



影响煤生物气化的物化特征及煤预处理的研究进展

李洋^{1,2*}, 唐书恒^{3,4,5}, 陈健^{1,2}, 陈萍^{1,2}

1 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001

2 安徽理工大学深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室, 安徽 淮南 232001

3 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083

4 海相储层演化与油气富集机理教育部重点实验室, 北京 100083

5 非常规天然气地质评价与开发工程北京市重点实验室, 北京 100083

李洋, 唐书恒, 陈健, 陈萍. 影响煤生物气化的物化特征及煤预处理的研究进展. 微生物学报, 2022, 62(6): 2328–2339.

Li Yang, Tang Shuheng, Chen Jian, Chen Ping. Physicochemical characteristics affecting biological coal gasification and coal pretreatment. *Acta Microbiologica Sinica*, 2022, 62(6): 2328–2339.

摘 要: 在“双碳”目标引领下, 传统化石能源将逐渐被取代。我国煤炭资源储量多、分布广, 将不可开采的煤炭资源生物气化可作为天然气资源的重要补充。因此, 研究生物成因煤层气的增产机理具有重要的理论和现实意义。煤生物气化的发展前景广阔, 但难点在其缓慢的动力学特征。为揭示生物煤层气的生成潜力和内部因素, 本文就煤的物理化学特征对生物气化的影响、煤的物化性质对生物作用的响应以及预处理煤提高其生物有效利用性进行系统论述。生物作用降解煤的内部因素和环境条件已通过室内研究查明, 发现低阶煤比高阶煤更具生物气增产潜力。产甲烷微生物群落对煤的生物转化过程势必引起煤的各项物理化学性质的变化。为产甲烷菌持续提供可用底物是煤生物气化的主要限制因素, 研究多以化学预处理手段提高煤生物气化的效率和产量, 而超临界 CO₂ 萃取以物理方式溶解大分子网格中小分子有机物用于生物气化。生物成因煤层气的增产潜力巨大, 但室内实验条件与储层环境差异明显, 原位增产有待深入研究, 煤层有机物生物转化的微生物学研究亦有待完善。不同煤阶、不同储层环境对生物气化影响的主控因素研究是实现煤的生物气化商业化开发的关键。

关键词: 产甲烷菌; 煤层气; 微生物; 二氧化碳

基金项目: 安徽理工大学重点资助项目(xjzd2020-05); 国家自然科学基金(42102216, 41972173); NSFC-山西煤基低碳联合基金资助项目(U1910205); 油气资源与探测国家重点实验室开放课题基金(PRP/open-2005)

Supported by the Foundation of Anhui University of Science and Technology (xjzd2020-05), by the National Natural Science Foundation of China (42102216, 41972173), by the NSFC-Shanxi Coal-based Low Carbon Joint Fund of China (U1910205) and by the Open Project Fund of State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting (PRP/open-2005)

*Corresponding author. E-mail: liyang@aust.edu.cn

Received: 21 March 2022; Revised: 18 May 2022; Published online: 30 May 2022

Physicochemical characteristics affecting biological coal gasification and coal pretreatment

LI Yang^{1,2*}, TANG Shuheng^{3,4,5}, CHEN Jian^{1,2}, CHEN Ping^{1,2}

1 School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China

2 State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China

3 School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

4 Key Laboratory of Marine Reservoir Evolution and Hydrocarbon Enrichment Mechanism, Ministry of Education, Beijing 100083, China

5 Key Laboratory of Strategy Evaluation for Shale Gas, Ministry of Land and Resources, Beijing 100083, China

Abstract: Under the goals of carbon peaking and carbon neutrality, traditional fossil energy will be gradually replaced. China's coal resources feature huge reserves and wide distribution. The biological gasification of untapped coal resources can provide additional natural gas resources. Therefore, it is of great theoretical and practical significance to study the mechanism of biological coalbed methane stimulation. Biological coal gasification is promising, but the difficulty lies in its slow dynamic characteristics. To reveal the generation potential and internal factors of biological coalbed methane, we discussed the influence of physicochemical characteristics of coal on biological gasification, the response of coal physicochemical properties to biological action, and the improvement of coal utilization by pretreatment. The internal factors and environmental conditions of biodegradable coal had been identified through indoor research. It was found that low-rank coal had a higher potential for biological coalbed methane production than high-rank coal. The biotransformation of coal by methanogenic microorganisms is bound to cause changes in the physicochemical properties of coal. It is a challenge to continuously provide available substrates for methanogens, which thus limits the biological coal gasification. Chemical pretreatment of coal is mostly used to improve the efficiency and methane yield of biological gasification, while supercritical CO₂ extraction physically dissolves small molecular organics in a macromolecule network for gasification. The production of biological coalbed methane can be further increased, but the *in-situ* increase needs to be further studied in light of the obvious differences between indoor experimental conditions and reservoir environments. The microbiological research on the biotransformation of organic matter in coal seams should be improved. The study of the main factors controlling the influence of different coal ranks and different reservoir environments on biological gasification is the key to the commercialization of biological gasification.

Keywords: methanogens; coalbed methane; microorganisms; carbon dioxide

我国煤炭资源储量多、分布广，高煤炭占比的能源消费结构导致能源利用效率低下、环境污染严重^[1]。“双碳”目标使中国能源消费格局发生巨变，在我国天然气需求量持续增长、国内天然气产量供不应求前提下，“富煤少气”的

客观条件使我国煤炭的绿色高效利用具有重大意义，煤制气技术的实现可作为天然气资源的重要补充^[1-2]。煤的生物气化是通过厌氧微生物分解煤中有机成分生成甲烷，具有成本低、能耗少、环境小等优点^[2]。“煤层气生物工程”应运

而生,其设想以地下不可开采或废弃矿井的煤为原料,运用生物手段辅以物理、化学和工程技术,激活微生物代谢以促其降解煤中大分子为甲烷等气体,减少煤中有害元素以气态方式排放^[3-4]。我国丰富的煤炭储量为煤的生物气化提供了物质来源,国内对天然气的需求增长为该技术的发展营造良好的市场环境。近年来,一些文献报道了煤生物气化的可行性,但室内研究应用于商业化量产仍有差距^[5-7]。将煤的有机大分子逐步降解直至产出生物甲烷的过程,微生物难以进入煤分子结构而只能通过有限裂缝与可降解有机成分接触,导致在自然条件下煤的生物利用率低,进而产气周期长、效率低,持久降解煤产生甲烷菌可用底物可能是地下环境实现煤的生物气化的瓶颈^[3,7]。因此,如何运用有效方法加速煤生物气化进程,使其产量和效率均达到工业化水平具有重要的研究价值与实际意义。

1 煤的物理化学特征对煤生物气化的影响

煤的理化性质受沉积环境和煤化过程控制,是影响煤生物气化的内部因素,生物甲烷的生成潜力必然受到这些因素的制约^[8]。煤层气的勘探和开发证明生物成因煤层气可产生于不同煤阶的储层^[1,3,6-8]。低阶煤分子芳香化程度低、含较多易被生物利用的含氧官能团以及用于微生物和营养物输送的发达孔裂隙系统^[9]。在沁水盆地等中高阶煤层气储层局部地区也发现生物成因煤层气的证据,但因产甲烷菌可用底物有限或产出的生物气被其他厌氧微生物消耗导致生物气不足以成藏^[10-12]。微生物作用煤产出甲烷是一个碳转化过程,煤与微生物接触的面积大小也必然影响生物代谢效率,而当

其接触面足够大以后,煤的粒径减小不再促进产气效率的提升^[3,5]。煤中显微组分差异对生物降解的难易程度也有影响,镜质组氢碳原子比高、脂肪烃含量低、孔隙连通性好,惰质组芳香烃含量高、芳构化程度高、含氢氧官能团少,镜质组相较于惰质组易被生物降解、产气潜力大^[13]。在没有对煤预处理的前提下,低阶煤的生物甲烷产量普遍好于高阶煤,中高阶煤因其发育良好的割理和断裂系统可能淡化了煤阶的影响^[8-9]。使用物理化学等手段预处理煤或外界因素激发微生物可获得较高的甲烷产率^[1,3,6,8-9,13]。

2 物理化学预处理促进煤的生物气化

2.1 物理化学预处理煤的手段

煤中大分子有机物的厌氧降解是生物甲烷生成的关键限速步骤^[14-15]。利用细菌、真菌等微生物加速煤降解的生物方法已被广泛研究,但煤本身的物化性质是限制其生物降解的主要因素^[16]。为了提高煤的生物有效利用性,在生物作用前可对煤进行物理或化学预处理^[17]。降解煤的细菌和产甲烷古菌等微生物不能进入煤的内部分子结构,产甲烷活动仅限煤的割理表面和裂缝^[18]。水力压裂可增加微生物和煤表面间的接触面积,且地下水流动增加了微生物的生物量和多样性、降低盐度、引入营养物和末端电子受体,从而刺激煤层中微生物代谢^[19]。实验室常用的物理预处理方法包括升温、光氧化、超声波处理、高能辐射预处理、溶胀处理等,但物理方法难以用于原位储层,不再赘述。化学预处理是提高煤生物利用度的有效途径,主要包括利用氧化剂、酸、碱、有机溶剂、表面活性剂和螯合剂等对煤进行预处理的方法^[3,12-13]。

氧化剂直接作用煤的结构、增加可溶有机质含量。中低阶煤易被氧化剂氧化,实验室条件下氧化剂的浓度对煤的气化效果起控制作

用。高锰酸盐预处理大大提高了煤中有机碳的生物利用度^[20-21]。在 80 °C 下用高锰酸钾处理褐煤时, 多达 25.0% 的煤转化为有机酸, 15.9% 的煤转化为腐殖酸。高锰酸钾在碱性介质中的应用导致酚环、多环芳烃和杂环结构转化为有机酸(腐殖酸、黄腐酸、乙酸和草酸等)^[21]。

煤的化学键和环状结构在强酸预处理后遭到破坏导致煤的增溶作用增加^[14]。煤的 HNO₃ 预处理过程伴随一系列如硝化、氧化等链式反应, 主要表现为环状芳香结构逐渐降解为链状脂肪结构。通常, 甲基的数量减少, 而酚羟基、羰基、羧基和含氮基团的数量增加^[14,22]。用 HNO₃ 对褐煤进行预处理, 发现 HNO₃ 增加煤的氧化程度, 进而促进煤中有机成分的溶解, 煤的生物气化率显著提升。HNO₃ 处理可不同程度改变不同煤阶煤的结构, 而由于其强酸性导致现场应用受到限制^[22]。

强碱因其强腐蚀性引起煤的晶核结构减小、芳环结构变得疏松、酚类和醇类物质增多^[23-24]。通常, 自然碱性条件是通过分泌碱性代谢物(氨、生物胺、肽及其衍生物)和微生物消耗有机酸而产生的^[25]。真菌可以产生碱性物质电离煤的酸性基团, 有利于后续煤的生物降解。碱性溶液的 pH 值越高、温度越高, 酸性含氧基团解离度越大^[14]。从风化的褐煤中分离出的芽孢杆菌可有效增加褐煤的溶解性。芽孢杆菌分泌细胞外碱性物质, 其溶解褐煤的能力与 pH 值有关^[26]。高浓度 NaOH 溶液的预处理可以显著提高产气量, 产量与 NaOH 浓度呈正相关。而高浓度 NaOH 溶液对微生物有害, 可能会抑制其降解煤的作用。NaOH 溶液对褐煤的表面结构有影响, 褐煤表面的含氧基团在用碱性溶液处理后解离^[14,25]。

表面活性剂可改变煤的表面电位和亲水性, 促进生物酶在煤表面的吸附, 降低煤的表

面张力, 从而促进煤的溶解、增加煤的生物有效利用性^[14]。金属离子普遍存在于煤中, 并将煤的各种结构单元结合在一起。真菌产生的螯合剂能与这些金属离子发生反应, 形成金属螯合物并解聚煤的分子结构、产生水溶性小分子^[14]。

储层原位环境与实验室培养条件下的微生物群落结构和多样性存在显著差异^[27]。煤层地质与水文条件对原位煤的气化影响同样重要^[28]。原位煤层温度、pH 和压力等环境因素的调节成本大或无法实现, 而浅部煤层接受地表水或大气降水输入可提供充足的微生物和营养物供给^[27-29]。因此, 人为改造或选择适宜的原位环境条件对加速煤的生物气化进程至关重要。

2.2 H₂O₂ 预处理煤的研究进展

化学预处理的常见问题是化学残余物、pH 值和盐度对环境的影响, 所以需对预处理后的环境进行调节以使其适合微生物生存。H₂O₂ 是一种较为适宜的化学试剂, 它对 pH 值和盐度的影响较小, 也不会引入外来化学物质^[30]。H₂O₂ 可降低芳香碳含量、将煤降解为有机酸, 从而显著提高煤的生物利用度。褐煤经 H₂O₂ 预处理后, 其芳香结构被氧化、芳香单元被裂解, 腐殖酸等有机酸含量增加, 可供产甲烷菌用于产出甲烷^[31]。当褐煤完全浸入 1% H₂O₂ 溶液时, 生物甲烷产生所需的低分子量有机酸随处理时间的延长而增加^[32]。Hag 等^[33]使用 H₂O₂ 溶液溶解褐煤, 通过研究煤中微生物群落代谢活动评估生物甲烷的生成潜力。煤的生物转化效率与 H₂O₂ 浓度密切相关, 5% H₂O₂ 溶液处理后煤的转化率最高。然而, 当 H₂O₂ 溶液浓度达到 10% 时, 产生的生物甲烷量并没有达到预期。煤的增溶是通过 H₂O₂ 转化为羟基自由基来实现的, 而高浓度 H₂O₂ 溶液使煤中的大分子部分或完全转化为 CO₂, 因为过度氧化大大降低溶解有机碳的浓度^[14]。

用 H_2O_2 预处理亚烟煤后, 溶解有机酸和有机碳类型和含量显著增加, 尤其是含氧化合物, 如脂肪族羧酸、醇、醚、酮以及含氧单环脂肪族和芳香烃等^[34–36]。Chen 等^[34]用 H_2O_2 处理亚烟煤使甲烷产量在 30 d 内提高 10 倍, 甲烷产量随 H_2O_2 浓度增大和预处理时间延长呈指数增加, 但达一定浓度和时间增产效果不明显。Wang 等^[35]和 Liu 等^[36]用 H_2O_2 预处理 Powder River 盆地亚烟煤改变煤衍生化合物的有机组成和整体分布, 短链羧酸(C_1 至 C_6)等不稳定化合物增多有助于缩短生物气产出周期, 不易被生物降解成分也发生部分降解。烟煤用 H_2O_2 处理后, 其可萃取物含量增加。即使是无烟煤, 用 H_2O_2

处理也能改善其芳香性^[30–31]。Guo 等^[37]用 H_2O_2 对无烟煤进行预处理, 发现高浓度、长时间的 H_2O_2 预处理可提高生物甲烷产量。芳香烃、烷烃环、碳碳双键等在 H_2O_2 作用下发生解聚生成含氧官能团, 厌氧菌群可进一步降解含氧官能团, 因此通过 H_2O_2 预处理也可提高高阶煤生物甲烷产量^[31,37]。

为厘清 H_2O_2 预处理煤后生物甲烷的生成潜力, 诸多学者针对不同储层煤样利用不同浓度 H_2O_2 预处理(表 1)。研究结果表明, 低阶煤经高浓度 H_2O_2 处理后甲烷产量普遍大幅增加, 部分研究证实高浓度 H_2O_2 浸泡也可使高阶煤产甲烷量有所提升。Aramaki 等^[32]提出用 H_2O_2

表 1 不同煤储层用 H_2O_2 预处理生物气化实验条件和结果

Table 1 Experimental conditions and results of H_2O_2 pretreated biogasification in different coal reservoirs

| Site | Coal rank | $T/^\circ\text{C}$ | t/d | pH | Coal particle size | Solid-to-liquid ratio | $c(\text{H}_2\text{O}_2)/\%$ | Methane yield/ ($\mu\text{mol/g}$) | Literature |
|---|-----------------------------------|--------------------|--------------|--------|----------------------|-----------------------|------------------------------|---|------------|
| Tempoku coal field, Hokkaido, Japan | Lignite | 25 | 180 | 7 | <0.106 mm | 1:100 | 1 | 500.000 | [32] |
| Surat Basin, Australian | Subbituminous coal ($R_o=0.45$) | — | 30 | 7 | <300 μm | — | 10 | 234.000 | [34] |
| Bowen Basin, Australian | Subbituminous coal ($R_o=0.45$) | — | 30 | 7 | <300 μm | — | 10 | 223.700 | [34] |
| Bowen Basin, Australian | Bitumite ($R_o=1.13$) | — | 30 | 7 | <300 μm | — | 10 | 0.212 | [34] |
| Powder River Basin, America | Subbituminous coal | 25 | 529 | 7 | $8\times5\times4$ cm | — | 3 | 500.000 | [35] |
| Powder River Basin, America | Subbituminous coal | 30 | 184 | 7 | <0.25 mm | — | 3 | 552.600 | [36] |
| Qinshui Basin, China | Anthracite | 35 | 23 | 8 or 9 | 0.15–0.25 mm | 1:100 | 30 | 254.970 | [37] |
| Red River Basin, Vietnam | Low-rank coal | 30 | 500 | 7 | <250 μm | 1:30 | 3 | 218.500 | [24] |
| Tunlan coal mine Lvliang, Shanxi, China | Bitumite | 35 | 15 | 7 | <0.075 mm | 1:5 | 0.05 | 179.970 | [30] |
| Qinshui Basin, China | High-rank coal | 35 | 35 | 7 | <0.15 mm | — | 0.5 | 68.000 | [31] |
| Shanxi Zuoquan county, China | Middle-rank coal | 35 | 35 | 7 | <0.15 mm | — | 0.5 | 57.000 | [31] |

作为增溶剂的地下培养和气化概念, 以提高日本北海道北部褐煤的原位生物甲烷含量, 即向煤层高压注入 H_2O_2 溶液以快速生成低分子量有机物用于甲烷生成。地下储层的酸碱度被调节后, 可在不添加外源菌群、还原剂和其他营养物质的前提下提高微生物降解煤大分子的效率^[33,38]。此外, 在现场应用 H_2O_2 预处理前应全面评估其环境危害效应^[26]。

2.3 超临界 CO_2 预处理煤的研究进展

微生物产出煤层气因在煤炭改性、煤层气再生及环境友好等方面的独特性而受到关注^[39-40]。然而, 煤的生物气化效果尚未达到预期, 一方面原因是煤的复杂分子结构限制微生物的降解作用, 另一方面是可被微生物利用的低分子量有机物可能困在煤的孔隙结构无法被微生物充分利用, 这共同导致煤的生物利用率低^[41]。溶剂萃取使芳香烃或脂肪烃支链断裂、官能团或侧链分离, 萃取过程削弱了煤的不规则三维空间交联结构, 微生物更容易进入煤的内部结构^[42]。乙醇作为一种有效的萃取溶剂使煤生物气化效率增加, 而对某些煤阶煤样也可能产生抑制作用, 其原因尚不清楚^[43-44]。Yang 等^[45]用异源细菌进行褐煤产气发酵实验, 发现浓度为 1% 的乙醇溶液处理后产气量翻倍, 乙醇没有明显改变细菌群落, 但强烈影响古菌群落甚至改变甲烷生成途径, 所以对不同煤样应确定其合适溶剂类型和浓度。 CO_2 萃取技术因其无害高效提高小分子有机物溶解性被广泛用于提取各种混合物中的活性物质。有研究表明 CO_2 萃取可有效溶解煤中的有机物, 萃取过程涉及的非共价键的破坏导致小分子有机物从煤的大分子网络中分离并降低煤的芳香性, 煤的孔隙连通性得到改善。特别是在超临界条件下 CO_2 在煤中的扩散和溶解度大大提高^[46-47]。因此, 将 CO_2 萃取应用于煤的生物气化进一步提高该技术的可行

性、高效性和实用性^[46]。

产甲烷菌在最佳温度、压力和其他物化条件下将煤降解为甲烷需要 H_2 和 CO_2 的直接或间接参与。迄今为止发现的大多数生物成因煤层气储层都是通过 CO_2 还原产生的, 几乎所有类型的产甲烷菌都可通过 CO_2 还原产生甲烷。此外, CO_2 驱替煤层甲烷已成为提高煤层气采收率的常规方法^[39-41]。Guo 等^[39]基于超临界 CO_2 萃取原理以提高煤的生物气化效率, 对无烟煤和烟煤进行超临界 CO_2 萃取, 经萃取后的无烟煤和烟煤甲烷产率分别提高 734.85% 和 148.15%, 对芳香烃的萃取占比最大。经亚临界 CO_2 萃取的煤的甲烷产量几乎没有增加。超临界 CO_2 萃取后形成更多甚至新的官能团以提高煤的生物有效利用性, 比表面积和总孔隙体积增加, 为微生物和酶提供更多的作用位点, 证明了超临界 CO_2 萃取对于微生物降解煤产出煤层气的可行性^[39,41]。

地质封存 CO_2 为减碳提供新思路。由于不可采煤层的广泛分布, 可将其用于 CO_2 储存。而煤层存在 CO_2 泄漏的危险, 通过微生物代谢将其转化为生物甲烷是解决这一问题的有效途径^[46]。大多数地下煤层是高度还原环境, 其中产甲烷菌可利用碳酸氢盐作为主要电子受体为甲烷生成创造有利条件。因此, 原位煤层的 CO_2 达到超临界及最佳萃取增产条件, 对于提升煤的生物气化和 CO_2 的生物转化具有重要意义^[46-47]。一定埋深的煤层气储层(800–1 000 m)的温压条件易达到 CO_2 超临界态, 超临界 CO_2 的扩散系数大幅增加、储层孔裂隙系统迁移通道放大、煤中孔裂隙结构中小分子有机物的溶解性相应增强^[44]。张亦雯等^[31]以超临界 CO_2 对烟煤萃取确定最佳产气条件(温度、压力、时间、样品粒度), 煤样经萃取后含水量、挥发分降低, 灰分和固定碳增多, 大量挥发分被萃取用于生物产

甲烷作用,且萃取后煤中支链增多、脂肪链变短、比表面积增大。微生物代谢作用降解煤可明显延长煤层气储层产气周期、增加总产气量;而超临界 CO_2 萃取作用可改变煤的分子结构、释放煤孔隙中原本未能被微生物充分利用的有机成分,超临界 CO_2 萃取与微生物代谢联合作用可能出现另一个产气高峰,实现二氧化碳减排和煤层气增产的双重效应(图 1)^[39,44]。

3 煤的物理化学性质对微生物作用的响应

孔裂隙发育差、渗透性低是制约我国煤层气开采的问题之一,而微生物代谢作用可明显改善煤层孔裂隙系统、增加其渗透性^[4]。微生物难以进入煤的纳米孔隙,但其分泌物可通过纳米孔隙传递,如水解的有机小分子或甲烷可进入煤的微孔发生吸附,也可在微米孔隙发生堆积^[3]。张攀攀等^[48]以无烟煤、烟煤和褐煤富集培养原位微生物以产出生物甲烷,随煤阶降低产甲烷量增加,烟煤和褐煤大孔与中孔孔容增大、微孔和超微孔孔容减小,无烟煤和烟煤

微孔孔隙表面粗糙度增大、过渡孔孔隙复杂度减小,微生物附着、溶蚀和代谢中间产物的滞留引起孔隙改变。夏大平等^[49]利用 3 种不同煤阶煤在实验室条件进行煤的生物气化实验,发现生物降解煤的过程降低了煤大分子芳香度、减少和缩短其官能团和侧链,经微生物作用后 3 种煤的大孔孔容及其占比都增大,总孔容、孔隙度、有效孔隙相应增大,小孔和微孔孔容减小造成孔比表面积降低,导致其吸附能力降低利于气体解吸,所以煤生物气化的过程不仅增加煤层甲烷含量,还利于气体解吸、增强煤层渗透性。郭红玉等^[50]的研究证明微生物代谢增加煤样的孔隙率、促使新孔形成和老孔扩展,煤的含气饱和度、临界解吸压力和采收率也相应提高,随煤阶增大煤的亲甲烷能力降低、产气量减少。由于产甲烷菌易吸附在低阶煤表面,微生物作用低阶煤的效果尤其突出。微生物作用对煤的微米级孔隙改善作用明显、孔径明显增大,煤岩孔隙的改善利于煤层气开采^[51]。

产甲烷微生物群落在厌氧条件对煤的生物转化是一个极为复杂的过程,势必引起煤的各

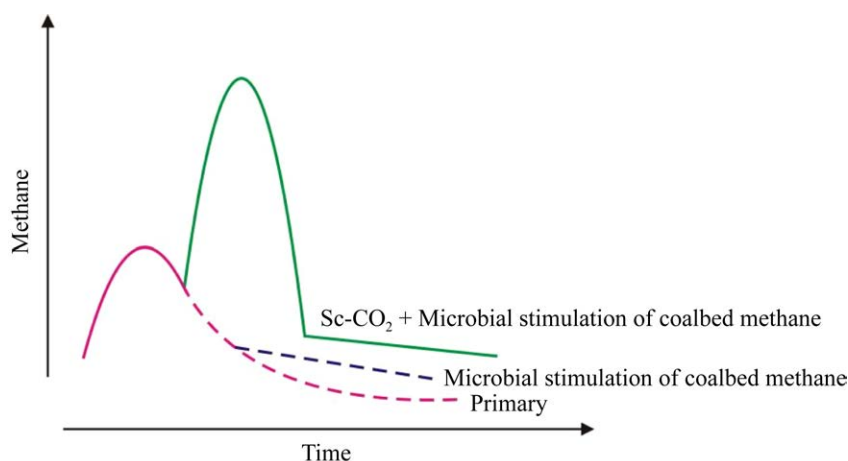


图 1 超临界 CO_2 萃取和微生物作用影响煤储层产甲烷量曲线^[39]

Figure 1 Methane production curve of coal reservoir affected by super-critical CO_2 enhanced coalbed methane and microbially enhanced coalbed methane^[39].

项化学参数的改变,如C、O含量降低,N、H含量增加,挥发分和灰分含量高于初始状态,微量元素含量和赋存状态也发生较大变化^[52]。挥发性脂肪酸是煤生物气化的中间产物,可作为重要的监测指标,在反应初期煤中芳香环、脂肪环、杂环化合物和苯的衍生物被生物利用生成挥发性脂肪酸作为产气前体物质^[52-53]。王爱宽^[54]以云南昭通盆地褐煤为底物,通过实验培养原位菌群进行产气,产气过程分为2个阶段,第一阶段是镜质组产气,第二阶段是惰质组、壳质组产气,2个阶段产甲烷菌分别以醋酸发酵和二氧化碳还原方式产出甲烷,产甲烷菌丰度和活性与腐植组含量决定产气量,细菌在降解过程优先作用低碳正构烷烃,后期才逐渐消耗长链烷烃。简阔^[55]培养褐煤、长焰煤产气发现多元化的生物降解方式以及微生物降解作用的两面性。

以内蒙古东部褐煤为碳源并通过驯化的混合菌群进行产气实验,微生物作用后煤中醚氧键、羧基和羰基减少,脂肪烃长链和侧链减少,煤中的小分子结构被破坏和利用,芳环结构基本保持不变,羟基可能是生物酶与煤表面结合的位点^[56]。Guo等^[57]通过富集培养沁水盆地无烟煤,并对微生物生长条件优化。降解煤过程中,芳香烃变化不明显,含氧化学键和脂肪族基团发生明显改变,小分子的芳基醚、甲基等被利用产生甲烷。脂肪酸和短链脂肪化合物可能是培养早期阶段甲烷生成的主要可用物,而脂肪醇和中链脂肪化合物是后期阶段的主要可用物。因此,不同煤阶煤均可用于微生物作用产出甲烷,未经预处理的煤中芳香结构难以被生物降解。用H₂O₂处理亚烟煤后,增多的短链羧酸等不稳定且易被微生物降解的组分缩短甲烷产出周期,难降解成分经预处理后实现部分降解^[36]。H₂O₂预处理无烟煤后,煤中的芳香烃、

脂肪烃发生解聚,生成厌氧菌群可降解的含氧官能团。因此,H₂O₂预处理主要通过增加含氧官能团和改造煤的芳香结构促进煤的生物降解、提高生物甲烷产量^[37]。Guo等^[58]用NaOH溶液对沁水盆地无烟煤预处理以改变煤的结构、促进煤的生物降解。NaOH溶液导致多取代芳烃略有减少、低取代芳烃略有增加、羰基数量减少、醇类和芳香醚中碳氧单键增加、脂肪族链分支度增加。低取代芳香烃易于被产甲烷功能微生物利用,芳香醚中不稳定的碳氧单键为微生物提供更多作用位点,脂肪链分支程度的增加为甲基营养型产甲烷菌提供更多的甲基基团作用点^[14,58]。

4 结论

煤的生物气化作为新兴研究领域,在煤的物理化学性质对生物降解的影响及响应方面已取得一定认识。目前,实验室条件下利用不同储层、不同煤阶煤样的生物气化实验取得良好效果,但商业化条件仍不成熟,存在部分问题亟待解决:

(1) 不同储层煤的物化性质有所差异,煤的内部因素影响气化进程可能因地制宜。因此,应加强不同储层影响煤生物气化的主控因素研究,寻找提高不同储层煤生物有效利用性的主要手段,并阐明主控因素差异化的原因。

(2) 不同储层的地下微生物丰度和多样性大相径庭,影响煤生物降解的潜力与限制的生物机理尚未形成统一认识。因此,应加强参与煤生物降解的微生物群落协同共生的遗传学机制,阐明其中各类微生物的功能潜力。

(3) 预处理手段可能对微生物生存代谢的原位环境造成负面影响。因此,实验室研究需进一步模拟原位生态系统下预处理手段作用后的微生物群落的代谢响应,以及煤的预处理用

于现场储层的可行性、经济性和可持续性。

(4) 原位储层环境比实验室复杂得多,许多控制因素仍未知,微生物作用增产煤层气技术用于现场工业化仍缺乏现场实验与理论支撑。因此,区块尺度上原位储层与微生物代谢的耦合关系有待深入研究。

参考文献

- [1] Zhao WZ, Su XB, Xia DP, Li D, Guo HY. Contribution of microbial acclimation to lignite biomethanization. *Energy & Fuels*, 2020, 34(3): 3223–3238.
- [2] He H, Zhao 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.
- [3] 苏现波, 夏太平, 赵伟仲, 伏海蛟, 郭红光, 何环, 鲍园, 李丹, 魏国琴. 煤层气生物工程研究进展. *煤炭科学技术*, 2020, 48(6): 1–30.
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)
- [4] 武俐, 王海坡, 李鹏, 赵同谦, 曹斌. 生物成气中离子和微量元素变化特征及健康风险评价. *煤炭学报*, 2021, 46(3): 994–1002.
Wu L, Wang HP, Li P, Zhao TQ, Cao B. Variation characteristics of typical ions and trace elements and health risk assessment in the process of coal gasification by microorganism. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(3): 994–1002. (in Chinese)
- [5] Davis KJ, Gerlach R. Transition of biogenic coal-to-methane conversion from the laboratory to the field: a review of important parameters and studies. *International Journal of Coal Geology*. 2018, 185: 33–43.
- [6] Xia DP, Huang S, Yan XT, Yuan RF. Influencing mechanism of Fe^{2+} on biomethane production from coal. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 91: 103959.
- [7] 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: 245.
- [8] Bao Y, Huang HP, He DS, Ju YW, Qi Y. Microbial enhancing coal-bed methane generation potential, constraints and mechanism-a mini-review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35: 68–78.
- [9] Chen TY, Zheng H, Hamilton S, Rodrigues S, Golding SD, Rudolph V. Characterisation of bioavailability of Surat Basin Walloon coals for biogenic methane production using environmental microbial consortia. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 179: 92–111.
- [10] Li Y, Tang SH, Zhang SH, Xi ZD. *In situ* analysis of methanogenic pathways and biogeochemical features of CBM co-produced water from the Shizhuangnan block in the southern Qinshui Basin, China. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5466–5475.
- [11] Li Y, Shi W, Tang SH. Microbial geochemical characteristics of the coalbed methane in the Shizhuangnan block of Qinshui Basin, North China and their geological implications. *Acta Geologica Sinica: English Edition*, 2019, 93(3): 660–674.
- [12] 聂志强, 杨秀清, 韩作颖. 不同煤阶生物成因煤层气微生物群落的功能及多样性研究进展. *微生物学通报*, 2019, 46(5): 1127–1135.
Nie ZQ, Yang XQ, Han ZY. Function and diversity of microbial community in biogenic coal-bed methane with different coal ranks: a review. *Microbiology China*, 2019, 46(5): 1127–1135. (in Chinese)
- [13] 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.
Zhang JL, Guo HG, Han Q, Li YP, Wang K. Discussion about the mechanism and main influencing factors of the production of biogenic coalbed methane. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(6): 1–6. (in Chinese)
- [14] Zhang D, He H, Ren Y, Haider R, Urynowicz M, Fallgren PH, Jin Song, Ali MI, Jamal A, Sabar MA, Guo HG, Liu FJ, Huang ZX. A mini review on biotransformation of coal to methane by enhancement of chemical pretreatment. *Fuel*, 2022, 308: 121961.
- [15] Ritter D, Vinson D. Enhanced microbial coalbed methane generation: a review of research, commercial activity, and remaining challenges. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 146: 28–41.
- [16] Haider R, Ghauri MA, Rahim MU. On comparison between fungal and bacterial pretreatment of coal for enhanced biogenic methane generation. *Geomicrobiology Journal*, 2018, 35(5): 432–437.

- [17] Huang Z, Liers C, Ullrich R, Hofrichter M, Urynowicz MA. Depolymerization and solubilization of chemically pretreated powder river basin subbituminous coal by manganese peroxidase (MnP) from *Bjerkandera adusta*. *Fuel*, 2013, 112: 295–301.
- [18] Robbins SJ, Evans PN, Parks DH, Golding SD, Tyson GW. Genome-centric analysis of microbial populations enriched by hydraulic fracture fluid additives in a coal bed methane production well. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7: 731.
- [19] Raudsepp MJ, Gagen EJ, Evans P, Tyson GW, Golding SD, Southam G. The influence of hydrogeological disturbance and mining on coal seam microbial communities. *Geobiology*, 2016, 14(2): 163–175.
- [20] Huang Z, Urynowicz MA, Colberg PJS. Stimulation of biogenic methane generation in coal samples following chemical treatment with potassium permanganate. *Fuel*, 2013, 111: 813–819.
- [21] Huang Z, Urynowicz MA, Colberg PJS. Bioassay of chemically treated subbituminous coal derivatives using *Pseudomonas putida* F1. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 115: 97–105.
- [22] Alvarez R, Clemente C, Gomez-Limon D. The influence of nitric acid oxidation of low rank coal and its impact on coal structure. *Fuel*, 2003, 82(15/17): 2007–2015.
- [23] Jian K, Chen G, Guo C, Ma GS, Ru ZL. Biogenic gas simulation of low-rank coal and its structure evolution. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 173: 1284–1288.
- [24] Huang ZX, Urynowicz MA, Haider R, Sattar H, Saleem M, Hoang L, Han NT, To KA, Le QH, Ali MI, Guo HG, He H, Liu FJ. Biogenic methane generation from Vietnamese coal after pretreatment with hydrogen peroxide. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(13): 18713–18721.
- [25] Machnikowska H, Pawelec K, Podgorska A. Microbial degradation of low rank coals. *Fuel Processing Technology*, 2002, 77–78: 17–23.
- [26] Jiang F, Li Z, Gao T, Yang J, Qin Z. The biosolubilization of lignite by *Bacillus* sp. Y7 and characterization of the soluble products. *Fuel*, 2013, 103: 639–645.
- [27] 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*, 2020, 12: 130.
- [28] Shi W, Tang SH, Huang WH, Zhang SH, Li ZC. Distribution characteristics of C–N–S microorganism genes in different hydraulic zones of high-rank coal reservoirs in Southern Qinshui Basin. *ACS Omega*, 2021, 6, 33: 21395–21409.
- [29] Li Y, Chen J, Tang SH, Zhang SH, Xi ZD. Biogeochemical assessment of the coalbed methane source, migration, and fate: a case study of the Shizhuangnan block, southern Qinshui Basin. *ACS Omega*, 2022, 7(9): 7715–7724.
- [30] 成雅彤, 宁舒苗, 郭红光, 张攀攀. H₂O₂ 预处理联合生物厌氧降解对烟煤孔隙的影响. *煤矿安全*, 2021, 52(1): 8–12.
- Cheng YT, Ning SM, Guo HG, Zhang PP. Effect of H₂O₂ pretreatment combined with anaerobic biodegradation on pore structure of bituminous coal. *Safety in Coal Mines*, 2021, 52(1): 8–12. (in Chinese)
- [31] 张亦雯, 郭红光, 李亚平, 李兴凤, 张攀攀. 过氧化氢预处理中/高煤阶煤增产生物甲烷研究. *煤炭科学技术*, 2019, 47(9): 262–267.
- Zhang YW, Guo HG, Li YP, Li XF, Zhang PP. Study on medium/high rank coal-producing methane with hydrogen peroxide pretreatment. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(9): 262–267. (in Chinese)
- [32] Aramaki N, Tamamura S, Ueno A, Badrul AAKM, Murakami T, Tamazawa S, Yamaguchi S, Aoyama H, Kaneko K. Experimental investigation on the feasibility of industrial methane production in the subsurface environment via microbial activities in northern Hokkaido, Japan—a process involving subsurface cultivation and gasification. *Energy Conversion and Management*. 2017, 153: 566–575.
- [33] 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.
- [34] Chen TY, Rodrigues S, Golding SD, Rudolph V. Improving coal bioavailability for biogenic methane production via hydrogen peroxide oxidation. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 402–414.
- [35] Wang QR, Guo HG, Wang HJ, Urynowicz MA, Hu AY, Yu CP, Fallgren P, Jin S, Zheng H, Zeng RJ, Liu FJ, Chen B, Zhang RG, Huang ZX. Enhanced production

- of secondary biogenic coalbed natural gas from a subbituminous coal treated by hydrogen peroxide and its geochemical and microbiological analyses. *Fuel*, 2019, 236: 1345–1355.
- [36] Liu FJ, Guo HG, Wang QR, Haider R, Urynowicz MA, Fallgren PH, Jin S, Tang MC, Chen BB, Huang ZX. Characterization of organic compounds from hydrogen peroxide-treated subbituminous coal and their composition changes during microbial methanogenesis. *Fuel*, 2019, 237: 1209–1216.
- [37] Guo HG, Han Q, Zhang JL, Liang WG, Huang ZX, Urynowicz M, Ali MI. Available methane from anthracite by combining coal seam microflora and H₂O₂ pretreatment. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(2): 1959–1970.
- [38] Tamamura S, Murakami T, Aramaki N, Ueno A, Badrul AA, Haq SR. Reaction of lignite with dilute hydrogen peroxide to produce substrates for methanogens at in situ subsurface temperatures. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 167: 230–237.
- [39] Guo HG, Zhang YJ, Zhang YW, Li XF, Li ZG, Liang WG, Huang ZX, Urynowicz M, Ali MI. Feasibility study of enhanced biogenic coalbed methane production by super-critical CO₂ extraction. *Energy*, 2021, 214: 118935.
- [40] Guo HY, Gao ZX, Xia DP, Yin XJ, Jia JB, Dou YL. Biological methanation of coal in various atmospheres containing CO₂. *Fuel*, 2019, 242: 334–342.
- [41] Guo HY, Gao ZX, Xia DP, Yin XJ, Yu HF, Jia JB. Simulation study on the biological methanation of CO₂ sequestered in coal seams. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34: 171–179.
- [42] Gao ZX, Guo HY, Liu XL, Wang Q, Lv JH, Liu S, Yu HF, Yin XJ. Controlling mechanism of coal chemical structure on biological gas production characteristics. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44: 5008–5016.
- [43] 杨秀清, 梁祺, 韩作颖. 乙醇对生物成气过程中煤地质微生物菌群结构及产气途径的影响. *山西大学学报: 自然科学版*, 2019, 42(4): 941–950.
- Yang XQ, Liang Q, Han ZY. Effect of ethanol on the structure and gas production pathways of coal geological microorganisms in biogas production process. *Journal of Shanxi University: Natural Science Edition*, 2019, 42(4): 941–950. (in Chinese)
- [44] Zhang J, Yip C, Xia CJ, Liang YN. Evaluation of methane release from coals from the San Juan Basin and Powder River Basin. *Fuel*, 2019, 244: 388–394.
- [45] Yang XQ, Liang Q, Chen YM, Wang BY. Alteration of methanogenic archaeon by ethanol contribute to the enhancement of biogenic methane production of lignite. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 2323.
- [46] 张亦雯. 超临界 CO₂ 萃取与微生物降解协同增产中阶煤层气的实验研究. 太原理工大学硕士学位论文, 2019.
- [47] 李兴凤. 高阶煤超临界 CO₂ 与微生物耦联增产煤层气的条件优化及机理研究. 太原理工大学硕士学位论文, 2019.
- [48] 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.
- 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)
- [49] 夏大平, 郭红玉, 马俊强, 司青, 苏现波. 生物甲烷代谢对煤孔隙结构的影响. *天然气地球科学*, 2014, 25(7): 1097–1102.
- Xia DP, Guo HY, Ma JQ, Si Q, Su XB. Impact of biogenic methane metabolism on pore structure of coals. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(7): 1097–1102. (in Chinese)
- [50] 郭红玉, 符超勇, 拜阳, 马俊强, 苏现波. 生物产气对煤层气可采性指标的影响. *天然气工业*, 2017, 37(2): 46–51.
- Guo HY, Fu CY, Bai Y, Ma JQ, Su XB. Influence of biogenic gas production on coalbed methane recoverability parameters. *Natural Gas Industry*, 2017, 37(2): 46–51. (in Chinese)
- [51] 董志伟, 郭红玉, 夏大平, 刘喜乐, 拜阳, 赵国俊. 基于显微 CT 的煤生物降解过程中孔隙演化精细表征. *煤田地质与勘探*, 2019, 47(5): 63–69.
- Dong ZW, Guo HY, Xia DP, Liu XL, Bai Y, Zhao GJ. Micro CT-based meticulous characterization of porosity evolution of coal in the process of biodegradation. *Coal Geology & Exploration*, 2019, 47(5): 63–69. (in Chinese)
- [52] Wang BB, Yu ZS, Zhang YM, Zhang HX. Microbial communities from the Huaibei Coalfield alter the physicochemical properties of coal in methanogenic bioconversion. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 202: 85–94.
- [53] 陈林勇, 王保玉, 郇超, 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.
- Chen LY, Wang BY, Tai C, Guan JD, Zhao H, Wang ML, Han ZY. Composition and conversion of intermediate products in the process of anthracite gasification by microorganism. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(9): 2305–2311. (in Chinese)
- [54] 王爱宽. 褐煤本源菌生气特征及其作用机理. 煤炭学报, 2012, 37(2): 355–356.
- Wang AK. Generation and mechanism of gas from brown coal under action of parent bacterium. *Journal of China Coal Society*, 2012, 37(2): 355–356. (in Chinese)
- [55] 简阔. 低阶煤生物成因气与热成因气模拟及其结构演化研究. 中国矿业大学博士学位论文, 2016.
- [56] 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.
- [57] Guo HG, Zhang YW, Zhang JL, Huang ZX, Urynowicz MA, Liang WG, Han ZY, Liu J. Characterization of anthracite-degrading methanogenic microflora enriched from Qinshui Basin in China. *Energy & Fuels*, 2019, 33(7): 6380–6389.
- [58] Guo HG, Li XF, Zhang JL, Huang ZX, Urynowicz MA, Liang WG. The effect of NaOH pretreatment on coal structure and biomethane production. *PLoS One*, 2020, 15(4): 0231623.

李洋, 工学博士, 讲师, 安徽理工大学地球与环境学院能源地质工程系副主任。主要研究方向为非常规天然气、煤与煤层气地质、煤地球化学和煤系共伴生稀有元素资源等。主持国家自然科学基金青年项目1项、安徽理工大学重点项目1项, 在生物成因煤层气和煤储层生物地球化学等研究方面具有较为丰富的经验, 发表多篇高水平学术论文, 出版专著1部。

