

淮南次生生物煤层气形成途径研究

丁芳芳^{1,2} 李巨峰^{1,2} 李斌莲^{1,2} 石明杰¹ 冉照宽^{1,2}

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司; 2. 中国石油天然气集团有限公司环境监测总站)

摘要 利用淮南新庄孜煤矿采集的煤样、矿井水样开展淮南煤层生物产气的可行性研究及产气途径分析。实验样品来自 A1 煤层 63301 切眼, 采深 786 m 煤样的工业组分包括煤样水分含量 1.2%、挥发分 29.23%、固定碳含量 82.72%。实验对照组为矿井水样、煤样、缓冲试剂(N-TES)、ORP 指示剂、微生物生长所需的维生素、微量元素、矿物质混合。实验组在对照组的基础上分别添加产乙酸菌抑制剂盐酸万古霉素、二氧化碳吸收液(反应器中内置 NaOH 溶液, 与液体培养基隔离)。经过 56 d 实验, 整个反应过程 pH 值在 7~7.9, 适合微生物生存, TOC 浓度保持在 750~950 mg/L, 底物相对充足, 最终产气率对照组(0.36 $\mu\text{L/g}$ 煤) > NaOH 吸收液组(0.28 $\mu\text{L/g}$ 煤) > 盐酸万古霉素组(0.26 $\mu\text{L/g}$ 煤), 该结果表明淮南煤层可生物产气, 同时存在乙酸氧化途径和 CO_2/H_2 还原途径, 以乙酸途径为主。

关键词 次生生物煤层气; 形成途径; 产乙酸菌抑制剂; 矿井水

DOI: 10.3969/j.issn.1005-3158.2021.04.004

文章编号: 1005-3158(2021)04-0018-04

Study on Formation Pathway of Secondary Biological Coalbed Methane in Huainan Coal Seam

Ding Fangfang¹ Li Jufeng^{1,2} Li Binlian^{1,2} Shi Mingjie¹ Ran Zhaokuan^{1,2}

(1. CNPC Research Institute of Safety & Environment Technology; 2. Environmental Monitoring Center of CNPC)

ABSTRACT Using the coal and mine water samples taken from Xinzhuangzi Coal Mine, Huainan, feasibility studies and analysis of gas production pathways for biological gas production were studied. Collected from A1 coal seam 63301 cut holes, mining depth 786 meters, the industrial components of the sample including the moisture content, volatile content and fixed carbon content were 1.2%, 29.23% and 82.72%, respectively. The control group included mine water and coal sample, buffer reagent (N-TES), ORP indicator, vitamins, trace elements and minerals needed for microbial growth were mixed. On the basis of the control group, vancomycin hydrochloride, acetogenic bacterium inhibitor, and carbon dioxide absorption liquid (Sodium hydroxide solution in the reactor, isolated from the liquid medium) were added to the experimental group. The experiment lasted for 56 days, the pH value of the whole reaction process was between 7 and 7.9, suitable for the survival of microorganisms. The TOC concentration was kept between 750 mg/L and 950 mg/L, and the substrate was relatively sufficient. The results showed that the gas production rate of the control group (0.36 $\mu\text{L/g}$ coal) > NaOH absorption liquid group (0.28 $\mu\text{L/g}$ coal) > the vancomycin hydrochloride group (0.26 $\mu\text{L/g}$ coal). The study showed that Huainan coal seam has the potential of biogas production, and there are two ways to produce gas: acetic acid pathway and CO_2/H_2 pathway, while the main pathway was acetic acid pathway.

KEY WORDS secondary biological coalbed methane; formation pathway; acetic acid producing bacteria inhibitor; mine water

0 引 言

煤炭占世界化石燃料资源(可开采和不可开采)的 88.2%, 在目前的生产水平下, 这些储量(可开采)

将超过石油和天然气的总和^[1]。煤炭也是最重要的发电能源, 占世界需求的 40%。据报告, 2015 年煤炭资源总量(包括可采和不可采)为 23 163 亿 t, 按现有

技术仅可采 10 290 亿 t,仅占煤炭资源总量的 4.4%^[2]。然而,尽管绝大多数的煤在目前的形式下是不可回收的,但其中的一些能源可以通过提高次生生物煤层气的产量来开发,这是一种燃烧更清洁、污染更少的化石燃料^[3-4]。国外学者^[5]早在 20 世纪 90 年代末就提出生物强化煤层气的概念:即向煤层中注入营养物质和产甲烷微生物群,通过降解煤中可生物降解的有机质产生甲烷,这不仅能够提高煤层产甲烷的潜力,而且能消耗煤层基质和烷烃类物质从而增强了煤层孔隙率,使煤层具有更好的含气性。国外已经有本源菌生物产气的中试实验模拟研究,并取得了重要的成果^[6-7]。近几年国内关于次生生物气形成机理的研究正在起步,研究主要集在气体同位素示踪、煤有机地球化学分析、产气影响因素等^[8-9]。煤层次生生物形成甲烷的途径主要有两种:乙酸途径和二氧化碳还原途径^[10]。关于次生生物气形成途径的研究,国内尚不多见。结合前人对煤层次生生物气的研究和厌氧发酵细菌的研究,本研究将通过添加专一性抑制剂,利用反应过程和产物的变化来判断中国淮南煤层的次生生物气的主要形成途径。

1 煤样特征

本实验用煤样采自淮南新庄孜煤矿,采深 786 m, A1 煤层 63301 切眼。煤样的元素分析和灰分分析结果见表 1。表 1 的检测结果显示淮南地区的煤样中水分含量 1.20%,挥发分含量 29.23%,空气干燥基碳含量 82.72%。实验用水样采自矿井的新鲜地下水,收集后密封保存,待实验用。它主要是用来配制实验所需的培养体系。

表 1 淮南新庄孜煤样的元素测定值		%
元素	测定值	
Mt	1.20	
Aad	4.39	
Vad	29.23	
Cad	82.72	
Had	4.9	
Oad	5.11	
Nad	1.61	
St,ad	0.52	

2 培养液制备

主要药品为产乙酸菌抑制剂:盐酸万古霉素 CAS

号:1404-93-9 以及缓冲试剂(N-TES)、辅酶 M、刃天青、微量元素、维生素、矿物质。实验用的反应器体积是 250 mL,加入的营养液是 200 mL,对应的煤样 10 g 左右(煤样尽量取整块,因此重量控制在 10 g 左右)。培养液各矿物质浓度:K₂HPO₄ 0.1 g/L,NaCl 0.8 g/L,NH₄Cl 1.0 g/L,KCl 0.1 g/L,CaCl₂·2H₂O 0.04 g/L,MgSO₄·7 H₂O 0.2 g/L;微量元素浓度:次氨基三乙酸 10 mg/L,MnSO₄·H₂O 5 mg/L,(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O 4 mg/L,CoCl₂·6H₂O 1 mg/L,ZnSO₄·7H₂O 1 mg/L,CuCl₂·2H₂O 0.1 mg/L,NiCl₂·6H₂O 0.1mg/L,Na₂WO₄ 0.1 mg/L;维生素浓度:VB₁₂ 0.05 mg/L,VB₁ 0.05 mg/L,VB₂ 0.05 mg/L,VB₆ 0.1 mg/L,叶酸 0.02 mg/L,对氨基苯甲酸 0.05 mg/L,辅酶-M 0.05 mg/L,烟酸 0.05 mg/L,泛酸钙 0.05 mg/L,硫辛酸 0.05 mg/L,生物素 0.02 mg/L;其他:酵母粉 50 mg/L;pH 缓冲液 2.0 g/L。配制好的最终溶液中滴入 2 滴刃天青作为氧化还原电位的指示剂,氧化还原电位大于-150 mV 时显示粉红色;氧化还原电位小于-150 mV 时无色。产氢产乙酸菌抑制剂:盐酸万古霉素 10 mmol/L。

3 实验设置

整个反应器的制备均在厌氧操作箱内完成(见图 1)。实验采用的反应装置是一个 250 mL 玻璃瓶(见图 2),用异丁基胶塞密封。提前准备好营养液(经过氮气吹扫 30 min)及其他溶液并密封保存;实验所需的煤样定量并密封;并将反应器所需的封盖器密封,最后,一并放入厌氧操作箱,待装瓶密封。实验设置 3 组,对照组:新鲜矿井水中加入新鲜煤样;产氢产乙酸菌抑制剂组:新鲜矿井水中加入新鲜煤样和产氢产乙酸菌抑制剂(盐酸万古霉素 10 mmol/L);NaOH 吸收液组:新鲜矿井水、新鲜煤样、内置 NaOH 溶液小管。不同组对应不同反应体系见表 2。



图 1 厌氧操作箱



图2 实验反应装置

表2 实验组反应体系设置情况

分组	煤样	矿井水	盐酸万古霉素	内置 NaOH 吸收液管
对照组	+	+	—	—
产氢产乙酸菌抑制剂组	+	+	+	—
NaOH 吸收组	+	+	—	+

4 结果与讨论

4.1 淮南煤层产气可行性及产气特征

资料显示淮南煤层具有可生物产气性,次生物气占比在 43%~79%^[11-12]。实验对煤层产气可行性进行研究,通过对照组实验发现,对照组可以产气,对照组反应容器累计产气情况见图 3,实验的结果表明煤层可以进行生物产气,每周检测一次气体样品。从图 3 中可以看出:气体的累计浓度随时间增加,前四周气体浓度增加较快,从第六周开始增加变得缓慢;厌氧发酵过程复杂,当反应进行一定时间后,由于底物的消耗、pH 值变化、氧化还原电位升高等因素,甲烷气体浓度最终趋于稳定。

为探究煤层生物气产生的途径,设置了 3 组实验。对照组;盐酸万古霉素组(抑制产氢产乙酸菌)通过抑制产乙酸菌来阻止乙酸的产生;NaOH 吸收液组主要作用是吸收反应器中产生的二氧化碳。实验通过阻断乙酸和二氧化碳,判断其主要途径是哪一种。从图 3 可以看出对照组实验周期内累计产甲烷最高,单位质量煤累计产气量可达到 0.36 $\mu\text{L/g}$ 煤,其次是 NaOH 吸收液组,单位质量煤累计产气量 0.28 $\mu\text{L/g}$ 煤,盐酸万古霉素组累计甲烷浓度 0.26 $\mu\text{L/g}$ 煤。从图 3 可知,NaOH 吸收液组与盐酸万古霉素组中的累计甲烷产量明显低于对照组,这是由于乙酸的形

成受到抑制,二氧化碳被吸收,产甲烷菌由于底物不足,甲烷的产生被限制。第四周开始 NaOH 吸收

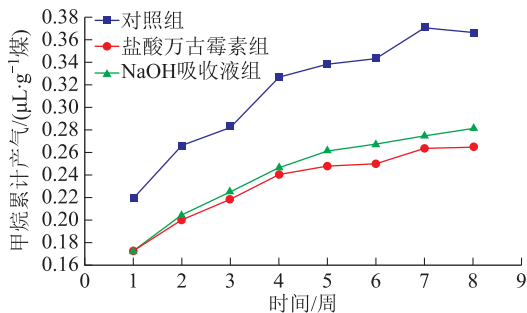


图3 煤层产气过程中甲烷累计产气量

4.2 淮南煤层产气过程中 pH 值的变化

厌氧发酵是一个复杂的过程,参与厌氧发酵过程的细菌有很多种,不同的反应阶段,其主要作用的细菌不同。厌氧阶段一般遵循“三阶段四类群”理论:水解、发酵阶段:大分子有机物通过水解细菌、发酵类细菌降解成较小的分子脂肪酸和乙醇,pH 值开始下降;产氢产乙酸阶段:产氢产乙酸菌将丙酸、丁酸等脂肪酸、乙醇转化为乙酸、 H_2 、 CO_2 ,该阶段由于小分子的脂肪酸类被消耗,pH 值略有上升;产甲烷阶段:产甲烷菌利用乙酸或甲酸形成甲烷,体系脂肪酸类物质被消耗,同时由于后期产甲烷菌可利用的底物不足,产甲烷菌开始衰减,最终 pH 值趋向平衡。淮南煤层产气过程中 pH 值的变化见图 4。

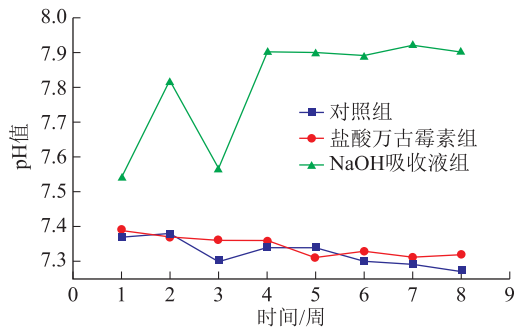


图4 淮南煤层产气过程中 pH 值的变化

从图 4 可以看出,对照组和实验组的 pH 值在 7.2~7.9,是厌氧细菌和产甲烷菌适宜的 pH 值范围。其中对照组和盐酸万古霉素组的 pH 值变化幅度较小,在 7.2~7.4,NaOH 吸收液组的 pH 值变化幅度较大,前四周变化不稳定,第四周开始氧化还原电位降低到 -150 mV 以下(此时反应液从粉红色变成无

色),产甲烷菌开始活跃,pH值趋于稳定。

4.3 淮南煤层产气过程中 TOC 的变化

实验组中的唯一碳源都是煤炭,煤炭在水溶液中可以发生一定程度溶解,这种作用可能是物理化学作用、微生物作用或者两者共同作用,而微生物只能利用溶解在液相中的有机物。利用反应器营养液中 TOC 的测定来表征水中的有机物总量。淮南煤层产气过程中液相 TOC 的变化见图 5。图 5 显示,第一至第四周液相中的 TOC 浓度呈现降低趋势,前四周主要是水解细菌、发酵细菌等好养菌作用,煤样有机物溶解速率比好氧菌降解速率低,液相中 TOC 呈下降趋势。第四周以后,反应体系呈现低氧化还原电位,产甲烷菌开始作用,对照组和其他两组实验组的 TOC 整体都在 700 mg/L 以上,因此整个反应体系都处于足量底物状态,随着好氧菌群的衰竭和产甲烷菌活性增强,煤样中的有机质被转移至液相和气相,液相体系中 TOC 浓度呈上升趋势。

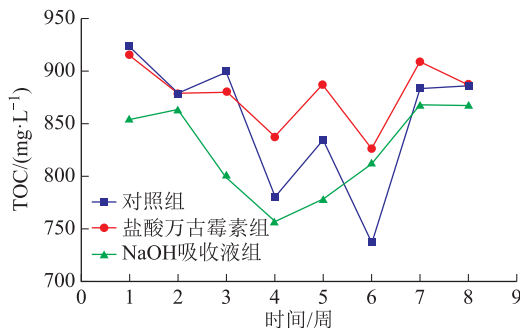


图 5 淮南煤层产气过程中液相 TOC 的变化

5 结 论

首先,淮南煤样在厌氧环境下可以生物产气;其次,乙酸氧化途径和 CO_2/H_2 还原途径同时存在。在不同的实验条件下,由于反应体系中二氧化碳和乙酸组分的变化,甲烷形成的主要途径也有所改变;实验对比中还发现:产甲烷过程中,添加任何一种细菌或古菌抑制剂都能减少甲烷的产量,即次生生物煤层气的形成是多种细菌共同作用的结果;最后,根据甲烷的累计产气率结果推断淮南煤样中次生甲烷形成的主要生物途径是乙酸发酵。

参 考 文 献

- [1] ANDRULEIT H, BABIES H G, FLEIG S, et al. Reserves, resources and availability of energy resources[R]. Energy study, 2016.
- [2] ENERDATA. Global energy statistical yearbook [R]. Google scholar, 2017.
- [3] FUERTEZ J, CORDOBA G, MCLENNAN J D, et al. Potential application of developed methanogenic microbial consortia for coal biogasification [J]. Int J Coal Geol, 2018, 188:165-180.
- [4] HUANG Z, SEDNEK C, URYNOWICZ M A, et al. Low carbon renewable natural gas production from coalbeds and implications for carbon capture and storage [J]. Nat commun, 2017, 8:568.
- [5] SCOTT A R. Improving coal gas recovery with microbially enhanced coalbed methane [C]//KLUWER, DORDRECHT Coalbed methane: scientific, environmental and economic Evaluation, 1999:89-110.
- [6] PAPENDICK S L, R DOWNS K, KHANG D. Biogenic methane potential for Surat Basin, Queensland coal seams [J]. International journal of coal geology, 2011, 88(2-3): 123-134.
- [7] GREEN M S, FLANEGAN K C, GILCREASE P C. Characterization of a methanogenic consortium enriched from a coalbed methane well in the Powder River Basin, USA [J]. International journal of coal geology, 2008 (76):34-35.
- [8] 王爱宽,秦勇.褐煤本源菌在煤层生物气生成中的微生物学特征[J].中国矿业大学学报,2011,40(6):888-893.
- [9] 陶明信,王万春,李中平,等.煤层中次生生物气的形成途径与母质综合研究[J].科学通报,2014(11):970-978.
- [10] I BUTLAND C, MOORE T A. Secondary biogenic coal seam gas reservoirs in New Zealand: A preliminary assessment of gas contents [J]. International journal of coal geology, 2008(76):151-165.
- [11] 张小军,陶明信,解光新,等.淮南煤田次生生物成因气的比例及资源意义[J].沉积学报,2007,25(2):314-318.
- [12] 刘会虎,兰天贺,胡宝林,等.淮南潘集外围深部煤层气地球化学特征及成因[J].煤炭学报,2018,43(2):498-506.

(收稿日期 2021-04-01)

(编辑 王蕊)