



H₂O₂ 预处理胜利褐煤镜质组的生物产气研究

张昊鹏¹, 张丹¹, 何环^{1,2}, 任义¹, 陈林勇^{3,4}, 刘健^{3,4}, 黄再兴^{5*}

- 1 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116
- 2 中国矿业大学 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116
- 3 易安蓝焰煤与煤层气共采技术有限责任公司, 山西 晋城 048000
- 4 煤与煤层气共采国家重点实验室, 山西 晋城 048000
- 5 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 江苏 徐州 221116

张昊鹏, 张丹, 何环, 任义, 陈林勇, 刘健, 黄再兴. H₂O₂ 预处理胜利褐煤镜质组的生物产气研究[J]. 微生物学报, 2024, 64(6): 1960-1971.

ZHANG Haopeng, ZHANG Dan, HE Huan, REN Yi, CHEN Linyong, LIU Jian, HUANG Zaixing. Biogas production of vitrinite from Shengli lignite pretreated with H₂O₂[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2024, 64(6): 1960-1971.

摘要:【目的】研究 H₂O₂ 处理对煤中镜质组生物产气的影响。【方法】选择内蒙古胜利褐煤作为研究对象, 以实验室前期富集保存的产甲烷微生物作为出发菌群, 首先通过浮选对煤炭进行显微组分分离(高镜质组 GJ、中镜质组 ZJ 和低镜质组 DJ), 并对煤的物化性质进行表征, 然后在固液比 1:15、H₂O₂ 浓度 10%、预处理时间 30 d 条件下用 H₂O₂ 处理不同镜质组含量的样品, 再以处理前后的原煤及残煤进行生物产气实验。采用气相色谱、X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱等方法分析 H₂O₂ 处理前后产气及煤的物化性质变化。【结果】经过 H₂O₂ 预处理后, 煤中镜质组的含量有所下降, 挥发成分增加, 固定碳减少, H₂O₂ 与高镜质组煤样反应更剧烈, 氧含量增加, 碳含量减少。未经处理的煤在 100 d 时产甲烷量为 GJ>ZJ>DJ, 分别为 174.24、164.31、135.52 μmol/g 煤, 而经过 H₂O₂ 预处理的煤在 20 d 后停止产气, 最终产甲烷量分别为 39.63、39.61、41.55 μmol/g 煤, 比原煤产气减少了 77.26%、75.89%和 69.34%。随着镜质组含量的增加, 经过 H₂O₂ 处理后的煤样芳香环层片的层间距 d_{002} 、单层层片的延展度 L_a 和层片的堆叠度 L_c 减小, 而芳香层数 N 增加, 表明晶核结构变小。经过 H₂O₂ 处理后煤芳烃碳、芳香族、C=O 基团和 C=C 基团所占比例增加, 芳环缩合度增大, 含氧官能团变多。【结论】利用 H₂O₂ 长时间处理使煤基质中较易被微生物利用的有机质结构减少, 从而降低了产气能力。

资助项目: 国家自然科学基金(42172187); 中央高校基本科研业务费专项资金(2021ZDPY0210)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (42172187) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2021ZDPY0210).

*Corresponding author. E-mail: zaixing.huang@cumt.edu.cn

Received: 2024-03-04; Accepted: 2024-04-09; Published online: 2024-04-15

关键词: 褐煤; 生物产气; 预处理; H₂O₂; 镜质组

Biogas production of vitrinite from Shengli lignite pretreated with H₂O₂

ZHANG Haopeng¹, ZHANG Dan¹, HE Huan^{1,2}, REN Yi¹, CHEN Linyong^{3,4}, LIU Jian^{3,4}, HUANG Zaixing^{5*}

1 School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

2 Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization of the Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

3 Yi'an Lanyan Coal and CBM Co-mining Technology Co., Ltd., Jincheng 048000, Shanxi, China

4 State Key Laboratory of Coal and CBM Co-mining, Jincheng 048000, Shanxi, China

5 National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

Abstract: [Objective] To study the effect of hydrogen peroxide (H₂O₂) treatment on biogas production of vitrinite from coal. [Methods] Shengli lignite collected from Inner Mongolia was used in this study. The methanogenic microbial consortium previously enriched and preserved in our laboratory was used as the inoculum. Coal macerals were separated by floatation, which yielded three samples containing high vitrinite (GJ), medium vitrinite (ZJ), and low vitrinite (DJ). After being characterized, the samples were treated with 10% H₂O₂ for 30 days at a solid-to-liquid ratio of 1:15. Biogas production experiments were conducted with the coal samples before and after treatment. Gas chromatography was employed to analyze the gas composition, and X-ray diffractometry and Fourier transform infrared spectroscopy were employed to study the physical and chemical properties of the coal before and after treatment as well as after gas production. [Results] The coal samples after H₂O₂ treatment showcased reduced vitrinite content and carbon fixation and increased volatile matter. The reaction was more intense in the coal sample with high content of vitrinite, accompanied by increased oxygen content and reduced carbon. Methane yields from untreated coal samples on day 100 followed the order of GJ (174.24 μmol/g coal) > ZJ (164.31 μmol/g coal) > DJ (135.52 μmol/g coal). However, the coal samples pretreated with H₂O₂ ceased gas production after day 20, with the gas yields of 39.63, 39.61, and 41.55 μmol/g coal, respectively, representing reductions of 77.26%, 75.89%, and 69.34%, respectively, compared with those from the coal samples without treatment. Furthermore, as vitrinite content increased, the coal samples demonstrated decreased layer spacing (d_{002}) of the aromatic ring lamellae, ductility (L_a) of the single-layer lamellae, and stacking degree (L_c) of the lamellae and increased number of aromatic layers (N) after H₂O₂ treatment, which indicated that the crystal nuclei appeared smaller. In addition, H₂O₂ treatment led to increased proportions of aromatic carbons, aromatic moieties, C=O groups, and C=C groups, enhanced aromatic ring condensation, and increased number of oxygen-containing functional groups. [Conclusion] Long-term H₂O₂ treatment reduces organic

matter that is readily bioavailable in coal matrix, thereby decreasing gas production.

Keywords: lignite; biogas production; pretreatment; hydrogen peroxide; vitrinite

煤炭是重要的化石能源,也是我国的主体能源。根据中华人民共和国自然资源部编写的《2022年全国矿产资源储量统计表》(https://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/kc_19263/kczycltjb/202306/P020230616459038614750.pdf),我国已探明的煤炭资源储量为2 070.12亿t。然而,随着全球对煤炭的需求不断攀升,传统的燃煤方式所带来的环境污染和未能充分利用煤炭资源的问题日益凸显,例如温室气体和燃烧不完全有毒气体的排放、空气质量恶化、灰烬填埋造成的土壤污染等^[1-2],这一现状不仅加剧了大气中二氧化碳和有害气体的排放^[3],也对全球环境和气候造成了严重影响^[4]。在“碳达峰”“碳中和”目标的背景下,推进煤炭清洁高效利用是实现“双碳”目标的重要途径^[5-6]。有学者提出利用微生物处理煤炭产生甲烷,因具有污染少、能量高等优点,近年来被广泛关注。然而,煤生物产气周期长且产量少,是制约该技术运用的主要瓶颈,其主要原因是煤中可直接被微生物利用以产气的有效组分含量较低,因此有研究人员提出利用预处理的方法来提高煤中有机组分的生物可利用性^[7-8]。

目前常采用的预处理方法包括物理、化学和生物等多种方式。物理预处理包括粉碎、干燥和喷雾冷却等步骤,通过增加煤炭表面积和底物的暴露度,从而有利于气化反应的进行。化学预处理主要是利用一些氧化剂和螯合剂破坏煤的化学键,目前已证明可以提高生物甲烷产量的氧化剂包括 H_2O_2 ^[9]、 NaOH ^[10]、 HNO_3 ^[11]和 KMnO_4 ^[8]等,这些化学试剂使复杂的煤结构变得疏松,将大分子聚合物分解为小分子结构。生物预处理主要是利用真菌和生物酶对煤进行降解和转化,以提高其生物可利用性^[12-13]。其中 H_2O_2 预处理技

术作为一种有效的方法,其氧化性极强,反应只产生 O_2 和 H_2O ,不会对环境造成危害。张亦雯等^[14]将3种不同浓度的 H_2O_2 分别对中/高阶2种煤阶的煤样进行预处理,结果发现预处理之后的高煤阶煤增产161%,中煤阶煤增产338%,并且高阶残煤降解产甲烷量与 H_2O_2 的浓度呈正相关。Tamamura等^[15]研究0.3%的 H_2O_2 与煤炭在模拟地下温度(10–50℃)条件下反应,结果表明低浓度的 H_2O_2 能够有效溶解褐煤,并且还能使甲烷产量增加。Aramaki等^[16]通过向煤层中注入 H_2O_2 来生产生物甲烷,证实了小分子酸的含量会随着浸入时间的延长而增加。Huang等^[17]用3.0%的 H_2O_2 处理煤样90d,煤溶解率达到了45.4%,而且有机碳含量增加。

从煤岩学角度可以将煤分为镜质组、惰质组、壳质组3种显微组分;镜质组是由成煤植物的木质纤维组织经腐殖化作用和凝胶化作用而形成;惰质组主要由成煤植物的木质纤维组织受丝炭化作用转化形成,少数惰质体来源于真菌遗体,或是在热演化过程中次生;壳质组主要来源于高等植物的繁殖器官、保护组织、分泌物和菌藻类,以及与这些物质相关的降解物,也称为类脂组^[18-21]。王爱宽等^[22]通过对褐煤中有机显微组分进行富集分选后,利用原煤及单镜质组和惰质组为产气底物开展生物气模拟产出实验,发现镜质组含量与气体生成总量之间呈现正相关关系,而惰质组的存在则会对生物气产起到抑制作用。

综上所述,通过 H_2O_2 处理可以提高生物煤层气产量,煤中镜质组是产甲烷的主要底物,但是经 H_2O_2 长时间处理后的残煤还能否产气,产气如何以及影响的原因还不太清楚。因此,在本研究中我们选用胜利褐煤作为研究对象,首先对

煤进行筛分处理, 得到不同镜质组的样品, 然后使用 H_2O_2 对其进行 30 d 处理获得残煤, 用实验室前期保存的产甲烷菌群对处理前后样品进行生物产气实验, 采用气相色谱(gas chromatography, GC)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)等对煤生物产气过程及产气前后的物理化学性质进行分析, 以期阐明 H_2O_2 处理对褐煤产甲烷的影响规律提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 煤样和镜质组样品的制备

褐煤样品取自内蒙古胜利矿区 6 号煤层, 物理破碎筛分至 0.5 mm 以下, 自然干燥处理, 采取手工筛选和浮沉分离法对镜质组进行了分离富集^[11], 得到 3 种不同镜质组含量的煤样品: 低镜质组(DJ)、中镜质组(ZJ)和高镜质组(GJ)。根据国标(GB/T 16773—2008)^[23]制备粉煤光片, 然后根据国标(GB/T 8899—2013)^[24]对各密度级样品中的镜质组进行分析。参照前期实验条件^[12], 在固液比 1:15、 H_2O_2 浓度 10%、预处理时间 30 d 条件下对煤进行预处理, 这个条件选择更有利于处理液产气^[25], 原因是处理时间比较长, 煤结构中可利用性较高的有机质被溶解到了处理液中。将处理后得到的混合液 2 000 r/min 离心 20 min, 分离得到的固相样品于 60 °C 干燥箱中干燥 4 h, 得到处理后低镜质组固体(clh-DJ-G)、处

理后中镜质组固体(clh-ZJ-G)和处理后高镜质组固体(clh-GJ-G), 分析处理后样品中镜质组含量。根据国标(GB/T 30732—2014, GB/T 31391—2015)^[26-27]对样品进行工业分析和元素分析。

1.2 产甲烷微生物和生物产气实验

研究所用产甲烷菌为实验室前期富集保存^[25], 所用培养基^[12]成分(g/L): $MgCl_2$ 0.1, KH_2PO_4 0.4, KCl 0.2, $NaHCO_3$ 1.0, NaCl 2.0, NH_4Cl 1.0。在培养基中加入刃天青(0.001 g/L), 转入厌氧瓶后用封口膜封口, 高压灭菌完成后置于厌氧培养箱中, 冷却后通过微孔滤膜过滤器加入 $Na_2S \cdot 9H_2O$ (0.5 g/L)。

以处理前后不同镜质组含量的煤样品为唯一碳源, 进行生物产气实验, 具体设置如表 1 所示。将产气样品于 35 °C 培养箱中培养 100 d, 每 10 d 采用气相色谱仪(ThermoFisher Scientific 公司)检测厌氧瓶中的 CH_4 含量, 测试条件参照文献[13]。产气结束后通过布氏漏斗抽滤装置将样品进行固液分离, 将固体样本烘干备用, 样品编码为产气后低镜质组固体(cqh-DJ-G)、产气后中镜质组固体(cqh-ZJ-G)、产气后高镜质组固体(cqh-GJ-G)。

1.3 煤样品的 XRD

将 1.1 和 1.2 中制备得到的样品破碎到 0.045 mm, 采用 XRD (Bruker 公司)分析样品中矿物的物相组成变化, 并使用 MDI Jade5.0 对衍射谱结果进行解谱分析, 仪器测试条件如下: 40 kV

表 1 产甲烷培养体系

Table 1 Culture system for biomethane production

Coal sample	Substrate	Medium (mL)	Inoculum (mL)
DJ	5 g low vitrinite raw coal	100	10
ZJ	5 g medium vitrinite raw coal	100	10
GJ	5 g high vitrinite raw coal	100	10
clh-DJ-G	5 g low vitrinite residual coal	100	10
clh-ZJ-G	5 g medium vitrinite residual coal	100	10
clh-GJ-G	5 g high vitrinite residual coal	100	10

电压、30 mA 电流、Cu 阳极靶材料。利用 Bragg 和 Scherrer 方程计算得到反映“煤晶核”大小和结构的延展度 L_a 和堆砌度 L_c ，以及层间距 d_{002} 和芳香片层数 N 等微晶结构参数。 d_{002} 、 L_c 、 L_a 和 N 分别由公式(1-4)计算。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \quad (1)$$

$$L_c = \frac{K_c \lambda}{\beta_{002} \cos\theta_{002}} \quad (2)$$

$$L_a = \frac{K_a \lambda}{\beta_{100} \cos\theta_{100}} \quad (3)$$

$$N = \frac{L_a}{d_{002}} + 1 \quad (4)$$

式中， d_{002} ：层间距，nm； λ ：X 射线波长，nm； θ_{002} ：002 峰对应的 θ 值； θ_{100} ：100 峰对应的 θ 值； β_{002} ：002 峰对应峰的积分半高宽； β_{100} ：100 峰对应峰的积分半高宽； K_c ：常数，为 0.9； K_a ：常数，为 1.84。

1.4 煤样品的 FTIR

将 1.1 和 1.2 收集的样品经冷冻干燥后研磨至粒度小于 0.074 mm，分别取处理前后和产气样品按 1:120 比例加入 KBr，用玛瑙研钵研磨后压片，然后用 FTIR 仪(Bruker 公司)分析样品中有机官能团组成，测试扫描波段范围为 4 000–400 cm^{-1} ，分辨率为 4 cm^{-1} ，根据前人研究 H_2O_2 处理煤的原始数据^[27]和实验所得生物产气前后的煤的 FTIR 分析，用 Origin 软件绘图，为了更好地分析煤样品中官能团，进行分峰拟合，拟合区间为 3 700–3 000、3 000–2 800、1 800–1 000 和 900–700 cm^{-1} 。结合红外光谱数据计算煤的 4 个结构参数(f_a 、 I 、 DOC 和“ C ”)^[28-29]，参数 f_a 是芳烃碳与总碳的比值，即表观芳香族，使用公式(5-7)计算。

$$\frac{H_{al}}{H} = \frac{H_{al}}{H_{al} + H_{ar}} = \frac{A_{3\,000-2\,800}}{A_{3\,000-2\,800} + A_{900-700}} \quad (5)$$

$$\frac{C_{al}}{C} = \left(\frac{H_{al}}{H} \times \frac{H}{C}\right) / \frac{H_{al}}{C_{al}} \quad (6)$$

$$f_a = 1 - \frac{C_{al}}{C} \quad (7)$$

式中， H_{al}/H 表示脂族氢(H_{al})与总氢原子(H)的比率； H_{ar} 表示芳香族基团中的氢； C_{al}/C 是脂族碳

(C_{al})与总碳原子(C)的比率； H/C 表示氢原子与碳原子的比例，可以通过最终分析进行计算；煤炭的 H_{al}/C_{al} 为 1.8。

I 是芳香族的关键量度，可用于描述芳香族和脂肪族基团的相对丰度，由公式(8)确定^[30]。 DOC 用于表征芳环的缩合，并使用公式(9)确定^[29,31]。

“ C ”是煤含氧结构的指标， $C=O$ 基团与 $C=C$ 基团的比例变化可以用“ C ”来表征，如公式(10)所示^[32]。

$$I = \frac{A_{900-700}}{A_{3\,000-2\,800}} \quad (8)$$

$$DOC = \frac{A_{900-700}}{A_{1\,600}} \quad (9)$$

$$“C” = \frac{A_{1\,800-1\,650}}{A_{1\,800-1\,650} + A_{1\,600}} \quad (10)$$

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 处理前后煤的物化性质分析

表 2 为 H_2O_2 处理前后样品的工业分析和元素分析结果，其中处理前的 3 组样品的数据结合前人研究^[27]。从表 2 中可以看出，低镜质组的灰分最高达到 12.00%，挥发分最低为 39.72%，中镜质组固定碳的含量最高。吴天才等^[33]研究表明煤的镜质组含量增加，其灰分含量会随之减少。然而本研究中经过浮选得到的低、中、高镜质组煤样并未呈现相同的规律。

经 H_2O_2 处理后的 3 组样品显示，随着镜质组含量的增加，挥发分逐渐增加，而固定碳含量则逐渐减少。这与处理前的样品呈现相似的变化趋势。比较处理前后的样品，低镜质组的挥发分增加了 6.82%，固定碳减少了 5.93%；中镜质组的挥发分增加了 11.97%，固定碳减少了 11.65%；高镜质组的挥发分增加了 11.92%，固定碳减少了 9.54%。结果表明，经过 H_2O_2 预处理后，样品的挥发分含量增加，而固定碳含量减少。该研究结果与王美林等^[34]的研究一致，由此可推断， H_2O_2 与煤样品发生反应，挥发分增加，固定碳减少，而且 H_2O_2 与高镜质组煤样反应更强烈，

与煤岩显微组分分析结果一致。

根据表 2 中元素分析结果, 可发现低镜质组的含氧量最低, 仅为 21.07%, 而含碳量最高, 达到了 73.33%。此外, 其含氢和含氮量分别为 4.17% 和 1.11%。比较 H₂O₂ 处理前后煤样的元素分析结果, 随着镜质组含量的增加, H₂O₂ 处理后煤样中的碳含量逐渐减少, 而氧含量逐渐增加, 而氢、氮和硫元素的含量变化不大。与处理前相比, 处理后的低、中、高镜质组的氧含量分别增加了 6.07%、6.69%、1.11%。同时, 碳含量都有所减少, 分别减少到了 5.00%、6.61%、1.09%。H₂O₂ 预处理后的煤样品, 氧含量增加, 碳含量减少, 与李俊旺等^[35]的研究一致, Huang 等^[17]和 Sabar 等^[36]的研究也表明了这一点, 与工业分析变化趋势一致。这些结果表明 H₂O₂ 与煤样品发生反应, 使煤中碳含量减少, 氧含量增加。经 H₂O₂ 处理后镜质组含量均减少。相比处理前的样品, 低镜质组的样品减少了 39.92%, 中镜质组的样品减少了 62.21%, 高镜质组的样品减少了 66.44%。由此可见, 随着镜质组含量的增加, 样品与 H₂O₂ 反应更加强烈, 所损失的镜质组也随之增加。

2.2 H₂O₂ 处理前后样品生物产气结果分析

100 d 的生物产气变化曲线如图 1 所示。从

图 1 中结果可以发现, 所有的实验组在培养第 0–10 天开始产气, 未经过处理的煤在 100 d 时甲烷产量为 GJ>ZJ>DJ, 分别为 174.24、164.31、135.52 μmol/g 煤, 而经过 H₂O₂ 预处理的煤在 20 d 后停止产气, 在 100 d 时产甲烷量分别为 39.63、39.61、41.55 μmol/g 煤, 产甲烷量区别不大, 比处理前的样品产气减少了 77.26%、75.89%和 69.34%。通过比较处理前的样品产气效果发现, 镜质组含量越高的煤产甲烷量越高, 这证明了镜质组是产甲烷菌主要的产气基质, 相较于惰质组和原煤更有利于微生物降解产气。王爱宽等^[22]发现原褐煤和单镜质组、惰质组都可以被产甲烷菌群利用产生生物气, 其产气量均显示出快速增加-持续降低的阶段特征, 而且镜质组总产气量>原煤>惰质组; 腐殖组含量与气体生成总量之间呈正相关关系, 而惰质组的存在则会对生物气产出起到抑制作用。金徽^[37]的研究表明对于同煤阶煤显微组分的有机质含量、微量元素含量、官能团、微晶结构等参数的对比发现镜质组有机质含量较高, 同一煤阶煤镜质组的产气量最高、原煤次之、惰质组最少。然而, 经过 H₂O₂ 预处理后, 虽然煤的结构一定程度上遭到破坏, 更多的官能团暴露出来, 煤的降解程度应

表 2 H₂O₂ 处理前后煤的工业分析和元素分析

Table 2 Proximate analysis of coal samples before and after H₂O₂ treatment and ultimate analysis of coal samples

Coal sample	Proximate analysis (%)				Ultimate analysis (%)					Vitrinite (%)
	M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	FC _{daf}	C _{daf}	H _{daf}	O _{daf}	N _{daf}	S _{daf}	
DJ	10.10	12.00	39.72	53.05	73.33	4.17	21.07	1.11	0.28	51.00
ZJ	10.81	6.74	42.46	53.66	70.59	4.69	23.20	1.11	0.38	83.00
GJ	12.54	10.37	47.33	47.21	62.27	3.83	32.40	1.20	0.27	94.00
clh-DJ-G	6.11	14.44	49.61	43.11	67.14	4.01	27.35	1.31	0.17	11.00
clh-ZJ-G	6.08	7.79	54.43	42.01	64.43	4.18	29.90	1.24	0.23	21.00
clh-GJ-G	8.44	7.57	59.25	37.67	61.17	4.11	33.51	0.95	0.24	28.00

M_{ad}: 空气干燥煤样的水分含量; A_{ad}: 空气干燥煤样的灰分产率; V_{daf}: 空气干燥煤样的挥发分产率; FC_{daf}: 空气干燥煤样的固定碳含量; C_{daf}: 煤中碳; H_{daf}: 煤中氢; O_{daf}: 煤中氧; N_{daf}: 煤中氮; S_{daf}: 煤中硫

M_{ad}: Moisture content of air-dried coal samples; A_{ad}: Ash yield of air-dried coal samples; V_{daf}: Volatile component yield of air-dried coal samples; FC_{daf}: Fixed carbon content of air-dried coal samples; C_{daf}: Carbon; H_{daf}: Hydrogen; O_{daf}: Oxygen; N_{daf}: Nitrogen; S_{daf}: Sulfur.

该提高,但是镜质组的含量同样大幅度下降,未被 H_2O_2 氧化处理的镜质组可能很难与产甲烷菌接触或者难以降解,导致产甲烷量也有了很大程度的减少且区别不大,这也同样能够说明 H_2O_2 处理破坏了镜质组中可以被微生物利用产气的组分,导致其产气量下降,说明煤生物产甲烷与镜质组含量密切相关。Jones 等^[38]利用 H_2O_2 处理煤会增加产气,短时间处理会增加煤表面的有机官能团,使其更容易被微生物利用产气,增加生物可利用性。这些也说明了煤生物产气与 H_2O_2 能溶解煤的成分相关。

残煤产气的减少证明在煤的有机结构里面,能够被长时间 H_2O_2 处理而溶解的那部分有机质是主要产气底物。课题组前人对 H_2O_2 处理的溶解有机质的检测发现含有烷烃、酚类、氨类、脂类、烯烃和有机小分子酸等^[27],产气后大部分物质的浓度均有降低,说明产气利用了这些物质。生物产气是一个非常复杂的过程,特别是以复杂的有机质为底物的情况。环境变化和不同产甲烷菌群的使用均会对产气产生影响。如产甲烷产气通路各不相同,所用的底物也不同,有利用氢

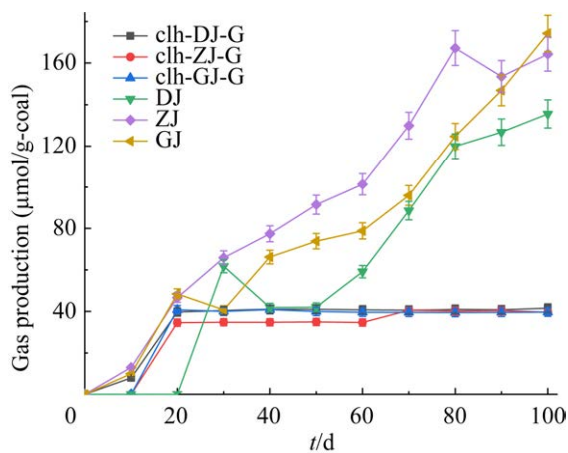


图1 H_2O_2 处理前后样品的生物产气变化曲线
Figure 1 Biogas production change curves of samples treated simultaneously with hydrogen peroxide.

气和二氧化碳产甲烷,有裂解乙酸产甲烷,也有利用含其他甲基的简单(如甲酸)和复杂底物产甲烷的,因此利用不同产甲烷菌群会造成产气结果的不同。

2.3 H_2O_2 处理和生物产气前后样品 XRD 结果

XRD 结果如图 2 所示,产气后的 3 组样品,低镜质组中检测出石英石、高岭石和草酸钙石,中镜质组中检测出石英石、高岭石和草酸钙石,高镜质组中则检测出石英石、高岭石、草酸钙石、毛矾石、花岗岩和硅钛铁钽石。与产气前样品相比,低镜质组中石英、高岭石和草酸钙石衍射强度减小,毛矾石消失。中镜质组石英、草酸钙石和高岭石衍射强度减小,毛矾石消失。高镜质组石英、毛矾石和花岗岩衍射强度增加,检测出新的物相草酸钙石和硅钛铁钽石。与产气前相比,随镜质组含量的增加,石英的衍射峰强度逐渐增强,矿物组分含量减少。

为了进一步分析,通过计算得到 d_{002} 、 L_c 、 L_a 和 N 等煤的微晶结构参数,如表 3 所示。根据表 3 中的微晶结构参数分析结果,低、中、高

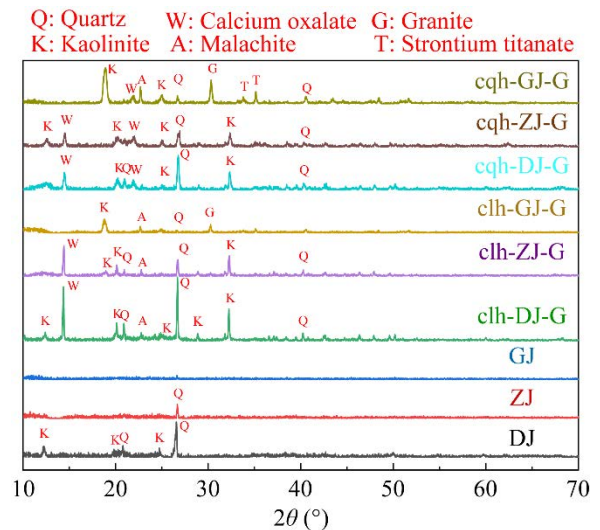


图2 煤样的 XRD 图谱
Figure 2 XRD spectra of coal samples.

镜质组的特征如下:随着镜质组含量的增加,芳香环层片的层间距 d_{002} 减小,单层层片的延展度 L_a 减小。这说明相对分子质量大的物质逐渐减少,脂肪族类结构排列也变得更加不规则。可以观察到随着镜质组含量的增加,经过 H_2O_2 处理后的煤样在 002 衍射峰上呈现较为粗糙的峰形,同时衍射角偏移的角度也较大。

根据表 3 对 H_2O_2 处理前后煤样的微晶结构参数进行分析,可以观察到以下情况:随着镜质组含量的增加,经过 H_2O_2 处理后的煤样在 002 衍射峰上呈现出较为粗糙的峰形,同时衍射角偏移的角度也较大。与处理前相比,处理后的低、中、高镜质组芳香环层片的层间距 d_{002} 减小,同时芳香层数 N 增加,这说明芳构化程度更高,而且在煤中存在较多的小分子物质嵌入其中。然而,Guo 等^[39]和张金龙^[40]的研究均表明 H_2O_2 处理后的煤样芳香环层片的层间距增大,单层层片的延展度 L_a 减小,芳香层数 N 减小,这可能是由于所用的煤样以及 H_2O_2 预处理的时间和浓度不同所致。

产气后的 3 组固体样品,随镜质组含量增加,煤样在 002 衍射峰的峰形逐渐粗钝,衍射角向增大的方向偏移。从表 3 中可以看出,产气后的 3 组样品,随镜质组含量增加,芳香环层片的层间距 d_{002} 减小,说明芳构化程度更高,镶嵌于

煤中的小分子物质较多。与产气前样品相比,芳香环层片的层间距 d_{002} 减小,芳香层数 N 减小,单层层片的延展度 L_a 减小,层片的堆叠度 L_c 减小,说明晶核结构变小,煤中的小分子物质减少,部分侧链和官能团脱落。

2.4 H_2O_2 处理和生物产气前后样品 FTIR 结果

图 3 为 H_2O_2 处理和生物产气前后样品 FTIR,从图 3 中结果可知产气后低镜质组和中镜质组煤样的谱图相似,说明处理后两组煤样的结构大体一致。高镜质组与中低镜质组谱图相差较大,游离的-OH 吸收峰($3\ 619\ cm^{-1}$)消失,烯烃 C-H 面外弯曲($914\ cm^{-1}$)消失,可能是高镜质组样品中对应官能团被微生物利用得更彻底。低镜质组产气后样品 C-O ($1\ 319\ cm^{-1}$)消失, C-N ($1\ 395\ cm^{-1}$)出现,产气后样品醛 C-H ($2\ 854\ cm^{-1}$)出现,整体吸收峰面积减少。中镜质组产气后样品 C-O ($1\ 318\ cm^{-1}$)消失, C-N ($1\ 418\ cm^{-1}$)出现,产气后样品饱和烷烃 C-H ($2\ 925\ cm^{-1}$)出现,整体吸收峰面积减少。高镜质组产气后样品 C=C ($1\ 612\ cm^{-1}$)消失,产气后样品游离 O-H ($3\ 565\ cm^{-1}$)消失,整体吸收峰面积减少。由表 4 可知, H_2O_2 预处理后, $900\text{--}700\ cm^{-1}$ 附近的芳香结构和 $1\ 800\text{--}1\ 000\ cm^{-1}$ 附近的含氧官能团吸收峰强度大幅增强, $3\ 000\text{--}2\ 800\ cm^{-1}$ 附近的脂

表 3 煤的微晶结构参数

Table 3 Microcrystalline structure parameters of coal samples

Sample	$2\theta_{002}$ (°)	FWHM ₀₀₂ (°)	$2\theta_{\gamma}$ (°)	FWHM _{γ} (°)	d_{002} (nm)	L_a (nm)	L_c (nm)	N
DJ	26.578	0.256	42.336	0.081	0.233	3.756	0.557	3.389
ZJ	26.679	0.126	42.956	0.152	0.221	2.006	1.132	6.127
GJ	26.686	0.245	43.994	0.229	0.220	1.336	0.582	3.646
clh-DJ-G	26.696	0.122	40.250	0.141	0.219	2.143	1.169	6.341
clh-ZJ-G	26.716	0.144	40.288	0.142	0.217	2.128	0.990	5.571
clh-GJ-G	26.720	0.041	40.581	0.250	0.216	1.210	3.479	17.084
cqh-DJ-G	26.774	0.234	40.347	0.260	0.211	1.162	0.610	3.892
cqh-ZJ-G	26.775	0.293	40.366	0.157	0.211	1.925	0.487	3.311
cqh-GJ-G	26.836	0.148	40.562	0.240	0.205	1.260	0.964	5.704

FWHM: 衍射峰半高宽

FWHM: Full width at half maximum.

肪烃结构吸收峰强度大幅减弱。张金龙^[40]的研究也表明, H₂O₂ 处理后的残煤, 生物产气后 C-O 的吸收峰的面积不断变小, 苯环骨架振动吸收峰的峰面积不断减小。Guo 等^[39]的研究也表明, H₂O₂ 预处理后的残煤, 经微生物降解后, 含氧官能团被利用。因此, 有可能就是易降解脂肪族 C-H 或小分子烷基侧链的减少导致产气减少, 即镜质组中有利于生物产气的结构可能是易降解脂肪族 C-H 或小分子烷基侧链。

表 4 为通过公式计算 f_a 、 I 、 DOC 和“C”结构参数时用到的参数, 如 $A_{900-700}$ 、 A_{1600} 、 $A_{1800-1650}$ 、 $A_{3000-2800}$ 、 H/C 和 H_{al}/C_{al} 。

由表 5 可知, 原煤镜质组含量越高, 芳烃碳所占比例越低, 芳香族所占比例越低, 芳环缩合度越低, C=O 基团与 C=C 基团的比例越低, 而经过 H₂O₂ 处理后煤芳烃碳所占比例有所增加, 芳香族所占比例增加, 芳环缩合度增大, C=O 基团与 C=C 基团的比例增加。经 H₂O₂ 处理后, 样品中的有机组分被氧化溶解进入水中, 导致惰质组的相对分量增加, 而惰质组富含芳香碳, 其

芳香度和环缩合程度比镜质组和壳质组高^[41-43]。能够看出经过 H₂O₂ 处理后不同镜质组含量煤的芳环缩合度相差不大, 说明经过 H₂O₂ 处理芳环缩合度相近。芳香族所占比例和 C=O 基团与 C=C 基团的比例在原煤中相差不大, 处理后的残煤中芳香族所占比例随镜质组含量降低而增多, 而处理后的残煤中 C=O 基团与 C=C 基团的比例随镜质组含量升高而增多。

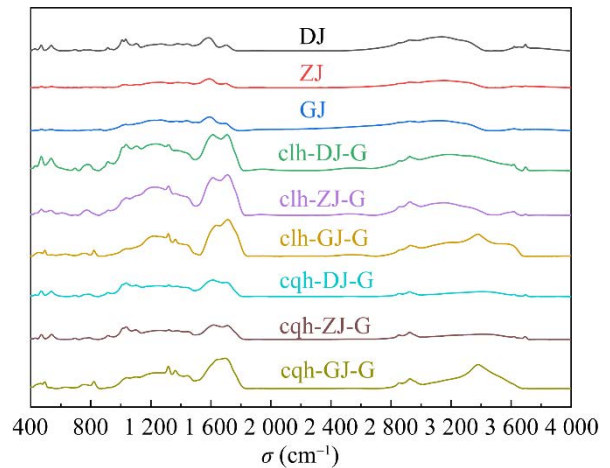


图 3 煤样的 FTIR 图谱^[27]

Figure 3 FTIR spectra of coal samples^[27].

表 4 主要吸附峰的参数

Table 4 Parameters of main adsorption peaks

Coal sample	$A_{900-700}$	A_{1600}	$A_{1800-1650}$	$A_{3000-2800}$	H/C	H_{al}/C_{al}
DJ	1.037 0	21.078 6	5.844 6	71.854 5	0.682 6	1.8
ZJ	0.227 1	14.068 6	3.656 4	21.057 1	0.797 0	1.8
GJ	0.153 7	26.086 2	6.169 4	60.223 4	0.737 6	1.8
clh-DJ-G	5.598 7	77.450 2	44.710 5	9.877 1	0.716 5	1.8
clh-ZJ-G	8.831 5	60.890 5	78.176 3	16.475 1	0.778 5	1.8
clh-GJ-G	2.889 5	39.696 7	70.865 1	51.463 1	0.806 6	1.8

表 5 由 FTIR 光谱确定的结构参数

Table 5 Structural parameters determined from FTIR spectrum

Coal sample	H_{al}/H	C_{al}/C	f_a	I	DOC	“C”
DJ	0.985 8	0.373 8	0.626 2	0.014 4	0.049 2	0.217 0
ZJ	0.989 3	0.438 1	0.561 9	0.010 8	0.016 1	0.206 3
GJ	0.997 5	0.408 7	0.591 3	0.002 6	0.005 9	0.191 3
clh-DJ-G	0.638 2	0.254 1	0.746 0	0.566 8	0.072 3	0.366 0
clh-ZJ-G	0.816 6	0.309 7	0.690 3	0.224 6	0.081 2	0.536 5
clh-GJ-G	0.973 9	0.436 4	0.563 6	0.056 1	0.072 8	0.641 0

3 结论

选用胜利褐煤作为研究对象,首先对煤进行分选得到不同镜质组的样品,然后使用 H_2O_2 对胜利褐煤进行处理,用实验室前期富集保存的产甲烷菌群对处理前后样品进行生物产气实验。得到的主要结论如下:

(1) 镜质组含量越高,样品与 H_2O_2 反应所消耗的镜质组也随之增加,高镜质组样品与 H_2O_2 的反应更为强烈。经 H_2O_2 预处理后,样品的挥发分含量增加,而固定碳含量减少,氧含量增加,而碳含量减少。

(2) 镜质组含量越高的煤产甲烷量越高,而 H_2O_2 处理后产气量明显下降,证明镜质组是产甲烷菌主要的产气基质,长时间被 H_2O_2 氧化脱除了镜质组中可被微生物利用的产气组分导致产气量下降。

(3) H_2O_2 预处理后,煤的晶核结构变小,层间距、单层层片的延展度和层片的堆叠度减小,而芳香层数增加;煤中的芳香结构和含氧官能团增强,而脂肪烃结构减弱,处理后煤中芳烃碳和芳香族所占比例增加,芳环缩合度增大, $\text{C}=\text{O}$ 基团与 $\text{C}=\text{C}$ 基团的比例增加,处理后煤中的小分子物质减少,并且部分侧链和官能团脱落。处理后易降解脂肪族 $\text{C}-\text{H}$ 或小分子烷基侧链的减少可能是残煤产气减少的原因。

参考文献

- [1] ZHAKUPOV D, KULMUKANOVA L, SARBASSOV Y, SHAH D. Flue gas analysis for biomass and coal co-firing in fluidized bed: process simulation and validation[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2022, 9(1): 59.
- [2] LARIONOV KB, MISHAKOV IV, BEREZIKOV NI, GORSHKOV AS, KALTAEV AZ, SLYUSARSKIY KV, RUBAN AS, VEDYAGIN AA. Activation of anthracite combustion by copper acetate: mechanism, effect of particle size and introduction method[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2023, 10(1): 13.
- [3] DONG WL, XIANG LK, GAO J, QIU BB, CHU HQ. Effect of CO_2 dilution on laminar burning velocities, combustion characteristics and NO_x emissions of CH_4/air mixtures[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2023, 10(1): 72.
- [4] 高明, 付伟贤. 煤气化技术的现状及发展趋势[J]. *化工管理*, 2020(15): 113-114.
GAO M, FU WX. Present situation and development trend of coal gasification technology[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2020(15): 113-114 (in Chinese).
- [5] 袁亮. 煤炭工业碳中和发展战略构想[J]. *中国工程科学*, 2023, 25(5): 103-110.
YUAN L. Strategic conception of carbon neutralization in coal industry[J]. *Strategic Study of Chinese Academy of Engineering*, 2023, 25(5): 103-110 (in Chinese).
- [6] LYU X, ZHANG T, YUAN L, FANG JJ. Prospects for the transformation and development of carbon storage in abandoned mines of coal enterprises from the perspective of carbon neutrality[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2023, 10(1): 36.
- [7] HUANG ZX, Liers C, Ullrich R, et al. Depolymerization and solubilization of chemically pretreated powder river basin subbituminous coal by manganese peroxidase (MnP) from *Bjerkandera adusta*[J]. *Fuel*, 2013, 112: 295-301..
- [8] HUANG ZX, URYNOWICZ MA, COLBERG PJS. Stimulation of biogenic methane generation in coal samples following chemical treatment with potassium permanganate[J]. *Fuel*, 2013, 111: 813-819.
- [9] 成雅彤, 宁舒苗, 郭红光, 张攀攀. H_2O_2 预处理联合生物厌氧降解对烟煤孔隙的影响[J]. *煤矿安全*, 2021, 52(1): 8-12.
CHENG YT, NING SM, GUO HG, ZHANG PP. Effect of H_2O_2 pretreatment combined with anaerobic biodegradation on pore structure of bituminous coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2021, 52(1): 8-12 (in Chinese).
- [10] 李兴凤, 郭红光, 张亦雯, 韩作颖, 刘健. NaOH 预处理对无烟煤生物甲烷转化的影响[J]. *煤矿安全*, 2019, 50(11): 6-9.
LI XF, GUO HG, ZHANG YW, HAN ZY, LIU J. Effect of NaOH pretreatment on biomethane conversion in anthracite[J]. *Safety in Coal Mines*, 2019, 50(11): 6-9 (in Chinese).
- [11] YIN SD, TAO XX, SHI KY, TAN ZC. Biosolubilisation of Chinese lignite[J]. *Energy*, 2009, 34(6): 775-781.
- [12] 张丹. 胜利褐煤镜质组的 H_2O_2 预处理及其生物产气研究[D]. 徐州: 中国矿业大学硕士学位论文, 2022.
ZHANG D. Study on gas production of vitrinite of Shengli lignite pretreated by H_2O_2 [D]. Xuzhou: Master's Thesis of China University of Mining and Technology, 2022 (in Chinese).

- [13] 李啸宇, 何环, 张倩, 赵晗, 任恒星, 陈林勇, 朱术云, 徐智敏, 黄再兴. 黄铁矿对煤生物产气和微生物群落结构的影响[J]. 微生物学报, 2023, 63(6): 2185-2203.
LI XY, HE H, ZHANG Q, ZHAO H, REN HX, CHEN LY, ZHU SY, XU ZM, HUANG ZX. Influence of pyrite on biogenic coal bed methane production and microbial community structure[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2023, 63(6): 2185-2203 (in Chinese).
- [14] 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[J]. 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[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(9): 262-267 (in Chinese).
- [15] TAMAMURA S, MURAKAMI T, ARAMAKI N, UENO A, BADRUL AA, HAQ SR, IGARASHI T, KANEKO K. Reaction of lignite with dilute hydrogen peroxide to produce substrates for methanogens at *in situ* subsurface temperatures[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 167: 230-237.
- [16] 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[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 153: 566-575.
- [17] HUANG ZX, URYNOWICZ MA, HAIDER R, SATTAR H, SALEEM M, HOANG L, HAN NT, TO KA, HUNG LQ, ALI MI, GUO H, HE H, LIU FJ. Biogenic methane generation from Vietnamese coal after pretreatment with hydrogen peroxide[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(13): 18713-18721.
- [18] 代世峰, 唐跃刚, 姜尧发, 刘晶晶, 任德贻, 赵峰华, 赵蕾, 王西勃. 煤的显微组分定义与分类(ICCPS system 1994)解析 I: 镜质体[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1821-1832.
DAI SF, TANG YG, JIANG YF, LIU JJ, REN DY, ZHAO FH, ZHAO L, WANG XB. An in-depth interpretation of definition and classification of macerals in coal (ICCPS system 1994) for Chinese researchers, I: vitrinite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(6): 1821-1832 (in Chinese).
- [19] 代世峰, 王绍清, 唐跃刚, 姜尧发, 任德贻, 赵蕾, 赵峰华, 邵龙义, 左建平. 煤的显微组分定义与分类(ICCPS system 1994)解析 II: 惰质体[J]. 煤炭学报, 2021, 46(7): 2212-2226.
DAI SF, WANG SQ, TANG YG, JIANG YF, REN DY, ZHAO L, ZHAO FH, SHAO LY, ZUO JP. An in-depth interpretation of definition and classification of macerals in coal (ICCPS system 1994) for Chinese researchers, II: inertinite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(7): 2212-2226 (in Chinese).
- [20] 代世峰, 刘晶晶, 唐跃刚, 姜尧发, 任德贻, 赵峰华, 邵龙义, 赵蕾. 煤的显微组分定义与分类(ICCPS system 1994)解析 III: 腐植体[J]. 煤炭学报, 2021, 46(8): 2623-2636.
DAI SF, LIU JJ, TANG YG, JIANG YF, REN DY, ZHAO FH, SHAO LY, ZHAO L. An in-depth interpretation of definition and classification of macerals in coal (ICCPS system 1994) for Chinese researchers, III: huminite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(8): 2623-2636 (in Chinese).
- [21] 代世峰, 赵蕾, 唐跃刚, 任德贻, 魏强, 姜尧发, 刘晶晶, 赵峰华. 煤的显微组分定义与分类(ICCPS system 1994)解析 IV: 类脂体[J]. 煤炭学报, 2021, 46(9): 2965-2983.
DAI SF, ZHAO L, TANG YG, REN DY, WEI Q, JIANG YF, LIU JJ, ZHAO FH. An in-depth interpretation of definition and classification of macerals in coal (ICCPS system 1994) for Chinese researchers, IV: liptinite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(9): 2965-2983 (in Chinese).
- [22] 王爱宽, 王庆晖. 褐煤有机显微组分生物气产出模拟实验研究[J]. 非常规油气, 2023, 10(2): 1-8, 42.
WANG AK, WANG QH. Simulated experimental study of biogas generation from lignite and its organic maceral[J]. *Unconventional Oil & Gas*, 2023, 10(2): 1-8, 42 (in Chinese).
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤岩分析样品制备方法: GB/T 16773—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Method of preparing coal samples for the coal petrographic analysis: GB/T 16773—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的显微组分组和矿物测定方法: GB/T 8899—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Determination of maceral group composition and minerals in coal: GB/T 8899—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013 (in Chinese).
- [25] ZHANG WT, HUANG ZX, ZHANG D, MEDUNIĆ G, URYNOWICZ M, LIU FJ, GUO HG, HAIDER R, ALI MI, JAMAL A, HE H. Enhancement of biomethane production by huminite-enriched lignite pretreated with

- hydrogen peroxide[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2023, 274: 104284.
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的工业分析方法 仪器法: GB/T 30732—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Proximate analysis of coal—Instrumental method: GB/T 30732—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014 (in Chinese).
- [27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的元素分析: GB/T 31391—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Ultimate analysis of coal: GB/T 31391—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015 (in Chinese).
- [28] JIANG JY, YANG WH, CHENG YP, LIU ZD, ZHANG Q, ZHAO K. Molecular structure characterization of middle-high rank coal *via* XRD, Raman and FTIR spectroscopy: implications for coalification[J]. *Fuel*, 2019, 239: 559-572.
- [29] HE XQ, LIU XF, NIE BS, SONG DZ. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. *Fuel*, 2017, 206: 555-563.
- [30] LI Y, CAO XY, ZHU DQ, CHAPPELL MA, MILLER LF, MAO JD. Characterization of coals and their laboratory-prepared black carbon using advanced solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 96: 56-64.
- [31] WANG SQ, TANG YG, SCHOBERT HH, GUO YN, SU YF. FTIR and ^{13}C NMR investigation of coal component of Late Permian coals from southern China[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(12): 5672-5677.
- [32] LI Z, NI GH, WANG H, SUN Q, WANG G, JIANG BY, ZHANG C. Molecular structure characterization of lignite treated with ionic liquid *via* FTIR and XRD spectroscopy[J]. *Fuel*, 2020, 272: 117705.
- [33] 吴天才, 李斐洋, 于洋, 马永祥. 煤炭显微煤岩组分与工业分析关系研究[J]. *中国煤炭地质*, 2022, 34(1): 13-17, 56. WU TC, LI FY, YU Y, MA YX. Study on relationship between coal macerals and proximate analysis[J]. *Coal Geology of China*, 2022, 34(1): 13-17, 56 (in Chinese).
- [34] 王美林, 陈林勇, 关嘉栋. 预处理时间对煤炭生物成气的影响研究[J]. *煤*, 2018, 27(5): 7-9, 21. WANG ML, CHEN LY, GUAN JD. Study on the influence of pretreatment time on coal biogenic gas[J]. *Coal*, 2018, 27(5): 7-9, 21 (in Chinese).
- [35] 李俊旺, 张明旭. 煤样预处理对义马煤生物降解的影响[J]. *煤炭科学技术*, 2009, 37(1): 125-127. LI JW, ZHANG MX. Coal sample pretreatment affected to biological degradation of Yima coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2009, 37(1): 125-127 (in Chinese).
- [36] SABAR MA, ALI MI, FATIMA N, MALIK AY, JAMAL A, LIAQUAT R, HE H, LIU FJ, GUO HG, URYNOWICZ M, HUANG ZX. Evaluation of humic acids produced from Pakistani subbituminous coal by chemical and fungal treatments[J]. *Fuel*, 2020, 278: 118301.
- [37] 金徽. 中低阶煤有机显微组分生物气产出模拟实验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学硕士学位论文, 2020. JIN H. The simulation experiment study on biogenic coalbed methane production from low and middle rank coal macerals[D]. Xuzhou: Master's Thesis of China University of Mining and Technology, 2020 (in Chinese).
- [38] JONES EJP, HARRIS SH, BARNHART EP, OREM WH, CLARK AC, CORUM MD, KIRSHTEN JD, VARONKA MS, VOYTEK MA. The effect of coal bed dewatering and partial oxidation on biogenic methane potential[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 115: 54-63.
- [39] GUO HG, HAN Q, ZHANG JL, LIANG WG, HUANG ZX, URYNOWICZ M, ALI MI. Available methane from anthracite by combining coal seam microflora and H_2O_2 pretreatment[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(2): 1959-1970.
- [40] 张金龙. 化学预处理增生物成因煤层气研究[D]. 太原: 太原理工大学硕士学位论文, 2017. ZHANG JL. Study on enhancing biogenic coalbed methane by chemical pretreatment[D]. Taiyuan: Master's Thesis of Taiyuan University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [41] MORGA R. Chemical structure of semifusinite and fusinite of steam and coking coal from the Upper Silesian Coal Basin (Poland) and its changes during heating as inferred from micro-FTIR analysis[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 84(1): 1-15.
- [42] 张宇宏, 白向飞, 丁华, 王越. 准东煤田煤岩特征与煤质及其工艺性能的关系研究[J]. *煤质技术*, 2016(6): 1-6. ZHANG YH, BAI XF, DING H, WANG Y. The study on the relationship between the coal petrographic characteristics of Zhundong coal field and the coal quality or the process performance[J]. *Coal Quality Technology*, 2016(6): 1-6 (in Chinese).
- [43] 张小梅, 王绍清, 陈昊, 李雪琦, 张一岫. 低煤级煤的石墨化研究: 芳香结构演化特征[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(7): 2768-2778. ZHANG XM, WANG SQ, CHEN H, LI XQ, ZHANG YX. An investigation on the graphitization of low-rank coal: evolutionary characteristics of aromatic structure[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(7): 2768-2778 (in Chinese).