



移动扫码阅读

张亦雯,郭红光,李亚平,等.过氧化氢预处理中/高煤阶煤增生产物甲烷研究[J].煤炭科学技术,2019,47(9):262-267.doi:10.13199/j.cnki.cst.2019.09.034

ZHANG Yiwen, GUO Hongguang, LI Yaping, *et al.* Study on medium/high rank coal-producing methane with hydrogen peroxide pretreatment [J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(9): 262-267. doi: 10.13199/j.cnki.cst.2019.09.034

过氧化氢预处理中/高煤阶煤增生产物甲烷研究

张亦雯^{1,2,3}, 郭红光^{1,2,3}, 李亚平^{1,2,3}, 李兴凤^{1,2,3}, 张攀攀^{1,2,3}

(1. 太原理工大学 安全与应急管理工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

3. 太原理工大学 山西省煤矿安全研究生教育创新中心, 山西 太原 030024)

摘 要:基于过氧化氢(H_2O_2)可以有效作用于煤中部分化学键,从而改善煤的生物有效性,研究了3种不同浓度 H_2O_2 预处理中/高阶煤所得固相、液相产物及其组合的生物甲烷生成能力。结果表明,液相产物单独降解的甲烷产量最大,高煤阶煤增产161%,中煤阶煤增产338%。高阶残煤的生物甲烷产量与 H_2O_2 浓度正相关。从混合降解产气效果来看,质量分数0.05% H_2O_2 处理的中/高煤阶煤均有显著提升。基于以上结果提出2种工业应用方法:注入 H_2O_2 或预处理液。试验证明,0.05% H_2O_2 直接注入煤层或将预处理液注入煤层均可实现生物甲烷的增产,高煤阶煤分别增产96%和106%,中煤阶煤分别增产38%和198%。研究结果为提速煤的厌氧生物降解提供了一条有效途径,为微生物增产煤层气的现场应用奠定了基础。

关键词: H_2O_2 预处理;生物成因煤层气;甲烷增产;中/高煤阶煤

中图分类号:TQ536.9 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-2336(2019)09-0262-06

Study on medium/high rank coal-producing methane with hydrogen peroxide pretreatment

ZHANG Yiwen^{1,2,3}, GUO Hongguang^{1,2,3}, LI Yaping^{1,2,3}, LI Xingfeng^{1,2,3}, ZHANG Panpan^{1,2,3}

(1. College of Safety and Emergency Management Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Lab of In-situ Property-improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Center of Shanxi Mine Safety for Graduate Education Innovation, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Based on the theory that hydrogen peroxide (H_2O_2) could effectively act on some chemical bonds in coal and convert the macromolecular structure into small organic compounds, the biomethane generation from solid phase products, liquid phase products, and their combinations in medium/high coal with three different concentrations of H_2O_2 pretreatment were studied. The results showed that the methane yield was the highest when the liquid product was degraded alone. The methane production was increased by 161% and 338% for high-rank coal and medium rank coal respectively. The biomethane production of high rank residual coal was positively correlated with H_2O_2 concentration. From the perspective of mixed degradation gas production, the methane production from middle-rank coal and high-rank coal pretreated with mass fraction 0.05% H_2O_2 had significant increase compared with that from raw coal. Based on the results above, two industrial application methods were proposed: directly injecting H_2O_2 or pretreatment liquid into coal seam. The test results proved that both methods using 0.05% H_2O_2 could achieve the increase of biomethane production. Specifically, the methane production from high-rank coal was increased by 96% and 106%, respectively, while that from medium rank coal was increased by 38% and 198% respectively. The research results provide an effective way for accelerating the anaerobic biodegradation of coal, which lays a foundation for the field application of microbial production of coalbed methane.

Key words: H_2O_2 pretreatment; biogenic coalbed methane; methane enhancing production; medium/high rank coal

收稿日期:2019-03-22;责任编辑:代艳玲

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51404163);山西省青年科技研究基金资助项目(2014021036-2);山西省煤层气联合基金资助项目(2014012006)

作者简介:张亦雯(1993—),女,山西长治人,硕士。E-mail:zhangyiwen0411@link.tyut.edu.cn

0 引 言

煤层气作为一种绿色清洁能源,其开发与利用,可以大幅降低煤炭资源的开采成本,确保能源的可持续发展。煤层气按其形成原因可分为生物成因煤层气和热成因煤层气^[1-3]。生物甲烷是生物成因煤层气的主要成分,其产生主要是通过微生物分泌的很多胞外活性物质而发生作用的。然而相较于一般的大分子有机物,煤的分子结构更加复杂,严重降低了生物有效性,微生物直接作用率低,影响生物煤层气的产率^[4]。为解决此问题,有学者提出了通过煤的预处理技术改变煤体性质,从而提高煤本身的生物有效性。已报道的预处理方法多应用于煤转化有机酸和生物溶煤方面^[5],而在煤转化生物甲烷方面的研究较少^[6]。其中,煤的氧化是化学预处理的一种重要手段,能够打断煤中的化学键,破坏煤的大分子结构,有效实现煤的转化和改性。现有研究中,氧化剂的选择有很多种,已报道的有 CH_3COOOH ^[7]、 HNO_3 ^[8]、 KMnO_4 ^[9]、 O_3 ^[10]、 NaOH ^[11]、 H_2O_2 ^[12] 等。其中, H_2O_2 氧化性强,且在发生氧化还原反应后的主要产物是水,环保价值高。此外, H_2O_2 在自然条件下会发生氧化还原反应产生水,也可以在 MnO_2 的催化作用下快速反应,有效解决了液化后残余化学试剂的处置问题。国内外已有学者研究了通过 H_2O_2 预处理实现煤的转化。MIURA^[13] 用质量分数 30% H_2O_2 对褐煤进行了氧化试验,最高将 85% 的煤转化为小分子有机酸。李俊旺等^[14] 用质量分数 3% H_2O_2 对义马煤进行处理,然后用黄孢原毛平革菌对其进行转化,转化率最高达到 36.81%。HAQ 等^[15] 用质量分数 3% H_2O_2 处理褐煤,通过对腐植质进行表征,发现产出液中的有机酸浓度增加,碱溶性碳含量增加了 4.9 倍,这一结果使产甲烷菌可利用的底物含量大幅增加。TAMAMURA 等^[16] 研究了低浓度 H_2O_2 溶解褐煤的能力,结果表明质量分数 0.3% H_2O_2 可有效提高褐煤溶解性,理论推算证明了该方

法可提高生物甲烷的产率。TAKAGI 等^[17] 认为在 H_2O_2 氧化时,链接芳环单元间的桥键包括亚甲基和醚键被 H_2O_2 生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基断开,同时含氧官能团的引入和一些桥键的断开使煤在极性溶剂中的溶解度增大。此外,也有学者对预处理残煤或预处理的微生物厌氧降解产气效果进行了试验研究。JONES 等^[18] 利用质量分数 5% 的 H_2O_2 使煤脱水氧化并分离出残煤,经过漂洗烘干后进行生物降解,证明该方法有效提高了亚烟煤的生物转化效率,实现了甲烷的增产。ARAMAKI 等^[19] 用质量分数 1% 的 H_2O_2 对褐煤样品进行浸泡处理,持续监测溶液的多项化学指标,将反应物离心获得上清液,向其中接种产甲烷菌进行培养,结果表明甲烷产量与理论值相当,证明了 H_2O_2 对于褐煤煤层的生物甲烷转化是有效的。然而,当前鲜有试验同时研究预处理所得残煤和液体的产气效果,而在煤层原位条件下,预处理后所得固相和液相产物很难分离开。因此,本研究采用不同浓度的过氧化氢作用于中、高煤阶煤样品,分离固相和液相产物,分别研究了固相产物、液相产物、固液混合的生物甲烷产生情况,以分析 H_2O_2 预处理所得不同组分对生物甲烷的增产贡献,并对其工业应用方式进行了探讨,以期对实际生产中的生物甲烷增产提供理论依据与实践指导。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验所用煤样有 2 种,分别是取自山西省中南部沁水盆地的高煤阶煤和山西省左权县的中煤阶煤。将样品破碎研磨,过 0.15 mm(100 目)筛,在 45℃ 下干燥 6 h 待用,2 种煤样的工业分析和元素分析结果见表 1。试验所用菌种由沁水盆地煤层气田产出水经过富集得到。试验所用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^[20]。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

煤样	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	FC_{d}	$w(\text{C})$	$w(\text{H})$	$w(\text{O})$	$w(\text{N})$	$w(\text{S})$
高煤阶煤	1.90	10.41	8.82	81.69	83.01	3.42	1.76	1.27	0.31
中煤阶煤	0.70	8.32	13.69	79.13	84.03	3.83	1.76	0.99	1.08

1.2 H_2O_2 预处理煤样

将质量分数 30% 的过氧化氢水溶液稀释为 0.05%、0.5%、5% 三种浓度,分别对 2 种煤阶的

煤样进行预处理。具体操作如下:准确称取 5 g 干燥后的煤样置于 100 mL 的洁净小烧杯中,加入 25 mL 配制好的低浓度过氧化氢溶液,在 25

℃的条件下通过磁力搅拌器以 700 r/min 的速度持续搅拌 12 h。通过真空过滤装置搭配 0.7 μm Whatman 滤膜进行固液分离,收集残煤及滤液。残煤置于烘箱中,45 ℃下干燥 6 h 待用;向收集到的滤液中加入 0.1 g MnO₂,不断搅拌以除去残余的过氧化氢,待滤液中不再有气泡生成时,再次通过真空过滤装置进行固液分离,收集滤液待用。

1.3 微生物降解

使用 26 mL 厌氧管作为微生物降解的生物反应器,反应体系为 3 mL。在厌氧环境下,将培养基、菌种、底物分别加入厌氧管中,以纯净水代替滤液或残煤作为对照组,密封试管,放入 35 ℃恒温箱内培养,定期用气相色谱仪检测生物甲烷产量。底物分为 3 种组合:0.1 g 残煤+0.5 mL 水(固相),0.5 mL 滤液+0.1 mL 水(液相)和 0.1 g 残煤+0.5 mL 滤液(混合)。以 0.1 g 原煤加 0.5 mL 纯净水作为阳性对照组,每组试验设置 3 个平行对照。

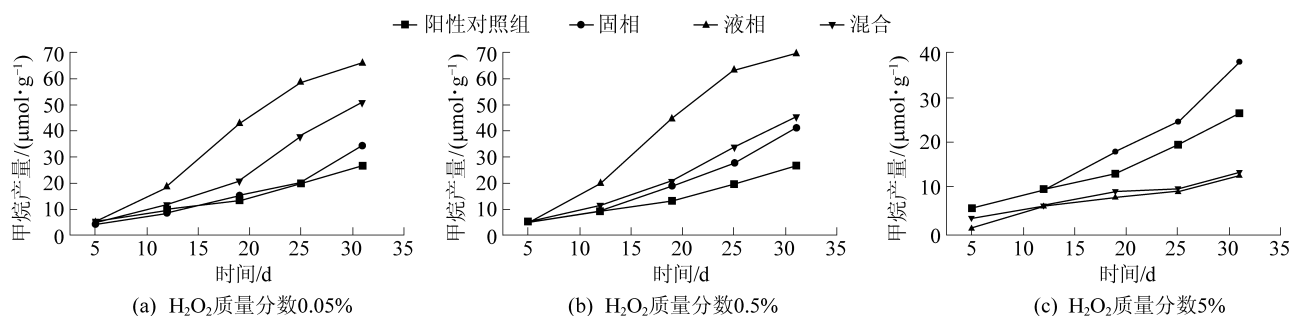


图1 不同浓度 H₂O₂处理高煤阶煤所得固、液、固液混合的生物甲烷产生情况

Fig.1 Biomethane production from solid products, liquid products, and their combinations by pretreating high rank coal with different concentrations H₂O₂

分析上述数据,可以明显看出,H₂O₂预处理高煤阶煤可以达到增产生物甲烷的效果。其中,0.5% H₂O₂处理高煤阶煤的滤液产气效果最佳,这是因为煤分子中化学键断裂导致产出液中有机组分的浓度增大,从而提高了生物有效性^[16]。将残煤和滤液的产气量进行加和,可以看出,经过 0.05%、0.5%和 5% H₂O₂预处理的滤液和残煤单独降解的甲烷产量加和分别为 100、110、50 μmol/g,显著高于二者混合后的降解甲烷产量,比阳性对照组分别高出 280%、323%和 92%,增产效果显著。同时,该结果也说明,单独分析预处理所得固相、液相产物的生物甲烷生成情况可能会放大预处理的增产效果,未来研究应更多考虑固液相混合状态的生物甲烷生成情况,以明确预处理对生物甲烷的增产能力。

2 结果与讨论

2.1 H₂O₂预处理高煤阶煤的增产效果分析

高煤阶煤经不同浓度 H₂O₂预处理后,残煤(固相)、滤液(液相)及混合(固液混合)的降解产甲烷情况如图 1 所示。0.05%和 0.5% H₂O₂预处理的 2 组试验,甲烷产量趋势均为滤液>混合>残煤>阳性对照组。其中,0.05% H₂O₂处理过的样品,滤液单独降解的甲烷产量为 66 μmol/g,相比阳性对照组的 26 μmol/g,高出 154%;混合及残煤降解产气量分别为 51、34 μmol/g,相比阳性对照组分别增产 96%和 31%。经过 0.5% H₂O₂处理的样品,滤液、混合、残煤降解产气量分别为 69、45、41 μmol/g,相比阳性对照组分别增产 165%、73%和 58%。经过 5% H₂O₂处理的样品,残煤单独降解产气效果最佳,最大甲烷产量可达 38 μmol/g,相比阳性对照组的 26 μmol/g,高出 46%。滤液及混合降解产气量均低于阳性对照组,分别为 12、13 μmol/g。

2.2 H₂O₂预处理中煤阶煤的增产效果分析

中煤阶煤经不同浓度 H₂O₂预处理后,残煤、滤液及混合的降解产气情况如图 2 所示。由图 2 可知,0.5% H₂O₂处理后的滤液降解产甲烷量最大,约为 57 μmol/g,比阳性对照组(13 μmol/g)高出 338%;0.05%和 5% H₂O₂处理后的滤液降解产甲烷量分别为 30、36 μmol/g,相较于阳性对照组也有较大提升,分别增产 132%和 178%。0.05%和 5% H₂O₂处理后的残煤最大甲烷产量分别为 14、13 μmol/g,与阳性对照组最大甲烷产量相当,而 0.5% H₂O₂处理后的残煤产气效果低于阳性对照组,为 4 μmol/g。0.05% H₂O₂处理后的混合降解甲烷产量为 18 μmol/g,相比阳性对照组增产 38%,0.5%和 5% H₂O₂处理后的混合降解甲烷产量均低于阳性对照组,其值分别为 4、7 μmol/g。

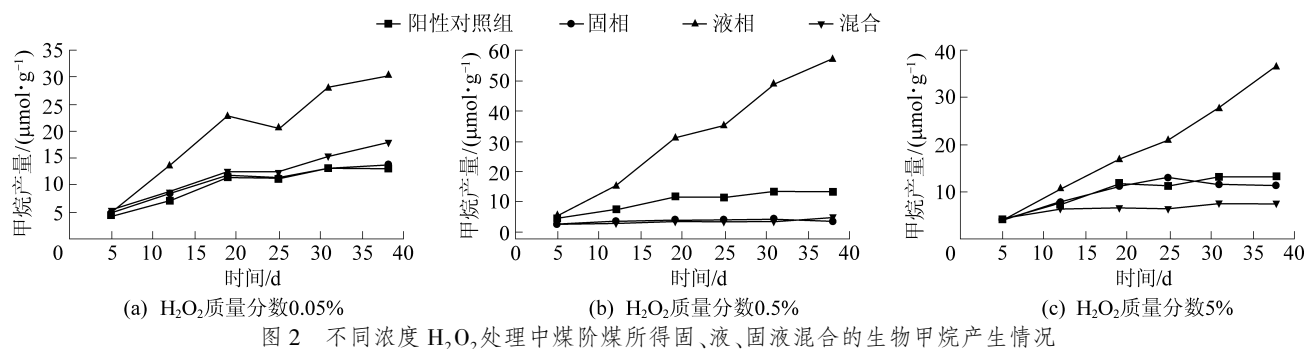


Fig.2 Biomethane production from solid phase, liquid phase, and their combinations by pretreating medium rank coal with different concentrations H₂O₂

与高煤阶煤预处理的试验结果一致,0.1 g 残煤降解产气量与 0.5 mL 滤液产气量之和,均显著高于二者混合降解及阳性对照组的甲烷产量(图 3)。0.05%、0.5%和 5% H₂O₂ 处理后的残煤与滤液单独降解的甲烷产量加和分别为 44、61、48 μmol/g,与阳性对照组相比分别增产 339%、464%和 364%。与高煤阶煤预处理的试验结果不同的是,经 3 种不同浓度的 H₂O₂ 预处理后,中煤阶煤液相产物的甲烷产量均为最高。这是由于与高煤阶煤相比,中煤阶煤变质程度低,孔隙结构较多,结构不稳定,易于被 H₂O₂ 氧化^[21]。因而,煤中的大分子有机物能够被迅速分解成大量的小分子有机酸,溶于液相预处理产物中,作为产甲烷菌直接利用的底物,从而使液相产物的甲

烷产量增大^[19]。因此, H₂O₂ 预处理增产煤层生物甲烷,在不同的煤层会有不同的最优条件。该方法在原位应用之前,应针对目标煤层的煤样进行预试验,采用不同浓度的 H₂O₂ 对煤样进行处理,以明确处理效果最佳的条件。

2.3 H₂O₂ 预处理工业应用方法初探

在工业应用方面,煤层注液已成为增产煤层气的一种有效手段。通过水力压裂^[22]可以丰富煤层的裂缝系统,加快气体的解吸,从而增大煤层气的产量。此外,将不同的溶液注入煤体^[23],还可以针对性地改变煤的物理化学性质,从而达到诸如改善煤层渗透性等目的。在此基础上,结合上述研究结果,联系现有相关报道^[24],可以明确, H₂O₂ 预处理是实现煤层气增产的一种有效预处理手段,尤其是预处理所得液相产物的增产效果显著;然而在煤层原位处理时,无法实现液相产物的单独降解。为了在实际生产中更好地利用 H₂O₂ 预处理液相产物的优势,提出了 2 种思路并在实验室加以验证。

1) 将 H₂O₂ 直接注入煤层。考虑到现场实际应用,在煤层原位无法实现固液两相的分离,因此,研究混合降解产甲烷情况对模拟煤层气原位增产大有裨益。已有研究尝试将 H₂O₂ 注入地下,促进有机物的分解,进而改善污染的地下水和土壤^[25]。ARAMAKI 等^[19]通过试验证实了在地下环境中注入 H₂O₂ 实现褐煤的氧化分解和生物甲烷的增产是可行的。

研究结果显示,在一定的 H₂O₂ 浓度条件下,处理后的固液混合降解能够显著提高生物甲烷产量。3 种浓度的 H₂O₂ 对 2 种煤阶的煤预处理后的滤液和残煤混合降解最大甲烷产量如图 4 所示。由图 4 可知,0.05% H₂O₂ 处理后的中煤阶煤和高煤阶煤,其固液两相混合底物降解产甲烷量均高于阳性对照组,且产气量最大。由此可见,将 0.05% H₂O₂ 直接注入煤层进行反应后进行微生物降解,可达到煤层气增产的目的。

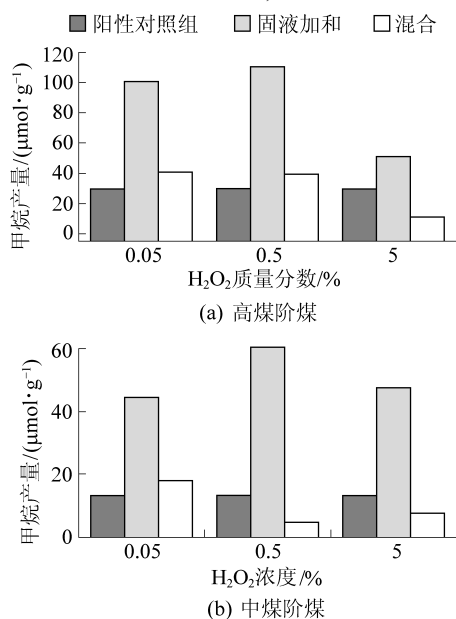


图 3 不同浓度 H₂O₂ 处理中/高煤阶煤所得

固、液最大甲烷产量之和与固液混合的最大甲烷产量

Fig.3 Sum of the maximum methane production of solid and liquid products and the maximum methane production of the combination by pretreating medium/high rank coal with different concentrations H₂O₂

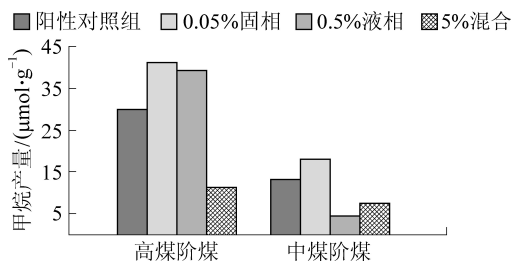
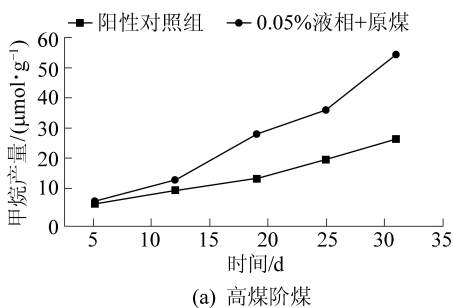


图4 不同浓度 H_2O_2 预处理中/高煤阶煤后固液混合降解最大甲烷产量

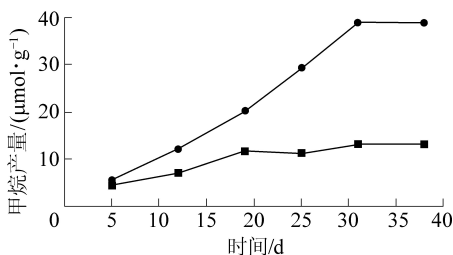
Fig.4 The maximum methane production of combinations of solid products and liquid products pretreating by medium/high rank coal with different concentrations H_2O_2

2) 地面预处理后将液相产物注入煤层。上述研究结果显示,不同浓度的 H_2O_2 处理中/高煤阶煤样品,其液相产物的甲烷产量都显著高于阳性对照组。已有研究表明 H_2O_2 处理会产生大量生物可利用有机物溶解于反应液中^[16]。因此,将预处理后的液相产物注入煤层能够为微生物提供更多易利用的产甲烷底物,同时提高煤层微生物活性,进而提高生物甲烷产量。基于此,选取 0.05% 预处理的液相产物开展了预处理液相产物对原煤产气的影响分析,即将 0.05% H_2O_2 处理后所得滤液 0.5 mL 加入到添加有 0.1 g 原煤的厌氧反应体系中,定期检测甲烷生成情况。

0.05% H_2O_2 预处理液相产物与原煤混合共降解的甲烷产量如图 5 所示。



(a) 高煤阶煤



(b) 中煤阶煤

图5 0.05% H_2O_2 预处理液相产物与原煤混合共降解的甲烷产量

Fig.5 Methane production by co-degradation of liquid product pretreated by 0.05% H_2O_2 with raw coal

由图 5 可知,将 0.05% H_2O_2 预处理的液相产物

加入原煤中,可以显著提高生物甲烷产量。与阳性对照组相比,高煤阶煤产量可达 $55 \mu\text{mol/g}$,增产 108%;中煤阶煤产量高达 $39 \mu\text{mol/g}$,增产 198%。这一研究结果为 H_2O_2 预处理增产生物甲烷的工业应用提供了另一种思路。将 H_2O_2 预处理后所得液体产物注入煤层的方法避免了煤层原位的化学处理过程,减少了 H_2O_2 地下原位处理可能产生的 O_2 、环境污染等问题,且地上进行的 H_2O_2 预处理试验可控性更强,大幅提高了试验成功的概率。

3 结 论

1) 以 H_2O_2 预处理增产生物甲烷为目的,用 0.05%、0.5% 和 5% 的 H_2O_2 溶液分别处理高煤阶煤和中煤阶煤,分析不同处理所得固相、液相、固液混合的生物甲烷产生情况,以明确 H_2O_2 预处理对生物甲烷的增产效果,并通过试验验证了 2 种工业应用方法。

2) 研究结果表明,液相产物单独降解的甲烷产量最大,高煤阶煤可达 $68 \mu\text{mol/g}$,增产 161%;中煤阶煤可达 $57 \mu\text{mol/g}$,增产 338%。高阶残煤降解产甲烷量随 H_2O_2 浓度的增大而增大,5% H_2O_2 处理条件下的甲烷产量为 $38 \mu\text{mol/g}$,相比对照组提高了 46%,增产效果突出。

3) 根据试验结果,对 H_2O_2 预处理的工业应用方法提出了 2 种思路,并进行了相应的试验研究。一种是将 0.05% H_2O_2 直接注入煤层进行反应;另一种是将预处理液注入煤层中,再进行生物降解。2 种思路各具优势,试验证实均可实现生物甲烷的增产,高煤阶煤分别增产 96% 和 106%,中煤阶煤分别增产 38% 和 198%。该研究结果对微生物增产煤层气的现场应用具有重要指导意义。

参考文献 (References):

- [1] MOORE T A. Coalbed methane: a review [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 101 (6): 36-81.
- [2] SCOOT A R. Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan Basin, Colorado and New Mexico—implications for coalbed gas producibility [J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1994, 78 (8): 1186-1209.
- [3] RICE D D. Composition and origins of coalbed gas [J]. Hydrocarbons from coal: AAPG Studies in Geology, 1993, 38 (1): 159-184.
- [4] 莫海燕. 中阶煤 H_2O_2 氧化的研究 [D]. 石河子: 石河子大学, 2016.
- [5] RAHMAN M, PUDASAINEE D, GUPTA R. Review on chemical upgrading of coal: production processes, potential applications and recent developments [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 158: 35-56.

- [6] 葛晶丽,徐宏英,张灵利.生物成因煤层气的研究现状[J].微生物学杂志,2016,36(4):90-95.
GE Jingli, XU Hongying, ZHANG Lingli. Research status quo of biogenic coal-bed methane [J]. Journal of Microbiology, 2016, 36 (4): 90-95.
- [7] PIETRZAK R, WACHOWSKA H. Low temperature oxidation of coals of different rank and different sulphur content [J]. Fuel, 2003, 82(6): 705-713.
- [8] YIN S, TAO X, SHI K, *et al.* Biosolubilisation of Chinese lignite [J]. Energy, 2009, 34(6): 775-781.
- [9] HUANG Z, URYNOWICZ M A, COLBERG P J S. Stimulation of biogenic methane generation in coal samples following chemical treatment with potassium permanganate [J]. Fuel, 2013, 111(5): 813-819.
- [10] PATRAKOV Y F, FEDYAEVA O N, SEMENOVA S A, *et al.* Influence of ozone treatment on change of structural-chemical parameters of coal vitrinites and their reactivity during the thermal liquefaction process [J]. Fuel, 2006, 85(9): 1264-1272.
- [11] PARSA M R, CHAFFEE A L. The effect of densification with NaOH on brown coal thermal oxidation behaviour and structure [J]. Fuel, 2018, 216: 548-558.
- [12] DOSKOIL L, GRASSET L, VÁLKOVÁ D, *et al.* Hydrogen peroxide oxidation of HUMIC acids and lignite [J]. Fuel, 2014, 134: 406-413.
- [13] MIURA K. New oxidative degradation method for producing fatty acids in high yields and high selectivity from low-rank coals [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(6): 1196-1201.
- [14] 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 Junwang, ZHANG Mingxu. Coal sample pretreatment affected to biological degradation of Yima coal [J]. Coal Science and Technology, 2009, 37(1): 125-127.
- [15] HAQ S R, TAMAMURA S, IGARASHI T, *et al.* Characterization of organic substances in lignite before and after hydrogen peroxide treatment; implications for microbially enhanced coalbed methane [J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 185: 1-11.
- [16] TAMAMURA S, MURAKAMI T, ARAMAKIN, *et al.* 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.
- [17] TAKAGI H, ISODA T, KATSUKI Kusakabe A, *et al.* Effects of solvents on the hydrogenation of mono-aromatic compounds using noble-metal catalysts [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(6): 1191-1196.
- [18] JONES E J P, HARRIS S H, BARNHART E P, *et al.* The effect of coal bed dewatering and partial oxidation on biogenic methane potential [J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 115(8): 54-63.
- [19] ARAMAKI N, TAMAMURA S, UENO A, *et al.* 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.
- [20] 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.
- [21] YU J, JIANG Y, TAHMASEBI A, *et al.* Coal oxidation under mild conditions: current status and applications [J]. Chemical Engineering & Technology, 2014, 37(10): 1635-1644.
- [22] 尹锦涛,田杰苗,孙建博,等.煤层气水力压裂增产机理及效果评价方法研究[J].非常规油气,2015,2(5):72-76.
YIN Jintao, TIAN Jiemiao, SUN Jianbo, *et al.* Principle of water fracturing stimulation for CBM and its effect evaluation methods [J]. Unconventional Oil and Gas, 2015, 2(5): 72-76.
- [23] 彭亚,蒋仲安,付恩琦,等.综采工作面煤层注水防尘优化及效果研究[J].煤炭科学技术,2018,46(1):224-230.
PENG Ya, JIANG Zhong'an, FU Enqi, *et al.* Study on seam water injection and dust control optimization and effect of fully-mechanized coal mining face [J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(1): 224-230.
- [24] CHEN T, RODRIGUES S, GOLDING S D, *et al.* Improving coal bioavailability for biogenic methane production via hydrogen peroxide oxidation [J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 195: 402-414.
- [25] GLAZE W H, KANG J W, CHAPIN D H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultra-violet radiation [J]. Ozone: Science & Engineering, 1987, 9(4): 335-352.