这也较好解释了第 13 天前出现的产气高峰。另外, 测试结果表明甲烷产量在 $13\text{--}18 \text{ d}$ 的变化不大, 且甲烷含量较低, 这可能是由于接种的产甲烷菌活性较低, 导致本身甲烷的产量很少, 也可能是煤样经过小浮沉处理后重液未清洗干净, 残留的重液对产甲烷菌造成损伤, 从而使其存活率降低或活性降低。参考产气第 15 天测定的甲烷产量($\mu\text{mol/g}$ 煤)数据为标准进行后续的一系列相关性分析。

为确定煤中灰分含量、固定碳含量和挥发分含量 3 个因素对产甲烷菌的影响作用的显著效果, 分别将 3 个因素与甲烷产量用 SPSS 做相关性分析。相关性分析结果如表 3 所示。从表中可看出, 灰分与甲烷产量的 Pearson 相关系数为 -0.842^* , 且 $\text{Sig}(\text{双侧})=0.035<0.05$, 说明灰分与产甲烷菌的产气量有一般显著相关性, 而固定碳含量和挥发分含量对产甲烷菌的产气无显著相关性。由图 1 工业分析的结果可知, 本次产气实验所用的前 5 组煤样之间挥发分含量相差不大, 均在 40% 左右, 只有密度等级 $>1.8 \text{ g/cm}^3$ 的煤样挥发分含量为 58% , 故挥发分含量与最终的甲烷产量没有显著相关性。根据陶明信等的研究^[35], 次生生物气生成的母源先质主要包括煤中的可溶有机质和气态重烃等组分, 而在本研究中, 煤中固定碳在常温常压下不易溶解于反应液中被产气菌群作为碳源所利用, 这也是固定碳含量与生物甲烷产量无显著相关性的原因。

表 3. 煤样工业分析指标与产气量的相关性分析
Table 3. Correlation analysis between coal sample industry analysis index and gas production

	Ash content	Fixed carbon content	Volatiles content
Pearson	-0.842*	0.806	-0.712
Sig	0.035	0.053	0.113

*: at the level of 0.05 (Sig), the correlation was significant; **: at the level of 0.01 (Sig), the correlation was significant.

根据 XRF 测定不同密度等级煤中的元素含量结果, 用 SPSS 将其中变化较大的无机元素与产气量做相关性分析, 结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出, S、Fe、Ca、Mg 四种元素含量与产气量显著相关, 即这 4 种元素含量对产气量有一般显著影响, 且 S 元素含量与产气量正相关, 而 Fe、Ca、Mg 三种元素含量与产气量有负相关关系。结合 XRD 检测结果, Fe、Ca、Mg 三种元素在此处分别对应菱铁矿、水化硅酸钙、氧化亚铁镁三种矿物, 由此推测这三种矿物对煤的生物产气存在抑制作用。当前, 关于无机矿物对煤生物产气的影响研究报道并不多, 有研究认为无机矿物对生物甲烷的产生有促进作用^[15-17,21-22]。

但本研究结果表明煤中灰分与生物甲烷的产量负相关, 可能原因在于煤炭小浮沉实验只是根据密度将煤分成不同灰分含量的煤样, 以至于低密

表 4. 灰分中的主要无机元素与产气量的相关性分析
Table 4. Correlation analysis of main inorganic elements in ash and gas production

Element	Sig	Pearson
Si	0.093	-0.989
S	0.047*	0.997
Al	0.151	-0.972
Fe	0.024*	-0.999
Ca	0.014*	-1.000
Ti	0.162	-0.968
Mg	0.031*	-0.999

*: at the level of 0.05 (Sig), the correlation was significant; **: at the level of 0.01 (Sig), the correlation was significant.

度级煤中矿物种类少、含量低, 而高密度煤中矿物种类相对较多, 矿物含量高, 由此造成对生物产气过程有毒害作用的矿物质在高灰分煤样中大量累积。另外, 小浮沉试验中需要用到甲苯等有机溶剂, 在处理过程中虽然经过多次清洗, 但仍不能保证完全将其从煤中清除干净, 这些有机试剂的残存可能对厌氧系统中的菌群有毒害作用。根据 Chen 等^[36]的报道, 一定浓度以上的重金属元素对厌氧环境中的微生物有毒害作用, 重金属元素的过量存在可能会导致微生物浓度和群落结构的改变, Auffan 等^[37]的研究证明了含有 Fe²⁺的纳米颗粒对大肠杆菌具有细胞毒性, 会干扰微生物能量代谢中的氧化还原过程, 这些可能是菱铁矿和氧化亚铁镁抑制甲烷产生的原因。结合 Finkelman 等^[28]的研究报道, 煤样中的 S 元素大多存在于煤中的硫化矿和有机含硫化合物中, 根据目前实验结果, 高灰分煤中含铁氧化物含量较高而其中硫元素含量较低, 相反, 低密度煤中含硫量较高, 故推测低密度等级中硫元素主要为有机硫。在煤的生物产气实验中, 煤中的含硫有机物为产气功能菌群提供所需的碳源和能源, 这可能导致了 S 元素含量与产气量的正相关关系。

2.5 煤中无机矿物组分对产甲烷菌生物产气的影响

从前面不同密度级煤样的产气实验结果可知, 密度等级大于 1.8 g/cm³ 的煤样产气量少于密度等级小于 1.3 g/cm³ 的煤样, 其主要原因是高密度级煤样中无机矿物含量较高, 其中可能存在抑制生物甲烷产生的矿物质。密度等级小于 1.3 g/cm³ 的煤样中未显示有 Al 元素, 且 Si 元素与其他两者相差较大, 为分析有机碳含量相同的

情况下,不同含量的硅铝酸盐和石英砂对产甲烷菌的影响作用,用高岭土、蒙脱石、石英砂 3 种矿物质混合配伍,再分别将其加入密度等级最低的煤样中进行生物产气实验,产气结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着组合中高岭土和蒙脱石含量的增加,产甲烷量与甲烷-灰分变化趋势并不完全吻合(图 3),这说明相对单一的矿物对产气量的影响并非都与总灰分呈一致性。由矿物质配比产气实验可以看出,矿物质含量较低的两组(第 1、2 组)甲烷含量最高,而矿物质含量最高的一组(第 5 组)甲烷含量最低,这个结果与不同灰分含量煤样的生物产气实验结果一致。从第 1 组到第 2 组,甲烷含量增加,说明较低含量的蒙脱石和高岭土对煤的生物产气有促进作用。而从第 3 组开始,甲烷产量均低于前两组,说明蒙脱土和高岭石相对含量增加时,两种矿物开始抑制煤的生物产气。然而,第 4 组的产气量又高于第 3 组,这也

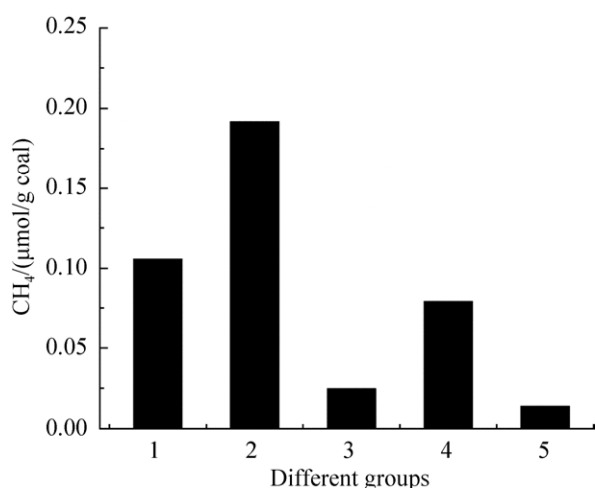


图 4. 不同配比矿物组成的甲烷生成量

Figure 4. Methane production in gas production experiments with different mineral ratios.

说明了煤中单一矿物对甲烷的产生并不是严格地遵循“低含量促进,高含量抑制”规律。第 5 组加入石英砂以后,产气量最低,故推测石英砂也抑制了生物甲烷的产生,但具体抑制原因尚不清楚。

煤生物产甲烷过程复杂,单一矿物对产气影响并不完全与灰分中总矿物质对产气影响一致。本研究虽然通过总矿物含量变化证明了灰分中矿物质对煤生物产气存在一般显著影响,但这并不足以解释无机矿物组分如何影响生物产气的原理。众所周知,煤本身结构复杂,所以生物产气过程中物质变化更加繁杂,这也使得其中的无机矿物在煤生物气化过程中的具体作用还不明确。而在厌氧产甲烷的其他领域,如污泥被厌氧降解产甲烷系统中,无机矿物对产气的影响已经取得很多成果,其中多数研究报道证明无机矿物对生物甲烷的生成有促进作用。如最新研究表明^[38],铁氧化物矿物(如磁铁矿)可以充当地杆菌参与的直接种间电子传递中的关键蛋白外膜细胞色素 OmcS 的替代物,促进了产气菌群之间的电子传递,提高了生物甲烷的产量。也有研究人员报道无机矿物中的金属元素如 Ni、Co 和 Fe 是产甲烷过程中的几个关键酶所必不可少的辅因子,这些金属元素对于甲烷生成的乙酸营养途径至关重要^[39]。然而,也有一部分研究报道无机矿物对厌氧菌产气存在抑制作用,如 Chen 等^[40]的研究发现向厌氧消化体系中添加氧化铁和硫酸盐矿物会降低甲烷的生成率。可见,若要深入研究无机矿物在煤生物产气过程中的作用,需要具体到某一种或几种矿物,这也是未来相关研究的方向。

3 结论和展望

3.1 结论

生物成因煤层气受到了国内外研究学者的关注,但对于煤中无机矿物组分在煤的生物成气过程中的作用研究报道相对较少。本文通过小浮沉试验得到不同密度等级的大柳塔长焰煤,初步分析了其中灰分和无机矿物对产气的影响,得到主要结论如下:

(1) 通过小浮沉实验制得6组不同密度等级的煤样,随着煤样密度等级的增加,煤中灰分含量逐渐增加,煤中无机矿物总含量也逐渐升高,高密度级煤中的无机矿物以石英、高岭土、硅酸钙、菱铁矿和氧化亚铁镁为主,低密度级煤中的无机矿物主要是石英和高岭土,但Al元素含量较低。

(2) 不同灰分含量煤样的产气实验表明煤中灰分对产气量存在一般显著影响,其灰分中的无机矿物如高岭土、菱铁矿、氧化亚铁镁等的积累对产气有抑制作用。

(3) 不同矿物配比产气实验验证了低含量的粘土矿物会促进甲烷的生成,而高含量的粘土矿物则会抑制产气,但单一矿物的含量对产气的影响并不严格遵循这个规律。

3.2 展望

本文的研究结果对煤的生物产气过程中无机矿物的影响带来一定的启发,但是研究也存在较大局限性,以后可以考虑从以下两方面开展相关工作:

(1) 由于灰分是煤中多种矿物组分的统计值,所以研究其对生物产气的影响仍存在一定的局限性,以后应重点围绕具体的矿物或其组成对生物产气的影响。

(2) 研究内容虽然围绕无机矿物对煤生物产气的影响,但煤中有机质的变化和菌群的演替变化也不应该忽略,需要结合无机矿物组分来探讨有机质的转化过程以及其中菌群的变化规律。

参考文献

- [1] Fu XL, Dai JS, Feng JW. Prediction of tectonic fractures in coal reservoirs using geomechanical method. *Geosciences Journal*, 2018, 22(4): 589–608.
- [2] Yang XQ, Chen YM, Wu RW, Nie ZQ, Han ZY, Tan KL, Chen LY. Potential of biogenic methane for pilot-scale fermentation *ex situ* with lump anthracite and the changes of methanogenic consortia. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2018, 45(4): 229–237.
- [3] Wang BY, Tai C, Wu L, Chen LY, Liu JM, Hu B, Song DY. Methane production from lignite through the combined effects of exogenous aerobic and anaerobic microflora. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 173: 84–93.
- [4] Haq SR, Tamamura S, Ueno A, Tamazawa S, Aramaki N, Murakami T, Alam AKMB, Igarashi T, Kaneko K. Biogenic methane generation using solutions from column reactions of lignite with hydrogen peroxide. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 197: 66–73.
- [5] 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.
- [6] Robbins SJ, Evans PN, Esterle JS, Golding SD, Tyson GW. The effect of coal rank on biogenic methane potential and microbial composition. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 154–155: 205–212.
- [7] Fallgren PH, Jin S, Zeng CP, Ren ZY, Lu AH, Colberg PJS. Comparison of coal rank for enhanced biogenic natural gas production. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 115: 92–96.
- [8] Guo HG, Wang F, Li ZG. Advances in technology of microbial production of coalbed methane. *Microbiology China*, 2015, 42(3): 584–590. (in Chinese)
郭红光, 王飞, 李治刚. 微生物增产煤层气技术研究进展.

- 微生物学通报, 2015, 42(3): 584–590.
- [9] Zhang J, Anderson K, Britt D, Liang YN. Sustaining biogenic methane release from Illinois coal in a fermenter for one year. *Fuel*, 2018, 227: 27–34.
- [10] Zhang JL, Guo HG, Han Q, Li YP, Wang K. Research progress on the principles of biogenic coalbed methane generation and its influencing factors. *Mineral Resources*, 2018(6): 1–6. (in Chinese)
张金龙, 郭红光, 韩青, 李亚平, 王凯. 生物成因煤层气产生原理及其影响因素的研究进展. *矿产综合利用*, 2018(6): 1–6.
- [11] Su XB, Zhao WZ, Xia DP. The diversity of hydrogen-producing bacteria and methanogens within an *in situ* coal seam. *Biotechnology for Biofuels*, 2018, 11(1): Article number: 245.
- [12] Ünal B, Perry VR, Sheth M, Gomez-Alvarez V, Chin K, Nüsslein K. Trace elements affect methanogenic activity and diversity in enrichments from subsurface coal bed produced water. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3. Article number: 175.
- [13] Song JX, Guo HY, Chen SL, Xia DP, Wang SS, Su XB. Control effect of micro-components in coal on biomethane metabolism. *Natural Gas Industry*, 2016, 36(5): 25–30. (in Chinese)
宋金星, 郭红玉, 陈山来, 夏大平, 王三帅, 苏现波. 煤中显微组分对生物甲烷代谢的控制效应. *天然气工业*, 2016, 36(5): 25–30.
- [14] Wu YY, Qin Y. Catalysis of mineral / metal elements in coal during gas generation. *Advances in Earth Science*, 2009, 24(8): 882–890 (in Chinese).
吴艳艳, 秦勇. 煤中矿物/金属元素在生气过程中的催化作用. *地球科学进展*, 2009, 24(8): 882–890.
- [15] Cruz Viggi C, Rossetti S, Fazi S, Paiano P, Majone M, Aulenta F. Magnetite particles triggering a faster and more robust syntrophic pathway of methanogenic propionate degradation. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7536–7543.
- [16] Jimenez J, Theuerl S, Bergmann I, Klocke M, Guerra G, Romero-Romero O. Prokaryote community dynamics in anaerobic co-digestion of swine manure, rice straw and industrial clay residuals. *Water Science and Technology*, 2016, 74(4): 824–835.
- [17] Liang YG, Xu L, Bao J, Firmin KA, Zong WM. Attapulgitic enhances methane production from anaerobic digestion of pig slurry by changing enzyme activities and microbial community. *Renewable Energy*, 2020, 145: 222–232.
- [18] Wang X, Wang DH, Ma L. Effect of bentonite addition on anaerobic digestion of kitchen waste. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007(1): 330–334. (in Chinese)
王星, 王德汉, 马磊. 膨润土的添加用量对餐厨垃圾厌氧消化过程的影响. *农业环境科学学报*, 2007(1): 330–334.
- [19] Yang LL, Yue ZB, Chen TH, Wang J. Effect of goethite on anaerobic fermentation of organic components in municipal solid waste. *Environmental Science*, 2014, 35(5): 1988–1993. (in Chinese)
杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进. 针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响. *环境科学*, 2014, 35(5): 1988–1993.
- [20] Zhong C, Wang J, Xu C, Huang F, Chen Q, Chen TH, Yue ZB. Effect of goethite addition on anaerobic methanogenesis of sodium propionate. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2019, 38(5): 961–965. (in Chinese)
钟成, 王进, 徐诚, 黄纷, 陈琪, 陈天虎, 岳正波. 针铁矿添加量对丙酸钠厌氧产甲烷的影响. *矿物岩石地球化学通报*, 2019, 38(5): 961–965.
- [21] 邵培. 中低煤级煤有机地球化学特征及其对生物气生成的影响[D]. 中国矿业大学硕士学位论文, 2016.
- [22] 王爱宽. 褐煤本源菌生气特征及其作用机理[D]. 中国矿业大学博士学位论文, 2010.
- [23] Lu Y. Application of natural Gamma logging curve in coalfield logging. *Henan Science and Technology*, 2018, 10: 80–81. (in Chinese)
陆勇. 自然伽马测井曲线在煤田测井中的应用. *河南科技*, 2018, 10: 80–81.
- [24] Chen F, He H, Zhao SM, Yao JH, Sun Q, Huang GH, Xiao D, Tang LF, Leng YW, Tao XX. Analysis of microbial community succession during methane production from baiyinhua lignite. *Energy & Fuels*, 2018, 32(10): 10311–10320.
- [25] Zhan D, He H, Liao YS, Zhao SM, Yao JH, Xiao D, Tang J, Tao XX. Community analysis and condition optimization of

- lignite-enhanced methanogens. *Acta Microbiologica Sinica*, 2018, 58(4): 684–698. (in Chinese)
- 占迪, 何环, 廖远松, 赵尚明, 姚菁华, 肖栋, 唐俊, 陶秀祥. 褐煤强化产甲烷菌群的群落分析及条件优化. *微生物学报*, 2018, 58(4): 684–698.
- [26] Kang YG, Yan W, Xiao JW, Zhang XQ, Wang XY, Wang YX. Research on coal quality of dalianhe formation in Yilan Coal Mine in Yilan Coalfield. *Coal Technology*, 2019, 38(3): 65–67. (in Chinese)
- 康玉国, 闫伟, 肖建伟, 张晓晴, 王晓永, 王艳霞. 依兰煤田依兰煤矿达连河组煤质特征研究. *煤炭技术*, 2019, 38(3): 65–67.
- [27] Finkelman RB, Palmer CA, Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 185: 138–160.
- [28] Finkelman RB, Dai SF, French D. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: a review. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 212: 103251.
- [29] Wen JH, Xue J, Zhang L, Xu CC, Wang D, Liu YM. Analysis of the relationship between wettability of long-flame coal and its ash content based on XRD. *Coal Science and Technology*, 2015, 43(11): 83–86. (in Chinese)
- 文金浩, 薛娇, 张磊, 徐翠翠, 王丹, 刘运敏. 基于 XRD 分析长焰煤润湿性与其灰分的关系. *煤炭科学技术*, 2015, 43(11): 83–86.
- [30] Liu D, Dong HL, Agrawal A, Singh R, Zhang J, Wang HM. Inhibitory effect of clay mineral on methanogenesis by *Methanosarcina mazei* and *Methanothermobacter thermautotrophicus*. *Applied Clay Science*, 2016, 126: 25–32.
- [31] Zhang LS, Keller J, Yuan ZG. Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing. *Water Research*, 2009, 43(17): 4123–4132.
- [32] Wang AK, Qin Y, Lan FJ. Lignite biogas generation process and possible approaches based on origin bacteria. *Geological Journal of China Universities*, 2012, 18(3): 485–489. (in Chinese)
- 王爱宽, 秦勇, 兰凤娟. 基于本源菌的褐煤生物气生成过程与可能途径. *高校地质学报*, 2012, 18(3): 485–489.
- [33] Zhao N, Han ZY. Experimental study on microbial degradation of lignite gas. *Coal Conversion*, 2019, 42(3): 49–54. (in Chinese)
- 赵娜, 韩作颖. 微生物降解褐煤产气实验研究. *煤炭转化*, 2019, 42(3): 49–54.
- [34] Chen LY, Wang BY, Tai C, Guan JD, Zhao H, Wang ML, Han ZY. Composition and transformation of intermediate metabolites of anthracite microbial gas formation. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(9): 2305–2311. (in Chinese)
- 陈林勇, 王保玉, 邵超, 关嘉栋, 赵晗, 王美林, 韩作颖. 无烟煤微生物成气中间代谢产物组成及其转化. *煤炭学报*, 2016, 41(9): 2305–2311.
- [35] Tao MX, Wang WC, Li ZP, Ma YZ, Li J, Li XB. Comprehensive study on formation path and parent material of secondary biogas in coal seams. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(11): 970–978. (in Chinese)
- 陶明信, 王万春, 李中平, 马玉贞, 李晶, 李晓斌. 煤层中次生生物气的形成途径与母质综合研究. *科学通报*, 2014, 59(11): 970–978.
- [36] Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour Technol*, 2008, 99(10): 4044–4064.
- [37] Auffan M, Achouak W, Rose J, Roncato M, Chanéac C, Waite D T, Masion A, Woicik JC, Wiesner MR, Bottero J, Brookhaven National Lab. Bnl UNUS. Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6730–6735.
- [38] Martins G, Salvador AF, Pereira L, Madalena Alves M. Methane production and conductive materials: a critical review. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10241–10253.
- [39] Romero-Güiza M S, Vila J, Mata-Alvarez J, Chimenos J M, Astals S. The role of additives on anaerobic digestion: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1486–1499.
- [40] Chen TH, Wang J, Zhou YF. Synthetic effect between iron oxide and sulfate mineral on the anaerobic transformation of organic substance. *Bioresour Technol*, 2014, 151: 1–5.

Effect of ash and inorganic minerals in Dalita long-flame coal on biogas production

Qian Zhang¹, Huan He^{1*}, Dongxue Liu¹, Qiang Sun², Huazhou Huang³, Di Zhan¹, Zaixing Huang¹, Xiuxiang Tao¹

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 School of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi Province, China

³ Key Laboratory of Coalbed Methane Resources and Accumulation Process of Ministry of Education, School of Resources and Geosciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, China

Abstract: [Objective] This study focuses on investigating the effects of ash content and minerals in long-flame coal from Daliuta with different density biogas production by simulated gas production experiments with enriched cultures of anaerobic bacteria and archaea. [Methods] Daliuta long-flame coal was separated into different fractions by density with small floating sedimentation. The physiochemical properties of the coal fractions, including proximate analysis, XRD, and XRF were analyzed. These coal fractions were used to conduct biogas production experiments. The methane yield was used as an indicator to evaluate the effect of ash content on gas production in different coal fractions. The effect of minerals in coal was also investigated by amendments of commercial-grade minerals. [Results] It appears that the effects of ash content in coal on gas production is significant ($P=0.035$). i.e., ash content is negatively correlated to the methane yield. Moreover, minerals such as kaolin, siderite, and ferrous magnesium oxide in the ash could suppress gas production. Experiments with different mineral ratios confirmed that gas production was prominent with low content of clay minerals and restricted with high content of clay minerals. [Conclusion] The ash content of coals of different density generally has a significant effect on biogas production. The methane yield was low for high-ash coal and high for low-ash coal.

Keywords: biogenic coal bed methane, low rank coal, ash, inorganic minerals, methane

(本文责编: 李磊)

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2017XKQY037) and by the State Energy Key Laboratory of Joint Exploitation of Coal and Coal-bed Methane Open Fund Program (2018Kf12)

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

Received: 24 February 2020; Revised: 17 April 2020; Published online: 27 April 2020

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。

