

文章编号:0253-9993(2013)06-1055-05

瘦煤制取生物甲烷过程模拟实验研究

苏现波¹,吴 昱^{2,3},夏大平¹,陈 鑫¹

(1. 河南理工大学 能源科学与工程学院,河南 焦作 454000;2. 河南理工大学 资源环境学院,河南 焦作 454000;中国石油宁夏石化公司,宁夏 银川 750026)

摘要:在实验室条件下模拟煤层生物甲烷生成过程。采用红外光谱法、气相色谱法及X-射线衍射法对实验结果进行处理分析。结果显示:(1)在反应过程中,煤微晶层片直径 L_a 、层片堆砌高度 L_c 、层片间距 d_{002} 和层片数 N_c 均有所降低;氢键力逐渐减弱,有氧官能团含量发生不同程度的减少。(2)反应过程中产出了乙醇、乙酸和丁酸3种有机物,并随着反应进行逐渐被消耗。(3)反应液pH值呈现先下降后上升的趋势,最终维持在8.4左右至反应结束。由此可得, CO_2 还原是生物甲烷生成的主要途径,乙酸发酵在前期对生物甲烷的生成贡献较小。

关键词:瘦煤;生物甲烷;微生物降解;二氧化碳还原

中图分类号:TD849 **文献标志码:**A

Experimental study on the simulated biological methane production process with lean coal

SU Xian-bo¹, WU Yu^{2,3}, XIA Da-ping¹, CHEN Xin¹

(1. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. College of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 3. PetroChina Ningxia Petrochemical Company, Yinchuan 750026, China)

Abstract: A simulation experiment of the bio-methane generation process was performed under laboratory conditions, researching and analyzing the different stages of the product. The data from the experiment were investigated through FTIR and XRD analysis, gas chromatography analysis and XRD analysis. Results show that: (1) During the simulation process, Lamellar diameter (L_a), Lamellar stack height (L_c), Lamellar spacing (d_{002}), and Aromatic layer (N_c) have all been reduced; hydrogen bonding is gradually weakened, while the content of oxygen functional groups show varying degrees of reduction; (2) In the reaction process, there is the production of three kinds of organic matters, which are gradually consumed as the reaction proceeds; (3) The pH value of the reaction solution has decreased at early time, then increased to 8.4 and eventually remained at this value until the end of the reaction. From this experiment it can be concluded that the CO_2 reduction is the main method of bio-methane generation, and the acid fermentation contributes minutely to bio-methane generation in the early period.

Key words: lean coal; bio-methane; microbial degradation; reduction of carbon dioxide

前人已从地质学角度对生物甲烷的生成途径进行了研究,公认的生物甲烷形成方式有两种:一种是靠 CO_2 还原生成 CH_4 ,即 $CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O$;另一种由乙酸发酵而成,即 $CH_3COOH\rightarrow CH_4+CO_2$ ^[1]。研究生物甲烷生成过程中的各态产物对探索生物甲烷的生成机理,并有效指导生物成因煤层气的开发利

用有着重要意义。目前主要依靠利用现代物质分离技术和方法对煤的微生物降解产物进行分析^[2]。

在对煤的固体降解产物研究中发现,煤可在微生物作用下发生降解^[3-4],其产物中N,S,Na和Cl等元素的含量也有所富集^[5-7]。煤的降解产物的成分非常复杂,分子量的分布范围较大,且相对原煤来说其

分子量有可能增加^[8]。Hofrichter 等利用一些菌种对煤进行降解,发现在煤表面出现了大量的低分子量产物;煤内部降解产物的分子量会较原煤有所增加^[9]。煤降解产物中增加了一定量的含氧官能团,同时煤残余部分含氧官能团数量下降^[10]。Helena Machnikowska 采用经硝酸预处理的波兰褐煤和烟煤进行假单胞杆菌的生物降解实验,经红外表征后发现其产物在 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 500\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处出现强的吸收峰^[11],表明煤被有效降解,产出了较多的羧酸盐和胺盐。随着学者对煤固体产物的研究的不断加深,微生物降解煤的机理也在逐步被探清。

目前,对煤降解产生的液态产物也初步有了一些认识,Glemm 等^[12]在对粉河盆地多个样品的厌氧微生物的研究中发现,醋酸是甲烷形成过程中的一种重要的中间产物,其向甲烷的转化率超过 70%,邻苯二甲酸和苯甲酸也是常见的代谢中间产物。煤降解过程中脱落的大量含氧官能团溶于反应液中,经进一步发酵为挥发性脂肪酸(VFA),较高的挥发酸浓度,对产甲烷菌的活性有一定的抑制^[13-15]。因此,对挥发酸进行监测和控制是确保生物气生成的关键指标。

产甲烷作用是有有机物降解的最后一步,在降解途径中,氧气、三价铁、硫酸根、硝酸根和四价锰都被耗尽,而 H_2 和 CO_2 被积累起来,这时产甲烷菌利用 H_2 将 CO_2 还原成 CH_4 。因此,反应过程中 CO_2 和 CH_4 的含量变化,是判断甲烷生成途径的一个重要标准。

本次实验采用高变质程度的瘦煤进行生物甲烷生成模拟实验研究,分别设计 5 个时间点,对不同反应阶段的气体、液体、固体 3 种产物进行检测、分析,同时对反应过程中反应液的 pH 值进行监测。通过对生物甲烷生成过程中间产物的变化来探讨生物甲烷生成的机理。

1 实 验

1.1 实验材料

(1)煤样。研究煤样采自鹤壁矿区,为瘦煤, R_v 为 1.98%。经粉碎、筛选出粒度 0.2 mm 的样品,置于密封袋内保存备用。

(2)菌种源。①采用鹤壁矿区矿井水为菌种源。取样时尽量保证厌氧条件,迅速采集后进行密封,送回实验室后置于 $4\ ^\circ\text{C}$ 冷藏环境保存,以保证菌种活性。②白腐菌种为河南理工大学煤层气生物工程实验室提供,该菌株在 $4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱内保存。使用时,接种至白腐真菌种子培养基中,于恒温振荡培养箱内,在 $37.2\ ^\circ\text{C}$, $120\ \text{r}/\text{min}$ 条件下培养待用。

(3)培养基。①培养基 I: NH_4Cl , 1.0 g;

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.4 g; KH_2PO_4 , 0.2 g; 胰化酪蛋白, 0.1 g; 酵母膏, 1.0 g; 乙酸钠, 2.0 g; 甲酸钠, 2.0 g; L-盐酸半胱氨酸, 0.5 g; $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.2 g; NaHCO_3 , 2.0 g; 刃天青(0.1%), 1 mL; pH=7.0。②PDA 培养基: 马铃薯, 200 g; 蛋白胨, 5 g; 葡萄糖, 20 g; 超纯水, 1 000 mL。

1.2 反应装置

采用倒置排水集气法进行产出气体的收集。集气瓶中液体采用超纯水($18.2\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)而非饱和食盐水,此为避免集水瓶中液体因重力流入反应瓶,从而造成反应液盐度增高而影响实验结果。

1.3 实验方案

煤是具有多环芳烃的复杂化合物,单纯依靠厌氧菌对其进行降解转化是极为缓慢的,而利用硝酸或一些真菌则可以快速有效地破坏煤的大分子结构^[16],故采用白腐真菌进行煤降解处理。

(1)菌种富集。将产甲烷菌富集培养基与矿井水样以 1:1 的比例混合均匀,置于 $35\ ^\circ\text{C}$ 恒温培养箱中进行菌种富集,培养 3 d 后取出,用于模拟生物甲烷产出实验。

(2)模拟生物甲烷产出实验。称取筛选后的煤样若干份,20 g/份,加入富集后的矿井水样 200 mL,另加入 20 mL 白腐真菌悬浮液,而后密封反应瓶,连接集气装置,置于恒温培养箱中,设定 $35\ ^\circ\text{C}$ 进行生物甲烷产出实验。

(3)样品分装情况。为明确生物甲烷产出过程中各阶段产物的变化情况,设计 5 个时间点进行检测,样品分装情况见表 1。

表 1 实验样品分装情况
Table 1 Packing of experiment samples

样品名称	煤粉/g	富集后矿 井水/mL	白腐菌 液/mL	反应时 间/d
1 号	20	200	20	12
2 号	20	200	20	15
3 号	20	200	20	18
4 号	20	200	20	21
5 号	20	200	20	32

2 实验结果及分析

2.1 反应过程中的结构变化

采用红外光谱法和 X-射线衍射法分别对煤及其各阶段的固态残渣进行检测,并对表征图谱进行拟合(图 1)。分别从煤中氢键、芳氢和脂氢、含氧官能团及微晶结构变化这 4 个方面,对煤在反应过程中结构的变化进行分析。

表2 羟基位红外光谱各吸收强度

Table 2 Absorption intensity of each hydroxide radical in IR

样品名称	羟基- π 氢键	羟基-羟基氢键	羟基-醚氢键	羟基-N氢键
原煤	5.265 5	6.803 1	14.022 0	4.791 2
1号	5.820 1	24.141 7	0.048 4	1.110 7
2号	5.758 1	17.903 4	1.408 8	0.896 2
3号	4.566 6	11.078 2	1.684 5	0.546 3
4号	2.600 4	5.881 6	9.136 3	6.954 3
5号	2.765 8	8.143 9	9.025 2	7.013 2

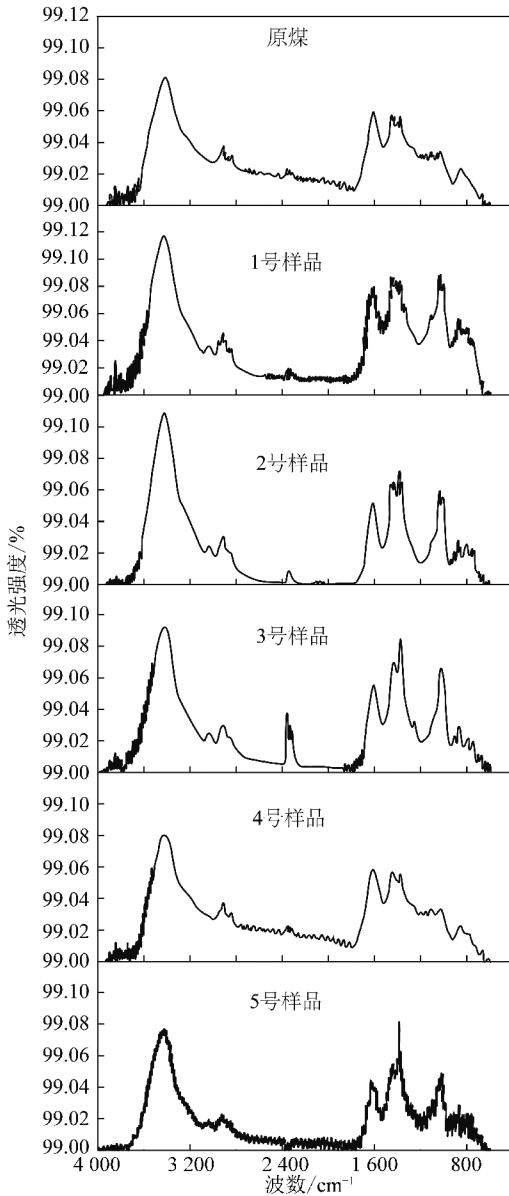


图1 不同煤样的红外图谱

Fig. 1 Infrared spectrum of different coal samples

2.1.1 氢键

采用红外光谱法对煤及其各阶段的固态产物进行研究分析,在这些样品中均发现了以下4种氢键形式:羟基- π 氢键、羟基自缔合氢键、羟基-醚氢键和羟基-N氢键(表2)。煤中分子间的氢键(OH-ben-zene)随反应的进行呈逐渐减小趋势;自缔合羟基(OH-OH)的氢键力在反应第12天达到高峰(24.141 7),而后直线下降至最低谷(5.881 6),随后稍有上升至反应结束;羟基-醚(OH-ether)的氢键力在反应进行第12天时降至最低(0.048 4),而后逐渐升高至反应结束(9.025 2);羟基-N氢键(N-OH)在反应第18天时降至最低(0.546 3),而后逐渐升高至反应结束(7.013 2)。

2.1.2 芳氢和脂氢

煤中 $-\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰特征分别位于波数为3 065、2 950、2 920和2 850 cm^{-1} 处。其中,3 065 cm^{-1} 处为芳氢的伸缩振动所致,可体现煤大分子结构的缩合程度;2 950 cm^{-1} 和2 850 cm^{-1} 处的吸收峰受脂链中的 $-\text{CH}_2$ 所影响,同时脂链中 $-\text{CH}_3$ 的存在有可能造成2 920 cm^{-1} 处出现吸收峰。3者的丰度反映煤大分子结构的非均质性。

根据各样品红外图谱(图1)及其拟合结果可知,煤中芳环的缩合程度在反应过程中呈现逐渐降低的趋势。随着微生物对煤的降解,煤中脂肪链逐渐发生断裂,形成短链或其他小分子物质。煤中脂肪链的支链化程度呈现逐渐降低的趋势。

2.1.3 含氧官能团

羰基、羧基和醚键是除羟基外的其他3种主要含氧官能团类型。各阶段样品的红外图谱表征中均出现波数1 113 cm^{-1} 左右的吸收峰,可归属为煤中醇、酚、羧酸及酯中所含 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动所致。

煤中的侧链及多数官能团均在反应过程中逐步脱落,造成煤中含氧官能团减少,同时脂链的断裂及氢键力的减弱也充分说明了降解的发生。

2.1.4 微晶结构变化

对反应各阶段的固体产物进行XRD分析。实验的5个样品及原煤样的XRD图谱中都明显出现了002峰(图2中角度约 25° 的峰),100峰(图2中角度约为 43° 的峰)则略显平缓。

图2中出现的第1个强峰(角度约 17° 的峰)为 γ 峰,该峰与分子中饱和部分(脂链或脂环)的结构有关,可造成002峰图谱形状出现不对称的情况^[17]。随反应的进行,层片定向程度逐渐变差,出现层片直径减小的情况。相较于原煤样,反应各阶段固体产物表现在:①空间平行定向和方位定向的程度都有所降低;②各阶段产物的层片直径 L_a 均有不同程度的减小,即100峰随反应的进行逐渐宽化直至完全消

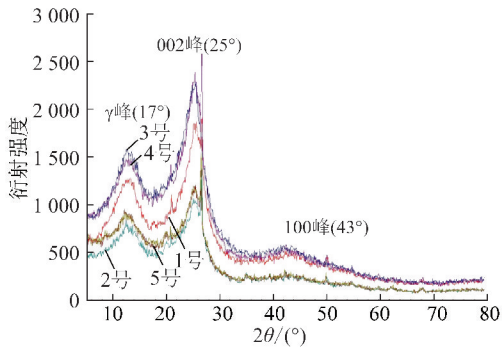


图2 不同样品 X 射线衍射谱

Fig. 2 The X-Ray diffraction spectral of different samples

失;③ 衍射峰的位置也逐渐向 θ 角大的一边偏移,煤芳构化程度降低。

由表3可知,随反应进行,煤的层片间距 d_{002} 、层片直径 L_a 、层片堆砌高度 L_c 和芳香层数 N_c 整体呈减小趋势。 L_c 值在反应进行到第12天和第21天时均出现了最高值,这与煤样整体呈降解的趋势是不符的,有可能是由于大分子结构的分解造成了大量的小分子有机物充填于孔隙中所致。

表3 样品 X 射线衍射解析数据

Table 3 The X-ray diffraction analysis date of samples

样品编号	d_{002}	L_a	L_c	N_c
原煤	3.477	0.844	0.371	1.107
1	3.488	0.841	0.375	1.107
2	3.487	0.697	0.356	1.102
3	3.488	0.692	0.336	1.096
4	3.487	0.626	0.362	1.104
5	3.486	0.541	0.307	1.088

2.2 反应过程中反应液变化

厌氧发酵过程中,有机物会通过水解等方式转化为各种小分子物质以供产甲烷菌群利用合成甲烷。煤水解后的液体产物中将包含醇类和各种挥发性脂肪酸。采用气相色谱对包括乙酸在内的4种主要有机组分浓度进行检测,同时监测反应各阶段 pH 值(图3)。不同阶段反应液的测定结果表明,反应过程主要以乙醇型发酵为主,在反应初期可能伴有丁酸型发酵^[18],这有可能是因为封闭的发酵环境导致废物无法排除,造成反应类型的变化。

图3显示反应进行到第12天时,pH降至整个反应过程的最低点(6.58),而后持续升高至8.44并持续至反应结束。自反应开始进行到结束,乙醇、乙酸和丁酸都表现为先升高后降低的趋势,且均在 pH = 6.58 处开始出现转折,即反应进行到第12天的时候达到最高值。说明初期以产酸反应为主,随之产甲烷菌开始以产出的酸为基质进行产气反应。在产气反

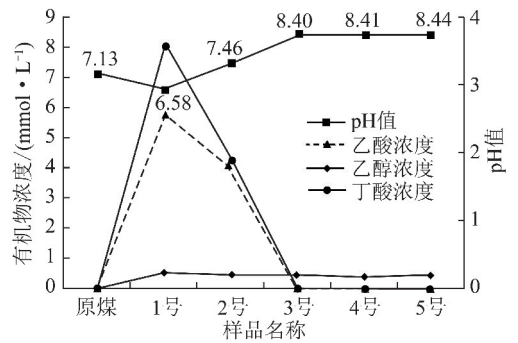


图3 不同阶段液体产物浓度

Fig. 3 The liquid product contents in different stages

应阶段,各种酸类及醇类物质的含量开始减少,引起 pH 值的升高。

2.3 反应过程中气体变化

对反应过程中气体产出情况进行监测时发现,生物甲烷的产出存在2个主要产气高峰,按照产气情况将反应过程划分出2个产气期,以反应18d为划分转折点(图4)。反应进行到第12天时,气体大量产出进入第1产气期,到反应第15天,CO₂浓度达到顶峰(37.89%)并明显高于CH₄(22.87%),而后逐渐下降,该产气期内CO₂产率(7.20 mL/g)均高于CH₄;第2产气期自反应第18天开始,至第21天达到第2产气高峰,CH₄以64.74%的高浓度替代CO₂成为该产气期主要产出的气体,该期间CO₂产出量随着CH₄产量的增加而减少。

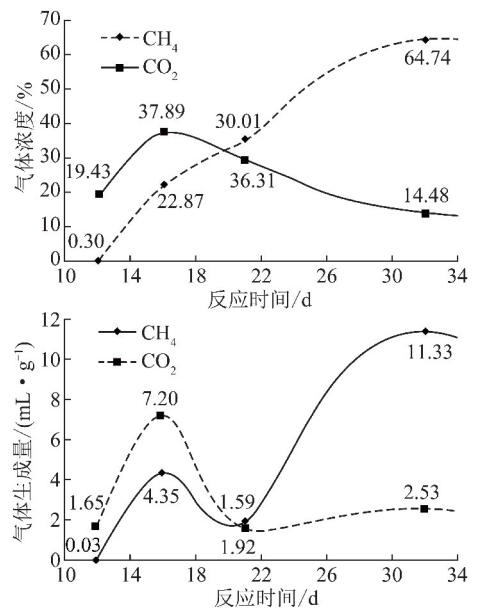


图4 不同阶段气体浓度和气体生成量的变化

Fig. 4 Changes of gas concentration and gas yield in different stages

3 结 论

根据各反应阶段产物的变化情况,发现煤层生物

甲烷生成过程可分为3个阶段:

(1)第1阶段:反应开始至反应第12天。该阶段煤在微生物作用下发生了有效降解,煤中氢键作用减弱,脂链等被打断,大量小分子化合物溶于水中形成乙醇、乙酸等有机物,造成反应液pH值的降低呈现弱酸性(6.85)。与此同时,微生物作用开始将有机物转化为气体形式产出,样品中检测到了较低浓度的 CH_4 (0.30%)和大量的 CO_2 (19.43%)。

(2)第2阶段:反应第12天至反应第15天。煤样在该阶段内不再发生明显降解,反应液中乙酸及丁酸因微生物作用而充分消耗,pH值随之升高至7.46, CO_2 仍是该阶段的主要产出气体,但 CH_4 浓度有显著增加,达到22.87%。

(3)第3阶段:反应15d以后。该阶段内固体产物及反应液的变化微弱,以气体成分和含量的变化为主要特征。反应液pH维持在8.4左右,气体中 CH_4 含量开始高于 CO_2 含量,且随着 CO_2 浓度的降低, CH_4 浓度出现明显升高。

综上所述,生物甲烷生成过程中存在着乙酸发酵和 CO_2 还原两种途径,以 CO_2 还原为主要途径,反应初期阶段的乙酸发酵对生物甲烷的贡献较小。

参考文献:

[1] 张小军,陶明信,王万春,等.生物成因煤层气的生成及其资源意义[J].矿物岩石地球化学通报,2004,23(2):166-171.
Zhang Xiaojun, Tao Mingxin, Wang Wanchun, et al. Generation of biological causes of CBM and its significance to resources[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2004, 23(2): 166-171.

[2] 董丽辉,张朝辉,周晓云,等.微生物对煤的溶解研究进展[J].煤炭转化,2003,26(1):12-16.
Dong Lihui, Zhang Zhaohui, Zhou Xiaoyun, et al. Advances in microbial dissolution of coal[J]. Coal Conversion, 2003, 26(1): 12-16.

[3] 李明宅,张辉.煤的厌氧降解产气作用[J].天然气工业,1998,25(4):487-494.
Li Mingzhai, Zhang Hui. Coal gas generation by anaerobic degradation[J]. Natural Gas Industry, 1998, 25(4): 487-494.

[4] 关德师,戚厚发,钱贻伯,等.生物气的生成演化模式[J].石油学报,1997,18(3):31-36.
Guan Deshi, Qi Houfa, Qian Yibo, et al. Generation and evolution-model of biogenic gas[J]. Acta Petrolei Sinica, 1997, 18(3): 31-36.

[5] Fasion B D, Scott C D, Davison B H. Biosolubilization of coal in aqueous and nonaqueous media[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1988(24-25): 831-841.

[6] 袁红莉,蔡亚岐,周希贵,等.降解褐煤菌种选育及降解产物研究[J].应用与环境生物学报,1999(8):21-24.
Yuan Hongli, Cai Yaqi, Zhou Xigui, et al. Breeding of lignite degrading fungi and analysis of the degraded products[J]. Chinese Journal

of Applied and Environmental Biology, 1999(8): 21-24.

[7] 韩威,佟威,杨海波,等.煤的微生物溶(降)解及其产物研究[J].大连理工大学学报,1994,34(6):653-661.
Han Wei, Tong Wei, Yang Haibo, et al. Economic integration of micro-organisms (drop) and its product research[J]. Journal of Dalian University of Technology, 1994, 34(6): 653-661.

[8] Ralph J P, Catheside D E A. Transformations of low rank coal by phanerochaete chrysosporium and other wood-rot fungi [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 52: 79-93.

[9] Hofrichter M, Bublitz F, Fritsche W. Fungal attack on coal: Solubilization of low-rank coal by filamentous fungi [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 52: 55-64.

[10] 尹苏东,陶秀祥.微生物溶煤研究进展[J].洁净煤技术,2005,11(4):34-38.
Yin Sudong, Tao Xiuxiang. Advances in microbial dissolution of coal[J]. Clean Coal Technology, 2005, 11(4): 34-38.

[11] Helena Machnikowska, Kamila Pawelec, Anna Podgorska. Microbial degradation of low rank coals [J]. Fuel Processing Technology, 2002(77-78): 17-23.

[12] Glenn Ulrich, Shane Bower. Active methanogenesis and acetate utilization in Powder River Basin coals, United States [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 76: 25-33.

[13] Deng Zhiyi, Wei Chaohai, Zhou Xiufeng. Start-up and performance of a novel reactorjet biogas inter-loop anaerobic fluidized bed [J]. 2008, 16(1): 143-150.

[14] 薄国柱,操家顺,夏明芳. VFA及pH值变化对UBF退浆废水效能的影响[J].河北理工大学学报(自然科学版),2008,30(1): 133-136.
Bo Guozhu, Cao Jiashun, Xia Mingfang. VFA and pH value change and its impact on UBF desizing wastewater treatment efficiency [J]. Journal of Hebei Polytechnic University (Natural Science Edition), 2008, 30(1): 133-136.

[15] 邵立明,何晶晶,瞿贤.回灌渗滤液pH和VFA浓度对填埋层初期甲烷化的影响[J].环境科学学报,2006,26(9):1451-1457.
Shao Liming, He Pinjing, Zhai Xian. Effect of pH and VFA concentration of recirculated leachate on methanogenesis in initial stage of bioreactor landfill [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(9): 1451-1457.

[16] 王龙贵,张明旭,欧泽深,等.白腐真菌降解转化煤炭的机理研究[J].煤炭科学技术,2006,34(3):40-42.
Wang Longgui, Zhang Mingxu, Ou Zeshen, et al. Study on coal degradation mechanism with White rot fungi [J]. Coal Science and Technology, 2006, 34(3): 40-42.

[17] 罗隰飞,李文华.中低变质程度煤显微组分大分子结构的XRD研究[J].煤炭学报,2004,29(3):338-341.
Luo Yunfei, Li Wenhua. X-ray diffraction analysis on the different macerals of several low-to-medium metamorphic grade coals [J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29(3): 338-341.

[18] Ren N, Wang B, Huang J. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor [J]. Biotechnol & Bioeng, 1997, 54: 428-433.