

煤炭加工与环保

水稻秸秆与煤共降解增产煤层生物甲烷试验研究

李亚平, 郭红光, 韩青, 张亦雯, 李兴凤

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:为研究水稻秸秆与不同煤阶煤共降解产甲烷的潜力, 分析了秸秆与煤的质量比、煤阶对甲烷产量的影响, 并利用扫描电镜技术分析了微生物作用下煤与秸秆的相互作用关系。结果表明, 水稻秸秆可以显著促进煤层生物甲烷的转化, 在秸秆与煤质量比 0.3 : 1 的条件下, 高阶煤、中阶煤和低阶煤与秸秆共降解的最大甲烷产量分别为 643.25、627.90、208.46 $\mu\text{mol/g}$, 比煤单独降解的对照组增加了 1 268.08%、1 644.16% 和 1 633.33%; 比秸秆单独降解的对照组增加了 556.12%、540.71% 和 112.24%。正交试验结果显示, 煤阶越低, 产生最多甲烷时需要添加的秸秆比例越大, 秸秆与高阶煤、中阶煤和低阶煤的最佳质量比分别为 0.6 : 1、1 : 1 和 1.5 : 1。扫描电镜结果表明, 秸秆和煤共降解后的结构破坏程度更大, 秸秆与煤之间具有相互促进的协同作用。研究结果表明水稻秸秆与煤共降解产甲烷的潜力巨大, 这为进一步提高煤层生物甲烷产量, 以及对秸秆资源的高效利用提供了有效途径。

关键词:生物甲烷; 煤层气增产; 水稻秸秆; 煤阶

中图分类号: P618.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2018)04-0215-07

Experimental research on enhancing biogenic methane production in coal seam by co-degradation of rice straw and coal

LI Yaping, GUO Hongguang, HAN Qing, ZHANG Yiwenn, LI Xingfeng

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to study the potential of methane production from co-degradation of rice straw and different rank coals, the effect of coal rank and the mass ratio of rice straw to coal on methane yield was determined. The interrelation between coal and rice straw under biodegradation was analyzed by scanning electron microscopy. The results showed that rice straw could significantly promote the conversion of coal to biogenic methane in coal seam. Under the condition of mass ratio 0.3 : 1 of rice straw and coal, the maximum methane yields of co-degradation of high-rank coal, medium-rank coal, low-rank coal and rice straw were 643.25, 627.90, 208.46 $\mu\text{mol/g}$, respectively, which were 1 268.08%, 1 644.16%, 1 633.33% more than that produced from only coal as substrate, and 556.12%, 540.17%, 112.24% more than that produced from only rice straw as substrate. The results of orthogonal experiment showed that the lower the coal rank, the greater the proportion of straw added to produce the most methane. The best quality ratios of straw to high-rank coal, mid-rank coal and low-rank coal were 0.6 : 1, 1 : 1 and 1.5 : 1, respectively. The SEM results showed that the structure of rice straw and coal were damaged greater after co-degradation, and there was a synergistic effect between rice straw and coal. These results provide that the potential of co-degradation of methane from rice straw and coal is great, which provides an effective way to further improve the biological methane production in coal seam and the efficient utilization of rice straw resources.

Key words: biogenic methane; enhanced coalbed methane production; rice straw; rank coal

0 引言

煤层气是一种高效、安全、清洁、经济的新型能

源, 增加对煤层气的利用可以有效缓解能源危机^[1-2]。我国煤层气资源丰富, 资源量约为 36.8 万亿 m^3 ^[3]。然而, 抽采率和利用率低的现状一直限制

收稿日期: 2017-08-08; 责任编辑: 代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2018.04.034

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51404163); 山西省科技厅联合基金资助项目(2014012006)

作者简介: 李亚平(1990—), 女, 河南濮阳人, 硕士研究生。E-mail: liyaping0435@link.tyut.edu.cn

引用格式: 李亚平, 郭红光, 韩青, 等. 水稻秸秆与煤共降解增产煤层生物甲烷试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(4): 215-221.

LI Yaping, GUO Hongguang, HAN Qing, et al. Experimental research on enhancing biogenic methane production in coal seam by co-degradation of rice straw and coal[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(4): 215-221.

着我国煤层气的发展^[4]。为了提高煤层气的抽采率,国内外学者对煤层气增产技术进行了深入研究,并取得了丰富成果^[5]。其中,微生物增产煤层气技术是 SCOTT 于 1999 年提出的,核心思想是利用厌氧微生物种群降解煤来增产煤层气^[6]。这一技术不仅可以增产煤层气,而且微生物对煤的降解还可以增加煤层的渗透性,进而提高煤层气的开采率。目前,微生物增产煤层气技术还存在一些制约因素,其中煤层中微生物活性和氢源是 2 个主要因素。煤中可被微生物直接利用的有机物浓度较低导致降解初期的微生物活性难以得到有效提升,限制了生物甲烷的产生^[7]。从元素含量来看,煤中碳含量为 60%~85%,而氢含量只有 3%~4%^[8],其碳氢比远低于形成甲烷气体所需的 4:1。因此,煤层中氢元素极度匮乏,是生物甲烷生产过程中的重要限制因素。

生物质是公认的富氢物质,其碳含量为 40%~45%,氢含量为 8%~10%,是厌氧产氢的优质底物来源^[9]。利用生物质厌氧产氢的研究已在实验室和工业上取得成功^[10]。其中,秸秆类生物质厌氧产氢技术已经成熟^[11],我国是世界上农作物秸秆产量最大的国家,其中水稻是我国三大主要粮食作物之一,也是目前厌氧研究和应用的主要对象^[12-13]。秸秆作为一种易被降解的富氢生物质能够刺激微生物活性,可改善煤层氢源匮乏的现状。秸秆类生物质与煤共热解技术也已成熟。共热解中,秸秆的添加有利于煤的脱硫、脱氢、脱氮、减少焦油含量,产生

半焦,提高气体产率^[14-15]。考虑到氢源的限制,有学者提出向煤层注入氢碳比较高的生物质来促进甲烷的产生^[16]。SEOK-PYO 等^[17]提出将稻草添加到褐煤中进行厌氧共降解,提高了煤层生物甲烷的转化。该研究结果证实了秸秆与煤共降解能够提高生物甲烷产量。然而,秸秆与煤共降解还有很多问题有待研究,如共降解提高生物甲烷产量是否适应于不同煤阶煤,秸秆与煤的质量比对生物甲烷产量的影响,秸秆与煤之间的相互作用关系等方面。基于此,笔者分别以水稻秸秆与高阶煤、中阶煤和低阶煤在不同质量比条件下的共降解产甲烷为研究内容,探讨了水稻秸秆与 3 种煤阶煤共降解产甲烷的潜力,同时分析了煤阶、秸秆与煤质量比对甲烷产量的影响,并初步分析了秸秆与煤的相互作用关系,以期煤层生物甲烷转化、煤炭清洁高效利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验原材料及菌种来源

水稻秸秆来自我国江苏省淮安市涟水县郊区,使用前将秸秆剪切、粉碎,过 250 μm(60 目)筛,55℃下干燥 6 h。高阶煤来自沁水盆地,中阶煤来自山西省晋中市左权县煤矿,低阶煤来自内蒙古武家塔露天矿区。煤样煤质分析结果见表 1。煤样使用前用粉碎机进行粉碎,过 120 μm(120 目)筛,45℃下干燥 6 h。试验所用微生物菌种为课题组从沁水盆地煤层气田产出水中富集获得的厌氧降解煤产甲烷功能菌群 QSB-1。

表 1 煤样煤质分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

煤阶	工业分析/%			元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	$w(C)$	$w(H)$	$w(O)$	$w(N)$	$w(S)$
高阶煤	1.90	10.41	8.82	83.01	3.24	1.76	1.27	0.31
中阶煤	0.70	8.32	13.69	84.03	3.83	1.76	0.99	1.08
低阶煤	6.81	22.65	38.07	62.40	3.94	9.44	0.94	0.62

1.2 水稻秸秆与煤共降解试验用培养基的配制

培养基主要包括微量元素、维生素、基础培养基和半胱氨酸-硫化钠溶液。

微量元素组成及含量如下:FeCl₂·4H₂O(0.15 mg/L)、AlK(SO₄)₂(1.00 mg/L)、ZnCl₂(7.00 mg/L)、NiCl₂·6H₂O(2.40 mg/L)、MnCl₂·4H₂O(10.00 mg/L)、NaMoO₄(0.60 mg/L)、CuCl₂(0.20 mg/L)、H₃BO₃(3.60 mg/L)、CoCl₂·6H₂O(19.00 mg/L)、25% HCl(10.00 mg/L)。

维生素组成及含量如下:生物素(0.20 mg/L)、盐酸吡哆醇(1.00 mg/L)、烟酸(0.20 mg/L)、盐酸硫胺素(0.50 mg/L)、维生素 B₂(0.50 mg/L)、烟酸(0.50 mg/L)、硫辛酸(0.50 mg/L)、对氨基苯甲酸(0.50 mg/L)、维生素 B₁₂(0.01 mg/L)。

基础培养基组成及含量如下:KCl(3.35 g/L)、CaCl₂·2H₂O(1.40 g/L)、MgCl₂·2H₂O(27.50 g/L)、K₂HPO₄(1.40 g/L)、MgSO₄·7H₂O(34.50 g/L)、NaCl

(110.00 g/L)、NH₄Cl (2.50 g/L)、酵母提取物(10.00 g/L)。

半胱氨酸-硫化钠溶液组成及含量如下:半胱氨酸(25.00 g/L)、硫化钠(25.00 g/L)。

1.3 水稻秸秆与煤共降解试验设计

为了研究秸秆与煤的质量比及煤阶对共降解甲烷产量的影响,设计了3因素(高阶煤、中阶煤、低阶煤)、5水平(水稻秸秆与煤的质量比)的正交试验,试验方案见表2。使用140 mL厌氧瓶作为水稻秸秆和煤厌氧共降解的生物反应器,在30 mL反应体系中分别加入培养基、煤、秸秆以及菌接种物,以不加秸秆或煤作为对照组,以既不加秸秆也不加煤为空白组。每个试验一式3份,置于35℃的恒温箱中培育60 d,每隔5~7 d定期检测甲烷产生情况。

表2 水稻秸秆与煤共降解正交试验方案

Table 2 Orthogonal experiment program of co-degradation of rice straw and coal

因素	试验方案编号				
	0.3 : 1	0.45 : 1	0.6 : 1	1 : 1	1.5 : 1
高阶煤	HRS0.3	HRS0.45	HRS0.6	HRS1.0	HRS1.5
中阶煤	MRS0.3	MRS0.45	MRS0.6	MRS1.0	MRS1.5
低阶煤	LRS0.3	LRS0.45	LRS0.6	LRS1.0	LRS1.5

1.4 气体成分测定及降解产物结构表征

1) 气体成分测定:采用GC112A气相色谱仪,以氮气为载气,载气流量20 mL/min, TCD检测器进行分析,柱温120℃,进样温度150℃,检测器温度150℃,检测电流70 mA,进样量1 mL。

2) 秸秆和煤共降解产物的结构变化表征:采用JSM-6510LV(JEOL Japan)扫描式电子显微镜对降解后的物质结构进行观察。将反应后的样品真空抽虑,从滤渣中取小部分进行处理,喷金制样。扫描电镜的加速电压为10 kV,分辨率为3 nm,每个样品采集100个图像进行分析。

2 结果与分析

2.1 水稻秸秆与煤共降解增产甲烷效果分析

煤层生物甲烷转化的初始阶段,供应易获得且廉价材料作为外部基质,例如水稻秸秆,可以保持产甲烷菌的活性,促进菌群对煤的降解^[18]。为了分析水稻秸秆与煤共降解增产甲烷的效果,水稻秸秆与不同煤阶煤在质量比0.3 : 1下进行共降解产甲烷试验,同时以单独煤降解和单独秸秆降解为对照组。

经60 d培养后,甲烷产量结果如图1所示。不同煤阶下,共降解所产生的甲烷量显著高于2个对照组的甲烷产量。高阶煤、中阶煤和低阶煤与水稻秸秆共降解的甲烷产量,分别比单独以煤为底物的甲烷产量增大1 268.08%、1 919.44%和1 633.33%,比单独以秸秆为底物的甲烷产量增大556.12%、641.83%和112.24%。同时,分别比煤单独降解的甲烷产量和秸秆单独降解的甲烷产量之和都要高376.29%、446.16%和89.09%。

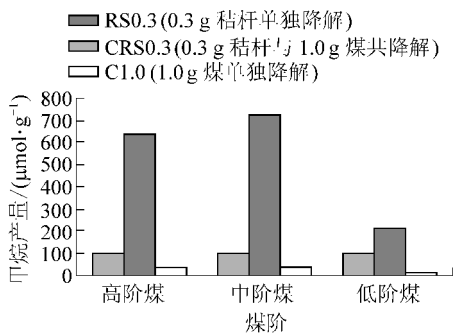


图1 水稻秸秆与不同煤阶煤共降解的甲烷产量
Fig.1 Methane generation from co-degradation of rice straw and different rank coal

水稻秸秆与煤共降解产甲烷不是简单的加和作用,而是互相促进的协同作用,类似现象也发生在生物质与煤共热解过程中。生物质与煤共热解能够将生物质中的氢有效转移到煤热解过程中,提高煤的热解效率^[18]。在共降解过程中,秸秆与煤的协同作用很可能是由于秸秆降解所产生的有机物和氢气^[19],参与到煤的生物降解过程中,从而促进了微生物对煤的降解,提高了生物甲烷的产量。

2.2 煤阶和水稻秸秆与煤的质量比对生物甲烷产量的影响

2.2.1 水稻秸秆与煤共降解的甲烷产量分析

水稻秸秆与高阶煤在不同质量比下共降解的甲烷产生情况如图2a所示。水稻秸秆与煤质量比为0.3 : 1~0.6 : 1时,添加的秸秆比例越大,甲烷产量越大。质量比为0.6 : 1时,甲烷产量达到最大1 001.27 $\mu\text{mol/g}$ 。秸秆与煤质量比为0.6 : 1~1 : 1时,反应的前期质量比1 : 1的甲烷产量比质量比0.6 : 1的高,而后期质量比0.6 : 1的甲烷产量超过了质量比1 : 1的甲烷产量。质量比为1.5 : 1的甲烷产量略高于单独降解煤的甲烷产量,但远低于其他试验组甲烷产量。添加水稻秸秆的甲烷产量,比单独降解煤的甲烷产量增大76.6%~2 029.8%。

水稻秸秆与中阶煤在不同质量比下共降解的甲烷产生情况如图 2b 所示。水稻秸秆与煤的质量比为 0.3 : 1~1 : 1 时,添加的秸秆比例越大,甲烷的最大产量越大,质量比 1 : 1 时甲烷产量最大,达到 1 035.29 $\mu\text{mol/g}$ 。质量比为 1.5 : 1 时,甲烷产量急剧减少。所有添加了秸秆试验组的甲烷产量都显著高于单独煤降解的甲烷产量,其生物甲烷产量比中阶煤单独降解时增大 166.70%~2 775.00%。

低阶煤生物利用度低,在低浓度下生物甲烷产量可观,但浓度变大后,就会对生物甲烷的生成产生抑制作用^[17]。由此,有学者提出通过添加水稻秸秆来促进低阶煤的生物甲烷转化^[18]。水稻秸秆与低阶煤在不同质量比下共降解的甲烷产生情况如图 2c 所示。秸秆与煤的质量比在 0.3 : 1~0.6 : 1 范围时,最大甲烷产量随质量比的增大而减少;质量比在 0.6 : 1~1.5 : 1 范围时,最大甲烷产量与质量比正相关。秸秆与煤的质量比为 1.5 : 1 时,甲烷产量最大,达 1 081.50 $\mu\text{mol/g}$ 。添加秸秆的甲烷产量,比单独煤降解的甲烷产量增加了 1 233.30%~8 980.30%。

水稻秸秆对不同煤阶煤的生物转化具有显著的促进作用,且受秸秆添加量的影响。秸秆与高阶煤、

中阶煤共降解的前期,秸秆添加量越大,微生物活性越大,促进作用越显著^[18],甲烷产量越大。高阶煤在质量比 0.6 : 1 时,甲烷产量最大;而中阶煤在 1 : 1 时,甲烷产量最大。超过这个最优值后,秸秆量越大,产生有机酸越多,促进效果降低。尤其在质量比 1.5 : 1 时,甲烷产量骤降,有可能是秸秆抑制了甲烷的产生。

与高阶煤和中阶煤不同,低阶煤中硫元素含量高,硫氧化产生的硫化物会抑制生物甲烷的产生^[9]。而煤与生物质共裂解中,生物质对煤具有脱硫的作用,生物质中的金属氧化物可以吸收硫化物^[19]。同时,促进低阶煤的生物转化需要大量水稻秸秆,秸秆量太低不能消除煤对产甲烷的抑制作用^[17]。秸秆与煤质量比为 0.45 : 1 和 0.6 : 1 时的甲烷产量低于质量比 0.3 : 1 的甲烷产量,说明质量比小于 0.6 : 1 时,主要是煤降解产甲烷,秸秆对煤的降解有促进作用。但是,秸秆降解产生的有机酸会降低微生物活性^[20],因此,甲烷产量随质量比增大而降低。当质量比大于 0.6 : 1 后,生物甲烷源可能开始发生变化,转变为秸秆降解产甲烷,尤其是大于 1 : 1 后,低阶煤对秸秆降解具有显著的促进作用。

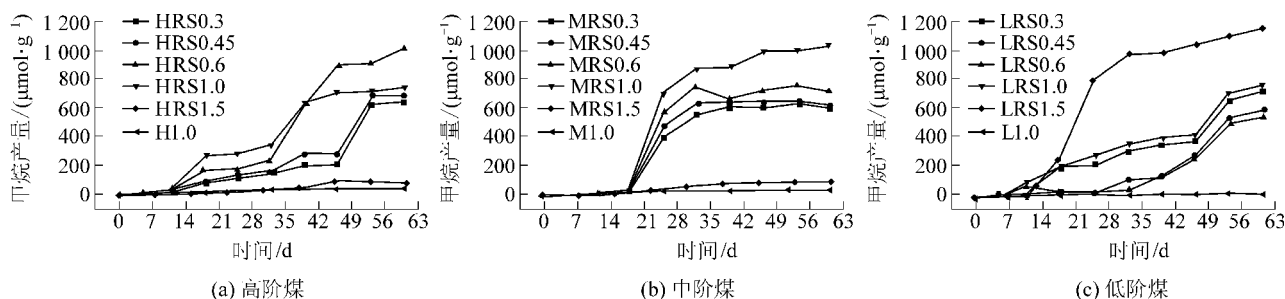


图2 水稻秸秆与不同煤阶煤以不同质量比共降解的甲烷产量变化

Fig.2 Methane generation from co-degradation of rice straw and different rank coal at different mass ratios

2.2.2 水稻秸秆与煤共降解的甲烷产生速率分析

水稻秸秆与不同煤阶煤在不同质量比下共降解的甲烷产生速率如图 3 所示。由图 3a 可知,秸秆与高阶煤的质量比为 0.6 : 1 时,其产气速率最大,为 56.98 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 。最大产气速率出现在培养的第 32~39 天,比其他试验组早;平均产气速率与质量比为 0.3 : 1 和 0.45 : 1 时的平均速率相近,都在 40.00~60.00 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 。因此,从产气速率方面考虑,0.6 : 1 是最优的秸秆添加比例。

由图 3b 可知,水稻秸秆与中阶煤的质量比为

1 : 1 时,其平均产气速率和最大产气速率都高于其他质量比,分别为 17.25 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 和 96.87 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 。最大速率出现的时间点与其他试验组相同,都出现在第 18~25 天。因此,秸秆添加比例 1 : 1 是促进中阶煤生物转化的最佳比例。由图 3c 可知,秸秆添加比例为 1.5 : 1 时,其平均产气速率和最大产气速率都显著高于其他试验组,分别为 18.02 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{d})$ 和 34.29 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{d})$,最大产气速率出现在第 18~25 天,比其他试验组早。因此,水稻秸秆添加比例为 1.5 : 1 时,可以在短期内促进低阶煤生物转化,产生大量的甲烷。

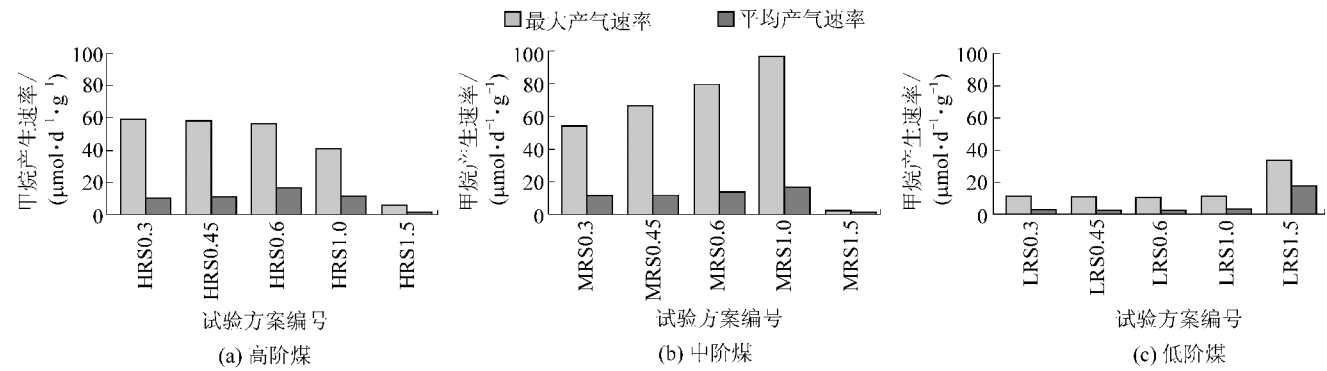


图 3 水稻秸秆与不同煤阶煤以不同质量比共降解甲烷产生速率

Fig.3 Methane production rate of co-degradation of rice straw and different rank coal at different mass ratios

2.2.3 煤与秸秆相互作用的甲烷产量分析

水稻秸秆与不同煤阶煤以不同质量比共降解后的最大甲烷产量见表 3 和图 4。质量比在 0.3 : 1 ~ 0.6 : 1, 最大甲烷产量随煤阶的降低而减少。而质量比为 1 : 1 时, 中阶煤的甲烷产量最大; 质量比增大到 1.5 : 1 时, 低阶煤的甲烷产量最大。秸秆与煤共

降解的最大甲烷产量最高时, 煤阶越低, 需要添加的秸秆量越大。由图 4 可以看出, 质量比 1 : 1 是一个分界点, 超过 1 : 1 后, 高阶煤和中阶煤与秸秆共降解的甲烷产量急剧下降, 低阶煤与秸秆共降解的甲烷产量急剧增加。这可能是由于质量比超过 1 : 1 后, 生物甲烷的产生途径发生了巨变。

表 3 水稻秸秆与不同煤阶煤以不同质量比共降解后的最大甲烷产量

Table3 The maximum methane generation from co-degradation of rice straw and different rank coal at different mass ratios

煤阶	最大甲烷产量/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)					
	0.3 : 1	0.45 : 1	0.6 : 1	1 : 1	1.5 : 1	0 : 1
高阶煤	643.25±38.09	687.16±26.16	1 001.27±48.44	736.57±47.07	92.62±13.03	47.13±6.93
中阶煤	627.90±44.61	650.75±37.91	758.82±40.74	1 035.29±52.61	96.89±12.57	36.38±2.39
低阶煤	208.46±22.46	174.44±14.43	160.06±14.72	222.42±24.78	1 081.50±51.09	12.97±2.09

水稻秸秆与 3 种煤阶煤以不同质量比共降解最大甲烷产量分布如图 4 所示。从图 4 可知, 能够促进煤层生物甲烷转化的秸秆添加量不是呈线性增加的, 而是有一个上限值, 且煤阶越低, 这个上限值越大。

煤阶影响共降解生物甲烷产生的可能原因有 2 方面。一方面微生物菌群对生存环境需要适应性^[21]。而本研究中采用的产甲烷菌群来自高阶煤煤层气产出水, 因此菌群对高阶煤的适应程度最佳, 在秸秆量较低的情况下, 就可以刺激高阶煤中微生物的活性。而菌群对中阶煤和低阶煤的降解需要适应过程, 在添加较多秸秆时, 才能刺激微生物活性, 促进甲烷产生。另一方面, 不同煤阶煤的结构、成分不同, 煤阶越低, 其成分与秸秆的相似程度越高^[22]。因此, 高阶煤与秸秆的成分差异性最大, 加入少量秸秆就能促进微生物活性, 其次是中低阶煤则更多受

限于微生物的适应性, 导致需要较多秸秆共降解才能促进甲烷产生。秸秆与煤质量比小于 1 : 1 时, 高阶煤与秸秆共降解的甲烷产量最高。

秸秆与煤的质量比大于 1 : 1 时, 高阶煤和中阶煤的甲烷产量骤降, 而低阶煤则急剧增加。这一现象表明, 在质量比大于 1 : 1 后, 生物甲烷的主要来源、机制很可能发生了变化。在较高质量比的情况下, 秸秆是生物降解底物的主要成分, 有可能取代煤成为生物甲烷的主要来源。而高阶煤和中阶煤对秸秆的降解产生了抑制作用, 低阶煤则促进了秸秆降解。具体机制还有待后续利用稳定同位素示踪等方法, 分析甲烷的主要来源, 进一步研究煤与秸秆的作用机理。

3 煤与水稻秸秆相互作用的微观分析

为了研究煤与秸秆的相互作用关系, 利用扫描

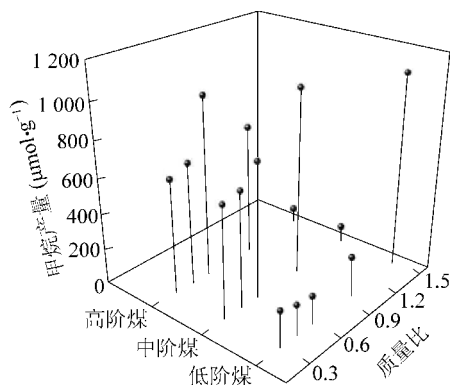


图 4 水稻秸秆与三种煤阶煤以不同质量比共降解最大甲烷产量分布情况

Fig.4 The maximum methane generation from co-degradation of rice straw and coal with different coal ranks at different mass ratios

电镜技术检测了秸秆与煤质量比 0.3 : 1 条件下共降解后的固相微观结构。水稻秸秆单独降解、煤单独降解及秸秆与 3 种煤阶煤共降解电镜扫描结果如图 5 所示。煤单独降解后(图 5a)的结构较为平整,多以较完整的块状存在。与煤的对照组相比,共降解后的煤与预处理后的煤结构变化相似^[23],多以小颗粒状存在。同时,煤颗粒大多分布在被破坏的秸秆结构周围。这主要是由于煤内部的相互作用在共降解过程中被破坏。

秸秆单独降解后(图 5b),结构较为完整,呈纤维束状,且表面光滑,纹理平整。相比之下,与高阶煤共降解后的秸秆纹理断裂,纤维束状结构被破坏(图 5c),说明其被降解的程度更深;与中阶煤共降解后的秸秆结构部分被撕裂,表面粗糙;与低阶煤共降解后的样品纹理更粗糙,撕裂程度更大,表明与中低阶煤共降解过程中,秸秆被微生物降解的程度更深。

微观结构的变化主要导致样品孔隙率和外表面积的增加,增大了微生物与煤的接触面积,提高了可被直接利用的小分子物质含量,促进了煤的降解,从而提高甲烷产量。而外表面积的增加有利于秸秆的水解^[24]。秸秆与煤共降解后,固体表面积增大,松散的结构使酶更容易降解秸秆^[25]。因此,与煤共降解促进了酶水解,从而获得更高的甲烷产量。

4 结 论

1) 正交试验结果表明,水稻秸秆与不同煤阶煤共降解都能显著提高生物甲烷产量,最大甲烷产量可达到 1 081.50 $\mu\text{mol/g}$,比对照组提高了 8 980.30%。

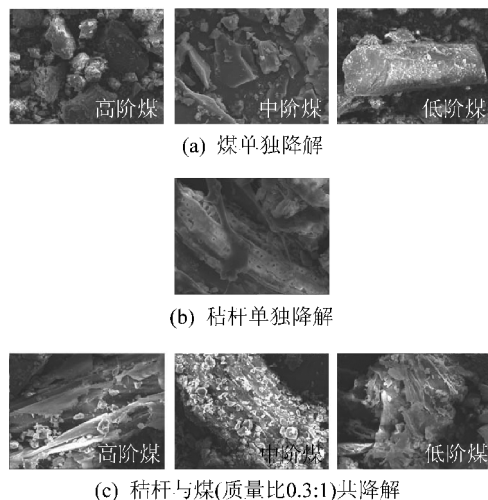


图 5 水稻秸秆单独降解、煤单独降解及秸秆与 3 种煤阶煤共降解电镜扫描结果

Fig.5 Electron microscopy results of degradation of rice straw alone, degradation of coal alone, and co-degradation of rice straw and coal

秸秆与煤共降解的最大甲烷产量所需的秸秆量存在一个最佳值,煤阶越低,最佳值越大。

2) 秸秆与煤相同质量比下,不同煤阶的共降解生物甲烷产量不同,质量比小于 0.6 : 1 时,甲烷产量随着煤阶降低而减少;在 1 : 1 时,中阶煤的甲烷产量最高;大于 1 : 1 后,甲烷产量随着煤阶降低而增大。共降解对生物甲烷产量的提高程度也不同,煤阶越低,提高的程度越大。

3) 在秸秆与煤质量比 0.3 : 1 下的生物甲烷产生情况及 SEM 结果揭示了共降解过程中,煤与秸秆之间存在互相促进的协同关系。秸秆与煤共降解对生物甲烷的显著增强作用为煤炭原位气化、微生物增产煤层气、煤炭的清洁高效利用等提供了一条有效途径,也为秸秆的资源化利用提供了新方法。

参考文献 (References) :

- [1] 郭红光,王 飞,李治刚.微生物增产煤层气技术研究进展[J].微生物学通报,2015,42(30):584-590.
GUO Hongguang, WANG Fei, LI Zhigang. Research progress of microbial enhanced coalbed methane technology [J]. Bulletin of Microbiology, 2015, 42(30): 584-590.
- [2] 王艳婷,韩娅新,何 环.褐煤生物产气影响因素研究[J].煤炭科学技术,2013,41(11):120-123.
WANG Yanting, HAN Yaxin, HE Huan. Study on the influencing factors of lignite biogenic gas production [J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(11): 120-123.
- [3] LAU Honchuang, LI Hangyu, HUANG Shan. Challenges and opportunities of coalbed methane development in China [J]. Energy &

- Fuels, 2017, 31: 4588–4602.
- [4] 刘 剑, 梁卫国. 页岩油气及煤层气开采技术与环境现状及存在问题[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(30): 121–134.
LIU Jian, LIANG Weiguo. Shale hydrocarbon and coalbed methane mining technology and environment status and existing problems[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(30): 121–134.
 - [5] 叶建平, 陆小霞. 我国煤层气产业发展现状和技术进展[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(1): 24–28.
YE Jianping, LU Xiaoxia. Current status and technical progress of CBM industry in China[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(1): 24–28.
 - [6] SCOTT A R. Improving coal gas recovery with microbially enhanced coalbed methane [M] // Mastalecz M, Golding S. Coalbed methane: scientific, environmental, and economic evaluations. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999: 89–110.
 - [7] CHEN Tainyu, ZHENG Hang, Stephanie Hamilton, *et al.* Characterisation of bioavailability of Surat Basin Walloon coals for biogenic methane production using environment microbial consortia[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 179: 92–112.
 - [8] 吕俊娥, 赵元媛. 黄陇侏罗纪煤田煤中元素特征分析[J]. 中国煤炭地质, 2015, 27(7): 15–18.
LYU Jun'e, ZHAO Yuanyuan. Analysis on elemental characteristics of coal in Huanglong Jurassic Coalfield[J]. China Coal Geology, 2015, 27(7): 15–18.
 - [9] LIU Hailong, Mehmood D, Thorin E, *et al.* Biomethane production via anaerobic digestion and biomass gasification[J]. Energy Procedia, 2017, 105: 1172–1177.
 - [10] 魏立纲, 张 丽, 徐绍平. 自由落下床中生物质与煤共热解的协同效应对焦油组成的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(5): 519–525.
WEI Ligang, ZHANG Li, XU Shaoping. Effect of synergistic effect of co-pyrolysis of biomass with coal on tar composition in free fall bed [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(5): 519–525.
 - [11] ZHOU Jun, YANG Jun, YU Qing, *et al.* Different organic loading rates on the biogas production during the anaerobic digestion of rice straw; a pilot study [J]. Bioresource Technology, 2017, 244: 865–871.
 - [12] CHEN Ting, JIN Yiyang, LIU Fuqiang, *et al.* Effect of hydrothermal treatment on the levels of selected indigenous microbes in food waste [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 106: 17–21.
 - [13] 申勋宇, 黄昊飞. 以废弃水稻秸秆为原料制备氢气试验研究[J]. 农机化研究, 2015(12): 250–268.
SHEN Xunyu, HUANG Haoifei. Experimental study on hydrogen production from waste rice straw [J]. Agricultural Mechanization Research, 2015(12): 250–268.
 - [14] 王 健, 张守玉, 郭 熙, 等. 平朔煤和生物质共热解实验研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(1): 67–73.
WANG Jian, ZHANG Shouyu, GUO Xi, *et al.* Experimental study on co-pyrolysis of Pingshuo coal and biomass [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(1): 67–73.
 - [15] WAN Kaidi, WANG Zhihua, HE Yong, *et al.* Experimental and modeling study of pyrolysis of coal, biomass and blended coal-biomass particles [J]. Fuel, 2015, 139: 356–364.
 - [16] 苏佳纯, 肖 钢. 利用微生物促进煤层间 CO₂ 甲烷化的新方法[J]. 煤炭转化, 2013, 36(4): 90–93.
SU Jiachun, XIAO Gang. A new method to promote CO₂ methanation between coal seams using microorganisms [J]. Coal Conversion, 2013, 36(4): 90–93.
 - [17] YOON SEOK-PYO, JEON JI-YOUNG, LIN HAK-SANG. Stimulation of biogenic methane generation from lignite through supplying an external substrate [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 162: 39–44.
 - [18] 王建飞, 赵建涛, 李凤海, 等. 烟煤与生物质快速共热解产物特性分析[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(6): 641–648.
WANG Jianfei, ZHAO Jiantao, LI Fenghai, *et al.* Analysis of the characteristics of rapid co-pyrolysis products of bituminous coal and biomass [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(6): 641–648.
 - [19] LI Dong, JIAO Chenxi, HE Wei, *et al.* Comparison of micro-aerobic and anaerobic fermentative hydrogen production from corn straw [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41: 5456–5464.
 - [20] CHANDRA R, TAKEUCHI H, HASEGAWA T. Hydrothermal pretreatment of rice straw biomass: a potential and promising method for enhanced methane production [J]. Applied Energy, 2014, 94: 129–140.
 - [21] 王渝昆, 袁月祥, 李 东, 等. 产甲烷复合菌剂的性能评价及中试试验产气效果[J]. 农业工程学报, 2014, 30(16): 247–255.
WANG Yukun, YUANG Yuexiang, LI Dong, *et al.* Performance evaluation of methanolamine-producing bacteria and pilot gas production by pilot plant test [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2014, 30(16): 247–255.
 - [22] 许小凯, 王 赞, 孟召平. 六种不同煤阶煤的品质因子特征[J]. 地球物理学报, 2014, 57(2): 644–650.
XU Xiaokai, WANG Yun, MENG Zhaoping. Quality factor characteristics of six different coal ranks [J]. Chinese Journal of Geophysics, 2014, 57(2): 644–650.
 - [23] LIU Shuai, ZHOU Wei, TANG Fang, *et al.* Pretreatment of coal by ionic liquids towards coal electrolysis liquefaction [J]. Fuel, 2015, 160: 495–501.
 - [24] Schneider L, Haverinen L, Jaakkola M, *et al.* Pretreatment and fractionation of lignocellulosic barley straw by mechanocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 898–905.
 - [25] AMNUAYCHEEWA P, HENGARONPRASAN R, RATTANAPORN K, *et al.* Enhancing enzymatic hydrolysis and biogas production from rice straw by pretreatment with organic acids [J]. Industrial Crops and Products, 2016, 87: 247–254.