



过氧化氢预处理对褐煤物化性质及生物产气的影响

魏雨萌¹, 任义¹, 何环¹, 赵晗², 任恒星², 陈林勇², 黄再兴^{3,4*}

1 中国矿业大学化工学院 煤炭加工与清洁利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116

2 晋能控股集团 煤与煤层气共采全国重点实验室, 山西 晋城 048000

3 中国矿业大学 炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室, 江苏 徐州 221116

4 中国矿业大学 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 江苏 徐州 221116

魏雨萌, 任义, 何环, 赵晗, 任恒星, 陈林勇, 黄再兴. 过氧化氢预处理对褐煤物化性质及生物产气的影响[J]. 微生物学报, 2024, 64(6): 1972-1991.

WEI Yumeng, REN Yi, HE Huan, ZHAO Han, REN Hengxing, CHEN Linyong, HUANG Zaixing. Effects of hydrogen peroxide pretreatment on physicochemical properties and biogas production of lignite[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2024, 64(6): 1972-1991.

摘要:【目的】研究过氧化氢预处理对褐煤物化性质及生物产气的影响。【方法】以胜利5号褐煤为研究对象, 利用正交试验对过氧化氢预处理褐煤条件进行优化, 在最优条件下处理褐煤得到处理后的残煤和处理液, 通过X射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜分析(scanning electron microscopy, SEM)、比表面积分析及孔隙分析(brunauer-emmett-teller, BET)、气相色谱-质谱分析(GC-MS)、高效液相色谱分析(HPLC)等方法对原煤、残煤和处理液的物化性质进行比较分析。【结果】经过过氧化氢预处理, 褐煤的最优条件为过氧化氢浓度5.0%、预处理时间20 d、液固比30:1, 处理液中总有机碳含量为105 mg/L。在最优条件下, 过氧化氢处理后残煤表面裂痕、凹陷增多, 表面结构变得松散; 煤的芳香面网间距增加, 芳环结构更加疏松, 晶核结构变小; 孔隙度和比表面积均增大。处理后残煤中的固定碳、C元素和镜质组的相对含量降低, 而灰分、挥发分、O和H元素及惰质组含量增加, 残煤中O=C-O、C=C、C=O官能团含量增加, 而N-H、C-H官能团含量则减少。生物产气结果表明反应液和残煤产气量均低于原煤, 分别减少了39.13%和94.46%。过氧化氢预处理主要作用于煤中镜质组, 使其有机碳溶解, 煤中大分子结构的官能团发生变化, 改变煤的芳环结构, 在氧化作用下煤结构中的小分子溶解进入处理液。处理液中有有机物以短链脂肪酸为主。经生物产气后, 反应液中小分子酸以及有机物种类减少, 被微生物利用产气。

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

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

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

Received: 2024-04-03; Accepted: 2024-05-22; Published online: 2024-06-03

而各产气试验组中优势菌门及优势菌属的菌群丰度呈现出显著差异, 古菌中原煤产气组盐杆菌门(*Halobacteriota*)为优势菌门, 甲烷八叠球菌属(*Methanosarcina*)为优势菌属; 反应液产气组热变形菌(*Thermoprotei*)为优势菌门, 深古菌属(*Bathyarchaeia*)为优势菌属; 细菌中原煤产气组放线菌门(*Actinomycetota*)为优势菌门, *Gaiellales* 为优势菌属; 反应液产气试验组假单胞菌门(*Pseudomonadota*)为优势菌门, 代尔夫特菌属(*Delftia*)为优势菌属。【结论】煤溶解有机碳可以被微生物利用产气, 但是煤中有机组分的过氧化脱除导致生物产气量减少。

关键词: 褐煤; 生物产气; 化学预处理; 过氧化氢

Effects of hydrogen peroxide pretreatment on physicochemical properties and biogas production of lignite

WEI Yumeng¹, REN Yi¹, HE Huan¹, ZHAO Han², REN Hengxing², CHEN Linyong², HUANG Zaixing^{3,4*}

1 Key Laboratory of Coal Processing and Clean Utilization of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

2 National Key Laboratory of Coal and Coalbed Methane Mining, Jineng Holding Group, Jincheng 048000, Shanxi, China

3 National Key Laboratory of Green Development of Coking Coal Resources, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

4 National Research Center of Coal Processing and Cleaning Engineering Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

Abstract: [Objective] To investigate the effects of hydrogen peroxide treatment on the physicochemical properties and biogas production of lignite. [Methods] We carried out orthogonal experiments to optimize the conditions of hydrogen peroxide pretreatment for Shenli No.5 lignite. Lignite was treated under the optimal conditions to obtain coal residues and treatment solutions. The physicochemical properties, including elemental and maceral composition, mineral components, microcrystalline structure, porosity, permeability, surface morphology, organic functional groups, and organic composition in the treatment solution were determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), brunauer-emmett-teller (BET), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and high-performance liquid chromatography (HPLC). The physicochemical properties were then compared among the raw coal, treated residue, and treatment solution. [Results] The optimal pretreatment conditions of lignite were treatment with 5.0% hydrogen peroxide at a liquid-to-solid ratio of 30:1 for 20 days, under which the total organic carbon yield in the treatment solution was 105 mg/L. After treatment under these optimal conditions, the treated residue exhibited increased cracks and dents on the surface and loosened surface structures. In addition, the interlayer spacing of the aromatic plains of the coal increased while the aromatic ring structure became more open with smaller crystal nucleus structures. Both porosity and specific surface area increased after the treatment. Compared with that before treatment, the treated residue showcased decreased fixed carbon, carbon, and vitrinite and increased ash, volatile matter, oxygen and hydrogen, and inertinite. The content of functional groups such as O=C-O, C=C, and C=O increased in the treated residue,

while that of N-H and C-H reduced. The biogas production of the treatment solution and the treated residue was 39.13% and 94.46%, respectively, lower than that of raw coal. Hydrogen peroxide pretreatment primarily acted on vitrinite, dissolving organic carbon and altering the functional groups of large molecular structures in coal. This altered the aromatic ring structure of coal, causing small molecules to dissolve into the treatment solution under oxidative conditions. The organic compounds in the treatment solution mainly consisted of short-chain fatty acids. After biogas production, the number of low-molecule-weight acids and organic compounds decreased in the treatment solution. The relative abundance of dominant microbial phyla and genera varied significantly among different microcosms. Regarding the archaea for biogas production, the dominant phylum and genus were *Halobacteriota* and *Methanosarcina* in the raw coal and *Thermoproteota* and *Bathyarchaeia* in the treatment solution, respectively. In terms of the bacteria for biogas production, the dominant phylum and genus were *Actinomycetota* and *Gaiellales* in the raw coal and *Pseudomonadota* and *Delftia* in the treatment solution, respectively. **[Conclusion]** The organic carbon dissolved from coal can be utilized by microorganisms for biogas production. However, the removal of organic components by over-oxidation may decrease the biogas production.

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

褐煤是一种含水分高、发热量低、易碎易风化的劣质燃料^[1], 直接燃烧不仅热效率低^[2], 还造成环境污染^[3-4], 因此褐煤的清洁高效利用势在必行。近年来褐煤的生物产气受到越来越多的关注, 但褐煤结构十分复杂, 微生物直接利用效率不高^[5]。因此, 许多研究者提出对褐煤进行预处理来改变其内部结构。化学氧化是一种重要的煤预处理手段, 其能够打断煤中的化学键, 进而改变煤的结构, 将煤中复杂的大分子结构解聚为小分子^[6]。目前常用的化学预处理试剂有硝酸、过氧化氢、高锰酸钾和氢氧化钠等。其中, 过氧化氢的氧化性较强, 在进行氧化反应后主要产物为水, 对环境造成污染较小^[7]。已有研究表明对褐煤进行过氧化氢处理能明显提高生物产气效率^[8-10]。Jones 等^[11]利用过氧化氢对煤做短时间预处理后明显提高了生物利用度。赵娜^[12]研究表明过氧化氢预处理能提高褐煤的生物利用度, 增加反应体系中的可溶有机质, 并被微生物利用产气。赵星程等^[13]探究用不同浓度过氧化氢处理褐煤对生物产气的影响, 研究表明适当浓度的过氧化氢预处理可以破坏褐煤中的大分子结构,

有利于提高微生物利用褐煤产气。李俊旺等^[14]用过氧化氢对义马煤进行处理, 然后用黄孢原毛平革菌对其进行转化, 发现煤的转化率达到 36.81%。Haq 等^[15]用过氧化氢处理褐煤发现, 产出液中有有机酸浓度增加, 使产甲烷菌可利用的底物含量大幅增加。此外, Tamamura 等^[16]研究表明低浓度过氧化氢可有效提高褐煤溶解性。目前, 众多的研究表明通过对褐煤进行过氧化氢预处理后反应液确实可以被微生物利用产气, 但是对于过氧化氢处理后残煤物化性质的变化, 尤其是结构上的具体变化以及与生物产气之间的关系尚不明晰。

因此, 本研究以内蒙胜利 5 号褐煤为研究对象, 通过正交试验对过氧化氢处理褐煤条件进行优化, 然后对处理后的产物进行分离, 综合采用多种物理和化学方法研究了原煤、过氧化氢处理后的残煤和反应液的物化性质, 比较了过氧化氢氧化处理后煤结构上的不同, 以及不同处理产物生物产气和微生物群落变化, 为阐明过氧化氢预处理对褐煤生物产气机理提供试验依据, 也为后期褐煤的高效清洁利用提供参考。

1 材料与方 法

1.1 褐煤样品和过氧化氢预处理条件优化评价

本研究所用褐煤取自内蒙古锡林浩特的胜利 5 号煤层。将新鲜的胜利 5 号褐煤破碎筛分到 0.25 mm 以下, 在 70 °C 干燥箱中干燥 10 h 后备用。

根据前期研究结果, 过氧化氢预处理条件主要选择过氧化氢浓度、预处理时间、液固比(过氧化氢体积与煤样质量比)三个因素, 进行三因素三水平的正交试验, 以最终反应液中总有机碳(total organic carbon, TOC)的含量为指标, 对预处理条件进行优化, 得到褐煤预处理的最佳条件, 具体正交试验方案如表 1 所示。

称取 1 g 制备好的煤样, 按照设计好的正交试验方案加入不同浓度及不同体积的过氧化氢溶液, 并设置不同的处理时间, 处理结束后将反应液 4 °C、4 000 r/min 离心 20 min, 得到的残煤干燥 4 h, 使用破碎机粉碎后过 60 目(0.25 mm)筛网, 所得的残煤样品保存备用。液相产物经 0.45 μm 滤膜真空过滤, 滤液用去离子稀释 25 倍, 装瓶后采用总有机碳总氮分析仪[岛津仪器(苏州)有限公司]进行 TOC 分析。根据 TOC 结果对正交试验进行直观和方差分析, 得到最优处理条件。在最佳预处理条件下进行褐煤过氧化氢预处理的大批量试验。称取 50 g 煤样, 装入规格为

1 500 mL 的烧杯或者锥形瓶中, 加入确定的最佳浓度及体积的过氧化氢溶液, 在烧杯中加入磁力转子并置于磁力搅拌器上持续搅拌, 防止煤样在烧杯底部沉积, 根据前面方法处理得到处理后残煤和处理液样品备用。

1.2 原煤、残煤的工业分析、元素分析及煤岩构成分析

将原煤、过氧化氢处理后的残煤分别研磨至粒度小于 0.074 mm, 依据国标进行煤的工业分析和元素分析(GB/T 30732—2014^[17], GB/T 31391—2015^[18]), 根据国标(GB/T 16773—2008^[19], GB/T 8899—2013^[20])制备粉煤光片并对煤岩组成进行分析。

1.3 原煤、残煤的形貌、比表面积及孔隙分析

分别取适量原煤、处理后的残煤加入小烧杯中, 倒入 30 mL 无水乙醇, 超声 15 min 后, 使用一次性胶头滴管吸取少量浑浊液滴于干净的载玻片上, 待载玻片上的乙醇挥发干净后进行喷金处理, 再用扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)观察样品的表面形貌。将原煤、残煤煤样研磨至 0.25 mm 后进行比表面积分析及孔隙分析(brunauer-emmett-teller, BET)。

1.4 原煤、残煤的矿物成分、有机官能团结构分析

将原煤、残煤煤样研磨至粒度小于 0.045 mm, 利用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析样品中的基本矿物组成, 利用 Bragg 和 Scherrer 方程计算“煤晶核”大小、结构的延展度 L_a 和堆砌度 L_c , 以及面网间距 d_{002} 和芳香片层数 N 等微晶结构参数。利用傅立叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析样品中有机官能团结构, 并利用 Origin 软件对红外谱图进行谱图拟合。

表 1 正交因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

| Factor/Level | Concentration (%) | t/d | Liquid-to-solid ratio (%) |
|--------------|-------------------|-----|---------------------------|
| 1 | 3.0 | 10 | 60 |
| 2 | 1.5 | 20 | 30 |
| 3 | 5.0 | 30 | 15 |

1.5 原煤、残煤和过氧化氢处理液的生物产气

发酵所用菌群为前期保藏的万通污泥(徐州万通食品酿造有限公司)经富集后得到的产甲烷菌群,所用培养基为产甲烷菌群培养基,培养基中还添加维生素溶液与微量元素溶液各 10 mL/L,试验分为原煤、残煤、反应液三组试验,试验过程中,每组均在厌氧瓶中加入培养基及厌氧发酵所需底物(原煤、残煤或反应液),经高压灭菌后放入厌氧手套箱中,用无菌注射器按照 10%的接种量接种初始菌液,利用氮气除氧后塞好瓶塞,拧紧瓶盖。然后将所有处理好的厌氧瓶放入恒温培养箱中持续培养,使用气相色谱仪定期测定厌氧瓶中产生的累计 CH_4 量。

1.6 过氧化氢处理液产气前后液相有机组成分析

在以反应液为底物进行生物产气后,对产气前后的液相产物进行制样,过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜,使用高效液相色谱仪(HPLC)分析样品中的有机酸含量。有机酸标准化合物包含草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)、甲酸(CH_2O_2)、苹果酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$)、丙二酸($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$)、乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)、乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)、琥珀酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$)、丙酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$)。取部分处理液用二氯甲烷对样品进行三次萃取,通过旋转蒸发器浓缩萃取物,用气相色谱-质谱(GC-MS)测试过氧化氢处理液中有有机物的组成。GC-MS 仪器配置和测试条件:配有 HP-5MSUI 非极性柱(长 30 m, 内径 $0.32\ \mu\text{m}$, 膜厚 $0.25\ \mu\text{m}$), 使用 GC-MS 数据分析软件处理总离子色谱(total ion chromatogram, TIC)和质谱,依据 NIST17.L 库对化合物进行鉴定。

1.7 原煤、残煤以及过氧化氢处理液产气后微生物群落分析

在产气结束后,将培养液摇匀,取 40 mL 混合液放入离心管中,13 000 r/min 离心 5 min,

弃去上清液,保留沉淀 1–3 g,将其密封放入 $-80\ ^\circ\text{C}$ 冷冻 24 h,用干冰寄送到上海美吉生物医药科技有限公司进行 Illumina 高通量测序。细菌多样性测定引物为 338F (5'-ACTCCTACGGGAGGCAGCAG-3')和 806R (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAA T-3')。古菌多样性测定引物为 524F (5'-TGYCAGC-CGCCGCGGTAA-3') 和 958R (5'-YCCGGCGTTG-AVTCCAATT-3')。使用 UPARSE pipeline 软件(version 7.0)将操作分类单元(operational taxonomic unit, OTU)以 97%的相似性为分界点进行聚类。细菌和古菌的 OTUs 序列分别在 Silva 数据库 Release 138 中分类。利用 Majorbio i-Sanger 云平台(www.i-sanger.com)进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 褐煤样品过氧化氢处理优化条件

以反应液 TOC 含量作为过氧化氢处理的评判指标进行方差分析,得到正交试验结果如表 2 所示。由分析结果可知,各因素对反应液中 TOC 含量的影响大小次序为 A 浓度>B 处理时间>C 液固比,说明过氧化氢浓度对反应液中 TOC 含量的影响最大。由极差分析可知,反应液中 TOC 含量在最优组合为 $A_3B_2C_2$ (即过氧化氢浓度 5.0%、预处理时间 20 d、液固比 30:1)下的最大含量为 102 mg/L。

按上述试验结果中优选的最佳预处理条件,再进行一次验证试验,结果表明反应液中 TOC 含量为 105 mg/L,试验结果与正交分析结果基本一致,最佳预处理条件为过氧化氢浓度 5.0%、预处理时间 20 d、液固比 30:1。

2.2 原煤和残煤的理化性质

原煤及残煤的工业分析、元素分析、热值及煤岩鉴定结果如表 3 和表 4 所示。从工业分析结果可以看出,经过过氧化氢预处理后得到的残煤水

表 2 正交试验结果

Table 2 Orthogonal experiment results

| Number | A: Concentration | B: Time | C: Liquid-to-solid ratio | TOC |
|-----------------|------------------|---------|--------------------------|-----|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 30 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 73 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 23 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 12 |
| 5 | 2 | 2 | 1 | 4 |
| 6 | 2 | 3 | 3 | 69 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 35 |
| 8 | 3 | 2 | 2 | 102 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 78 |
| K_1 | 126 | 77 | 135 | |
| K_2 | 85 | 179 | 163 | |
| K_3 | 215 | 170 | 127 | |
| k_1 | 42 | 26 | 45 | |
| k_2 | 28 | 60 | 54 | |
| k_3 | 72 | 57 | 42 | |
| Range (R) | 43 | 34 | 12 | |
| Factor sequence | $A>B>C$ | | | |
| Optimal plan | $A_3B_2C_2$ | | | |

表 3 原煤和残煤的工业分析和元素分析

Table 3 Proximate and ultimate analysis of raw coal and residual coal

| Coal samples | Industrial analysis | | | | | Elementary analysis | | | | |
|---------------|---------------------|-----------|---------------|------|------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | M_{ad} (%) | A_d (%) | V_{daf} (%) | 1-8 | FC_d (%) | O_{daf} (%) | C_{daf} (%) | H_{daf} (%) | N_{daf} (%) | $S_{t,d}$ (%) |
| Raw coal | 6.22 | 20.20 | 47.21 | 2.00 | 42.13 | 23.60 | 69.31 | 4.37 | 1.20 | 1.22 |
| Residual coal | 2.10 | 68.93 | 71.93 | 1.00 | 8.72 | 36.16 | 55.36 | 6.11 | 1.12 | 0.39 |

daf: 干燥无灰基; M_{ad} : 水分; A_d : 灰分; V_{daf} : 挥发分; $S_{t,d}$: 全硫; 1-8: 焦渣特征; FC_d : 固定碳; O_{daf} : 氧元素含量; C_{daf} : 碳元素含量; H_{daf} : 氢元素含量; N_{daf} : 氮元素含量

daf: Dry ash-free basis; M_{ad} : Moisture; A_d : Ash; V_{daf} : Volatile; $S_{t,d}$: Total sulfur; 1-8: Coke slag characteristics; FC_d : Fixed carbon; O_{daf} : Oxygen content; C_{daf} : Carbon content; H_{daf} : Hydrogen content; N_{daf} : Nitrogen content.

表 4 原煤及残煤的煤岩鉴定

Table 4 Coal maceral analysis of raw coal and residual coal

| Coal samples | No minerals (%) | | | Mineral (%) | | | |
|---------------|-----------------|------------|---------|---------------|-------|---------|-----------|
| | Vitrinite | Inertinite | Exinite | Total organic | Clay | Sulfide | Carbonate |
| Raw coal | 93.55 | 6.45 | – | 80.00 | 10.33 | 0.32 | 9.35 |
| Residual coal | 36.00 | 64.00 | – | 10.00 | 90.00 | – | – |

–: Not applicable.

分相较于原煤减少,这可能是原煤经预处理后结构遭到破坏,使得残煤在结构上比原煤更松散,更疏松多孔,水分散失更多。同时原煤的碳含量低于 70%且水分含量较高,属于典型的低变质程度褐煤。残煤与原煤相比固定碳含量大幅下

降,而灰分及挥发分则显著上升,说明经过氧化氢预处理后,煤的溶解度增大,会使很大一部分有机碳溶解于反应液中,残留下来的则是难以被氧化的无机组分。元素分析结果显示,经预处理后得到的残煤 C 含量下降,说明经预处理后原

煤中的有机组分溶解至反应液中；O、H 的含量有所增加，可能是由于过氧化氢的氧化作用，使煤样中的分子结构发生变化，产生了更多的含氧基团^[14]。煤岩鉴定结果显示原煤中以镜质组为主，有机质组分占到 80.00%，而经过过氧化氢预处理后得到的残煤则以惰质组为主，其有机质含量较低，仅为 10.00%，黏土类物质则达到 90.00%。这说明原煤经过过氧化氢预处理后有机组分减少，所得残煤以大量无机组分为主。煤样中的镜质组主要由植物的根、树皮、树干等形成，含氧量较高、脂肪酸饱和度高、含有较多氢键，经常以较亮条带存在于惰质组间，在生物转化产气过程中更容易被利用^[21]。惰质组形成于植物组织的火焚或腐解，氧化程度较高、芳香度和芳环缩合程度

较高、含有较多稠环芳烃，因此含氢量低，结构稳定，不易被微生物利用转化产气。以上分析均表明，经过过氧化氢的氧化作用会增加煤的溶解度，可使煤样中大量有机组分溶解于反应液中，可能会增加生物利用度。

2.3 原煤和残煤的形貌特征、比表面积与孔隙度

图 1 和图 2 分别是原煤及残煤的 SEM 图，可以看到原煤表面较为平整、无裂痕，而经过过氧化氢预处理后得到的残煤表面出现较为明显的裂痕、凹陷，表面结构较为松散，说明经过过氧化氢处理后煤样表面被破坏，增加了煤表面微生物的可及性，此结果与谭凯丽等^[22]的研究结果一致。

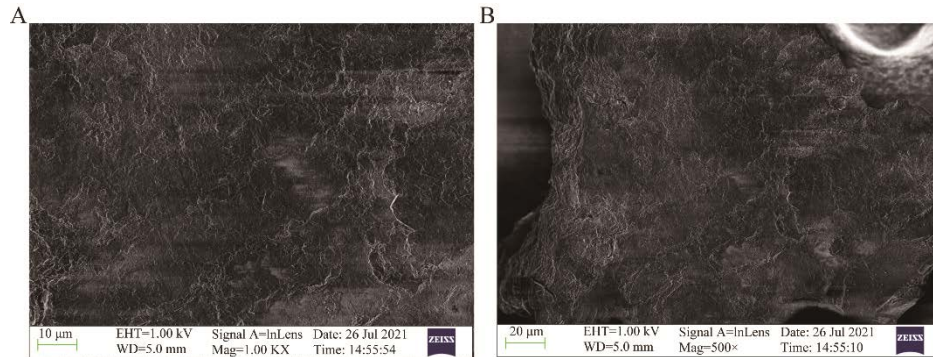


图 1 原煤的 SEM 分析 A 和 B: 原煤不同位置 SEM 图

Figure 1 Scanning electron microscopy analysis of raw coal. A and B: Scanning electron microscopy images of different parts of raw coal.

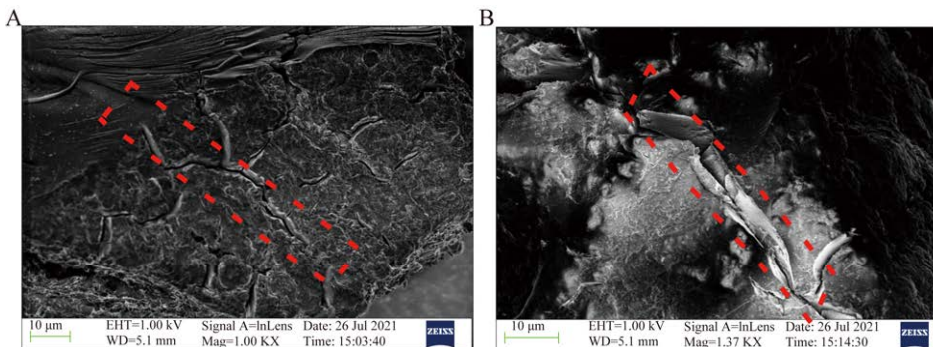


图 2 残煤的 SEM 分析 A 和 B: 残煤不同位置 SEM 图. 红色虚线框内为较明显的裂缝

Figure 2 Scanning electron microscopy analysis of residual coal. A and B: Scanning electron microscopy images of different parts of residual coal. Cracks were highlighted in red dotted frames.

褐煤是一种包括微孔(小于 10 nm)、过渡孔(10–100 nm)、中孔(100–1 000 nm)和大孔(>1 000 nm)的多孔物质^[23-24]。表 5 是原煤及残煤的比表面积及孔隙分析数据。可以看出经过预处理后得到的残煤相较于原煤而言其单点表面积减小, 比表面积和其他表面积指数如 t-Plot 外表面积、吸附孔累积表面积、解附孔累积表面积等均有减小, 推测是由于过氧化氢的强氧化作用使部分碳骨架破坏, 引发少量孔隙结构坍塌, 同时溶解产物使部分孔隙堵塞, 造成单点面积及比表面积下降。微孔体积增加, 说明残煤中孔隙空间增大, 而吸附孔孔隙度和解附孔孔隙度均减小, 推测是由于解吸附过程中会使溶解产物聚集至部分微孔造成的。残煤的孔径相较于原煤均有显著增加, 其中吸附平均孔径(4V/A: 4 倍的体积/面积), 吸附平均孔径(2V/A: 2 倍的体积/面积)和解附平均孔径(2V/A)均增大, 说明过氧化氢的作用可使得煤样表面微孔扩大。以上结果均说明过氧化氢的氧化作

用可使煤样孔隙度增大, 使煤样内产生更多孔隙, 而部分溶解产物颗粒会留存在微孔中, 增加煤样的溶解性, 比表面积及孔隙分析结果与电镜所示结果一致。研究表明, 煤层中的微裂隙和微孔隙是煤层中煤层气的主要储存部分及运输通道^[25], 因此当褐煤拥有更多且更大的孔隙时, 将有助于煤层气的储存及产出, 这些结果对煤层气井预处理提高煤层气产量具有指导意义。

2.4 原煤和残煤的矿物成分构成

图 3 分别为原煤及残煤的 XRD 分析结果。从图 3 中可以看出原煤及残煤中均检测出高岭土、方解石、石英 3 种矿物。与原煤相比, 残煤中石英的吸收峰明显升高, 表明过氧化氢预处理可使煤样中的有机组分溶解至反应液中, 留下较难氧化分解的无机组分。Zeng 等的研究表明, 石英是煤炭中常见的矿物, 其沸点温度和熔化温度较高, 因此, 石英可以在氧化过程中保持其晶体结构^[26]。

表 5 原煤及残煤的比表面积及孔隙结果

Table 5 Specific surface area and porosity of raw coal and residual coal

| Test items | Raw coal | Residual coal | |
|--------------|---|----------------------------|-------------|
| Surface area | Single point surface area | 3.795 8 m ² /g | |
| | Specific surface area | 3.919 4 m ² /g | |
| | t-Plot micropore area | 0.443 3 m ² /g | |
| | t-Plot external surface area | 3.476 0 m ² /g | |
| | The cumulative surface area of the adsorption pores between the radius of 0.85–150.00 nm | 3.028 0 m ² /g | |
| | The cumulative surface area of the desorption pores between the radius of 0.85–150.00 nm | 5.245 3 m ² /g | |
| Porosity | When P/Po=0.989 224 426, the total pore volume of single point adsorption is less than 89.864 6 nm radius | 0.012 4 cm ³ /g | |
| | Micropore volume | 0.000 2 cm ³ /g | |
| | Porosity of adsorption pore in the range of 0.85–150.00 nm | 0.011 5 cm ³ /g | |
| | Porosity of desorption pore in the range of 0.85–150.00 nm | 0.012 5 cm ³ /g | |
| | | 0.008 3 cm ³ /g | |
| Pore size | Adsorption average pore size (4V/A) | 12.608 6 nm | |
| | Adsorption average pore size (2V/A) | 7.598 5 nm | |
| | Desorption average pore size (2V/A) | 4.760 0 nm | |
| | 20.375 4 nm | 16.839 7 nm | 11.872 9 nm |

表 6 所示是原煤及残煤的微晶结构参数。从表 6 中数据可以看出, 与原煤相比, 残煤的 002 峰所对应的 θ 角的角度略有增大, 说明经过过氧化氢预处理后残煤结构的面网间距稍有增加, 芳环结构变得更加疏松; 与原煤相比, 经过预处理后, 残煤的芳香层片堆砌高度 L_c 值有所减小, 煤的芳香层片直径 L_a 值有所减小, 但变化量都非常小, L_a/L_c 值略有减少。以上数据说明过氧化氢的氧化作用可使煤的晶核结构不断变小, 从而使小分子更加容易从聚合结构中脱落, 可使得发酵体系中的产气基质不断累积, 促进煤降解产气过程的进行。

2.5 原煤和残煤的有机官能团特征

煤的大分子结构主要由芳香结构、脂族结构以及含氧官能团组成, 红外光谱检测可以在一定程度上反映煤样大分子结构在官能团上的变化。图 4-图 6 是原煤及残煤的红外光谱及其分峰拟合结果。可以发现原煤及残煤中均能检测到 O-H 伸缩振动峰($3\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$)、N-H 伸缩振动峰($3\ 153\ \text{cm}^{-1}$)、C-H 伸缩振动峰($2\ 925\ \text{cm}^{-1}$)、C=C 伸缩振动峰($1441\ \text{cm}^{-1}$)、O-H 伸缩振动峰($1033\ \text{cm}^{-1}$)、烯烃 C-H 伸缩振动峰($912\ \text{cm}^{-1}$ 、 $798\ \text{cm}^{-1}$)、苯环 C-H 伸缩振动峰($694\ \text{cm}^{-1}$)、芳香双硫醚-S-S 伸缩振动峰($534\ \text{cm}^{-1}$)、硫醇-S-H ($468\ \text{cm}^{-1}$), 其分别归属于醇和酚、胺、羧酸、芳烃、醚、烯烃、苯等物质。不同的是, 相较于原煤而言, 残煤中的 C=C 伸

缩振动峰($1\ 590\ \text{cm}^{-1}$)吸收峰强度稍有增加, 而 C=O 伸缩振动峰($1\ 712\ \text{cm}^{-1}$)吸收峰强度则显著增大, 说明经预处理后的残煤中含有更多的 C=C、C=O 键, 究其原因是原煤表面的某些大分子结构经过过氧化氢氧化作用后, 使其中的芳环更容易暴露出来, 从而导致吸收峰强度的增大; 而残煤的 N-H 伸缩振动峰($3\ 153\ \text{cm}^{-1}$)及 C-H 伸缩振动峰吸收峰强度则有所减少, 原因可能是过氧化氢的氧化作用使大分子结构上的 N-H、C-H 等键断裂, 产生更多的小分子物质溶解于反应液中。Qian 等研究表明, 经预处理后的煤 C-O 的含量减少, C=O 的含量增加, 提高了煤的成熟度, 使化学结构更加稳定^[27]。另外, 在

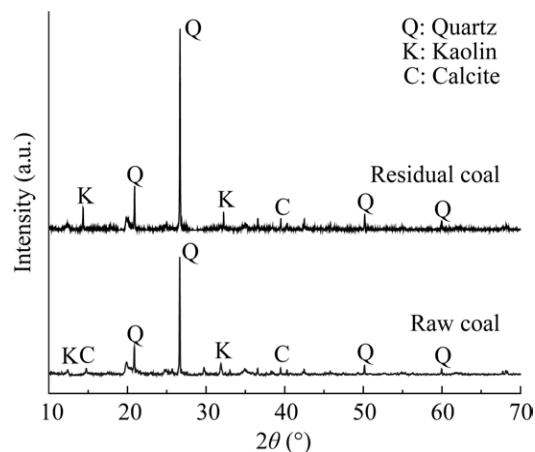


图 3 原煤及残煤的 XRD 结果

Figure 3 XRD analysis of raw coal and residual coal.

表 6 原煤及残煤的微晶结构参数

Table 6 Microcrystalline structure analysis of raw coal and residual coal

| Coal samples | θ_{002} (°) | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) | L_a/L_c | N_c |
|---------------|--------------------|----------------|------------|------------|-----------|---------|
| Raw coal | 13.328 5 | 0.334 4 | 2.040 3 | 4.596 7 | 2.253 0 | 7.101 3 |
| Residual coal | 13.345 5 | 0.334 0 | 1.732 0 | 2.898 9 | 1.673 7 | 6.185 9 |

d_{002} : 芳香层片之间垂直距离; L_c : 芳香层片的堆砌高度; L_a : 芳香层片的直径; N_c : 芳香层片数

d_{002} : Vertical distance between aromatic lamellae; L_c : Stacking height of aromatic lamellae; L_a : The diameter of aromatic lamellae; N_c : Number of aromatic layers.

生物产气过程中,煤分子结构中固有的侧链以及官能团具有较高的反应活性,更容易被生物利用,从而使煤结构中 C-O 的含量下降, C=O 含量增加^[28]。说明残煤产气量低是因为在过氧化氢氧化作用下酚碳或醚碳(C-O)的含量下降,羰基碳 C=O 含量增加,可以被微生物利用的官能团减少。综上可以说明,在过氧化氢的强氧化作用下,可以使煤样中大分子结构的官能团发生变化,使苯环结构进一步暴露出来,产生更多的酚、醇、醚等物质,增加煤炭的溶解度。然而,被氧化后的残煤结构更稳定,更不易被微生物所利用。

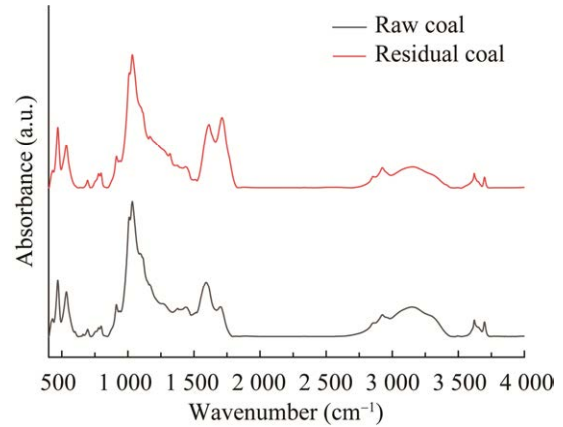


图 4 原煤及残煤的红外光谱图

Figure 4 FTIR spectra of raw coal and residual coal

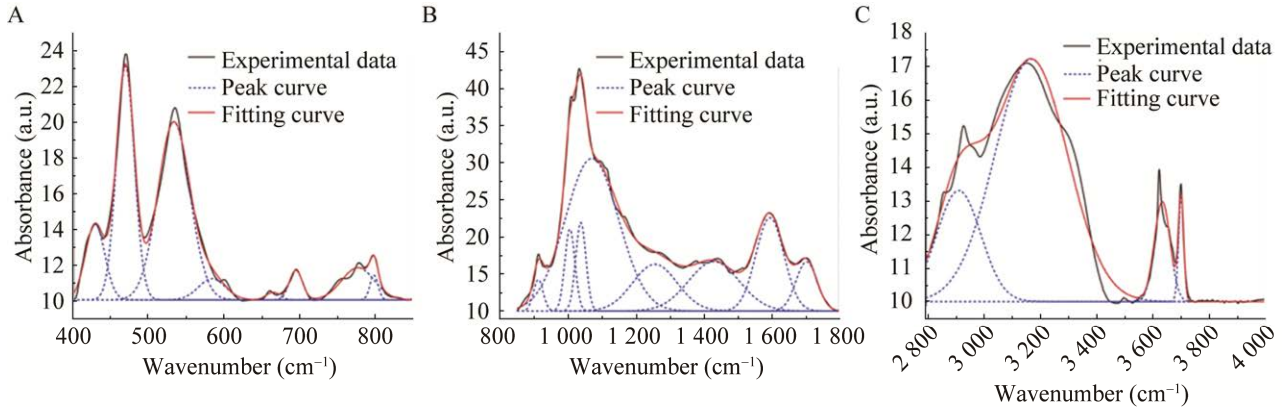


图 5 原煤的 FTIR 分峰拟合图 A: 原煤在 400–800 cm⁻¹ 下分峰拟合图. B: 原煤在 800–1 800 cm⁻¹ 下分峰拟合图. C: 原煤在 1 800–4 000 cm⁻¹ 下分峰拟合图

Figure 5 FTIR peak fitting diagrams of raw coal. A: Peak fitting diagram of raw coal at 400–800 cm⁻¹. B: Peak fitting diagram of raw coal at 800–1 800 cm⁻¹. C: Peak fitting diagram of raw coal at 1 800–4 000 cm⁻¹.

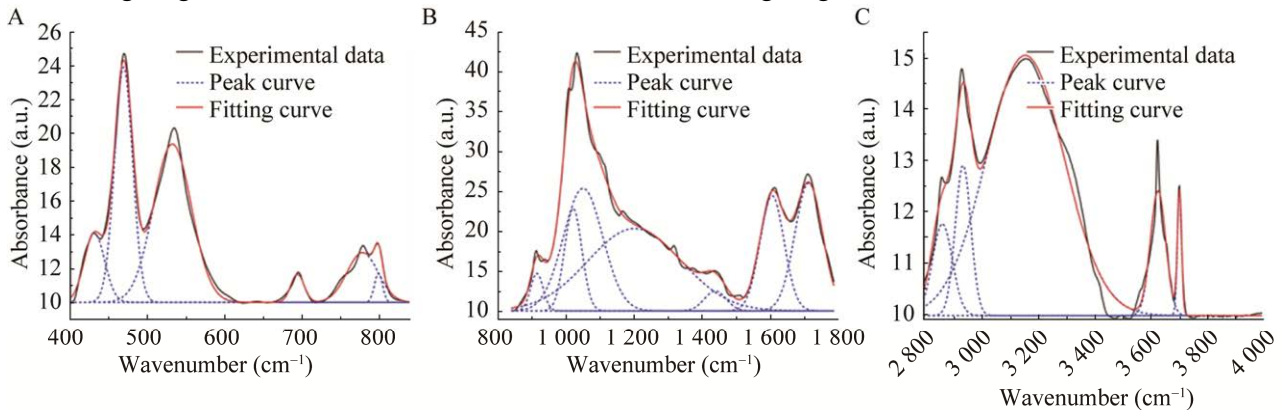


图 6 残煤的 FTIR 分峰拟合图 A: 残煤在 400–800 cm⁻¹ 下分峰拟合图. B: 残煤在 800–1 800 cm⁻¹ 下分峰拟合图. C: 残煤在 1 800–4 000 cm⁻¹ 下分峰拟合图

Figure 6 FTIR peak fitting diagrams of residual coal. A: Peak fitting diagram of residual coal at 400–800 cm⁻¹. B: Peak fitting diagram of residual coal at 800–1 800 cm⁻¹. C: Peak fitting diagram of residual coal at 1 800–4 000 cm⁻¹.

2.6 原煤、残煤以及过氧化氢处理液的产气效果

图 7 所示分别为原煤、残煤以及反应液生物转化产 CH_4 量的变化趋势图。原煤产气组 0–30 d 的甲烷产量呈现明显上升趋势, 30 d 之后各组产气量变化趋势呈现差异, 30–60 d 呈现下降趋势, 60–70 d 产气速率呈现激增趋势, 70–100 d 产气趋于平稳。在反应液产气组内, 0–30 d 的甲烷产量呈逐渐上升趋势, 30–40 d 产气速率出现下降趋势, 40–70 d 产气呈明显上升趋势, 70 d 后产气基本趋于稳定。在残煤产气组内, 0–50 d 产气情况呈缓慢增长趋势, 50 d 后产气情况基本平稳。可以看出, 各试验组在 0–30 d 内产气情况均呈上升趋势, 原煤产气组与反应液产气组产气情况较为相似, 均在 0–30 d 呈上升趋势, 30 d 后呈现小幅度的下降趋势后, 产气情况再次呈现上升趋势, 经过过氧化氢预处理后的残煤产气量较少。三组的最终产气量依次为 $96.40 \mu\text{mol/g}$ (原煤产气组)、 $58.68 \mu\text{mol/g}$ (反应液产气组)、 $5.34 \mu\text{mol/g}$ (残煤产气组), 反应液产气组、残煤产气组分别比原煤产气组减少了 39.13%、94.46%。

通过原煤和残煤的工业分析结果表明, 过氧化氢预处理后, 残煤中的灰分、挥发分显著上升, 这意味着煤的溶解度增大。煤在过氧化氢氧化过程中会释放更多的有机溶质, 同时与煤岩鉴定结果一致, 残煤的有机质总量急剧减少。在 XRD 分析结果中残煤芳香层片的直径 L_a 有所减小, 说明过氧化氢氧化使煤的晶核结构不断变小, 使小分子结构更容易脱落。同时 FTIR 分析结果显示残煤中 C–H、N–H 的含量显著减少也进一步证明了该反应过程。这些结果均表明过氧化氢预处理后破坏了煤结构, 产生了易溶于水、易降解的有机物, 使反应液可以被微生物利用产气。

工业分析结果表明固定碳含量大幅下降, 这与元素分析结果相互印证, 碳元素含量减

少, 氧元素、氢元素相对含量增加。通过 SEM 与比表面积以及孔隙度分析结果表明, 原煤经过过氧化氢氧化处理, 残煤表面出现裂纹, 表面结构松散, 导致部分孔隙结构发生坍塌, 发生堵塞, 造成比表面积下降, 微孔体积以及孔径均增大, 同时与 XRD 分析结果中残煤的面网间距增加这一结果相互印证, 说明过氧化氢氧化后导致煤的内部结构产生更多孔隙。这些结果表明, 原煤经过过氧化氢氧化后通过改变煤样结构, 同时煤脱去了大量含碳有机物而减少了微生物可利用底物, 使其生物产气量减少。研究表明, 经过过氧化氢预处理后, 反应液中大量残留的过氧化氢对微生物厌氧产气初期产生抑制作用, 并且高浓度过氧化氢预处理后产生更多难降解化合物, 这些导致了产甲烷菌有着较长的滞后阶段、甲烷产量低等情况^[29]。残留的过氧化氢严重抑制了产甲烷菌的代谢活性, 并轻度抑制了水解酸化阶段^[29]。尽管过氧化氢预处理后处理液有着含量较高有机物, 但甲烷累积产量却没有提高。这说明了产气试验中反应液产气组的累计产气量比原煤产气组低的原因, 条件优化试验只考虑了 TOC 含量, 未排除反应液试验组过氧化氢对微生物的影响。

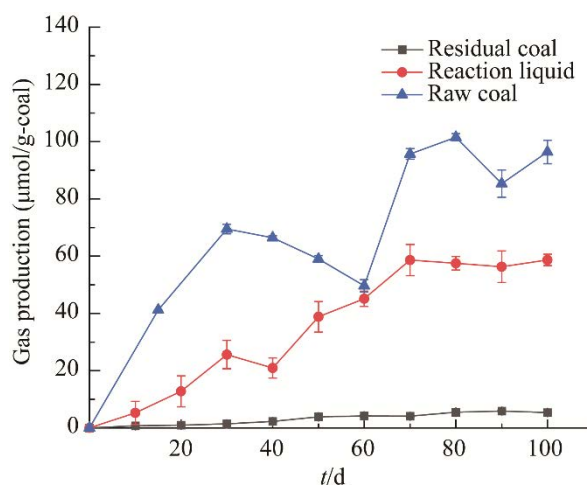


图 7 原煤、残煤以及反应液产气量
Figure 7 Gas production of raw coal, residual coal, and treatment solution.

2.7 过氧化氢处理液产气前后有机酸组成

煤中含有的铁可催化过氧化氢发生“芬顿反应”，产生的高氧化还原电位的自由基能够有效地将煤中有机分子溶解到水相中。利用 HPLC 可以测定样品中小分子酸的含量，图 8 是反应液产气前后小分子酸的浓度。经检测产气前处理液中存在草酸($C_2H_2O_4$)、酒石酸($C_4H_6O_6$)、甲酸(CH_2O_2)、苹果酸($C_4H_6O_5$)、丙二酸($C_3H_4O_4$)、乳酸($C_3H_6O_3$)、乙酸($C_2H_2O_2$)、柠檬酸($C_6H_8O_7$)、琥珀酸($C_4H_6O_4$)、丙酸($C_3H_6O_2$)等小分子酸。其中乳酸浓度最高，达到 $1\ 061\ \mu\text{mol/L}$ ，其次是草酸，浓度达到 $682\ \mu\text{mol/L}$ ，乙酸和甲酸的浓度也分别达到 $511\ \mu\text{mol/L}$ 和 $90\ \mu\text{mol/L}$ 。乙酸和甲酸可直接被产甲烷菌用于生产甲烷，而有机酸的产生则来源于煤中部分官能团的裂解^[30-31]。处理液经生物产气后可以检测出草酸($C_2H_2O_4$)、甲酸(CH_2O_2)、丙二酸($C_3H_4O_4$)、乳酸($C_3H_6O_3$)、乙酸($C_2H_2O_2$)、琥珀酸($C_4H_6O_4$)、丙酸($C_3H_6O_2$)等小分子酸。与产气前的初始反应液相比，酒石酸($C_4H_6O_6$)、苹果酸($C_4H_6O_5$)、柠檬酸($C_6H_8O_7$)等小分子酸并未被检出，推测这几种酸可能在厌氧发酵过程中被消耗利用产生甲烷；Huang 等^[32]研究表明过氧化氢可以破坏各种等级的煤(包括褐煤和次烟煤)的大分子结构，导致产生挥发性有机酸和短链有机酸，这些有机酸可以作为产甲烷基质，被产甲烷菌转化为甲烷。Chen 等^[33]用过氧化氢预处理次烟煤样品后发现反应液有机物浓度增加，使用有机溶剂提取有机物，显示反应液中含有多种有机化合物，包括芳烃、含氧单环脂肪族和含氧有机官能团(醇、醚、酮和脂肪族羧酸等)。Mae 等^[30]研究发现在温和条件下($60\ ^\circ\text{C}$, $24\ \text{h}$)用 H_2O_2 氧化低阶煤可得到少量的脂肪酸，如丙二酸、草酸、乙醇酸、甲酸和乙酸。Pan 等^[34]使用 H_2O_2 氧化褐煤获得的产物以丙二酸和琥珀酸为主。在 Tarvin 等^[35]的早期研究中，

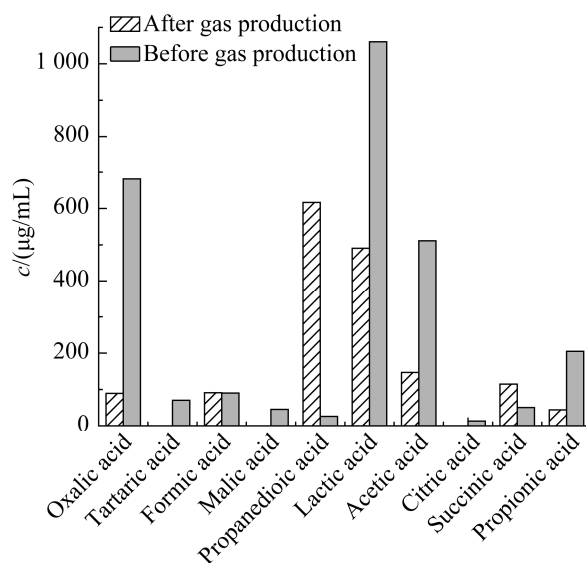


图 8 反应液产气前后小分子酸的浓度变化

Figure 8 Concentrations of low-molecular weight organic acids before and after gas production of treatment solution.

采用污泥接种物将甲酸、乙酸、草酸、苹果酸和琥珀酸等转化产生甲烷。Czerkawski 等^[36]研究发现在厌氧发酵过程中，丙二酸和琥珀酸可被利用产生中间有机酸(乙酸和丙酸)，其可以作为产甲烷的底物。这些研究表明，褐煤经过过氧化氢预处理可产生可被产甲烷菌直接利用的前体物质或者可被转化成产甲烷前体物的小分子有机酸，有利于甲烷的生成^[37]。

2.8 过氧化氢处理液产气前后的有机物组成

气相色谱-质谱联用(GC-MS)可以检测样品中的有机化合物的组成。图 9 是反应液产气前后的二氯甲烷萃取物 GC-M 色谱图，图 10 是反应液产气前后部分有机物的归类。可以看出产气前二氯甲烷萃取液中以烷烃类为主，也存在部分脂类、酰胺类等物质，究其原因在于过氧化氢的强氧化作用可使煤样中大分子结构的官能团遭到破坏裂解，生成易溶于水的小分子有机物质，FTIR 分析结果显示残煤中 C-H、N-H 伸缩振动

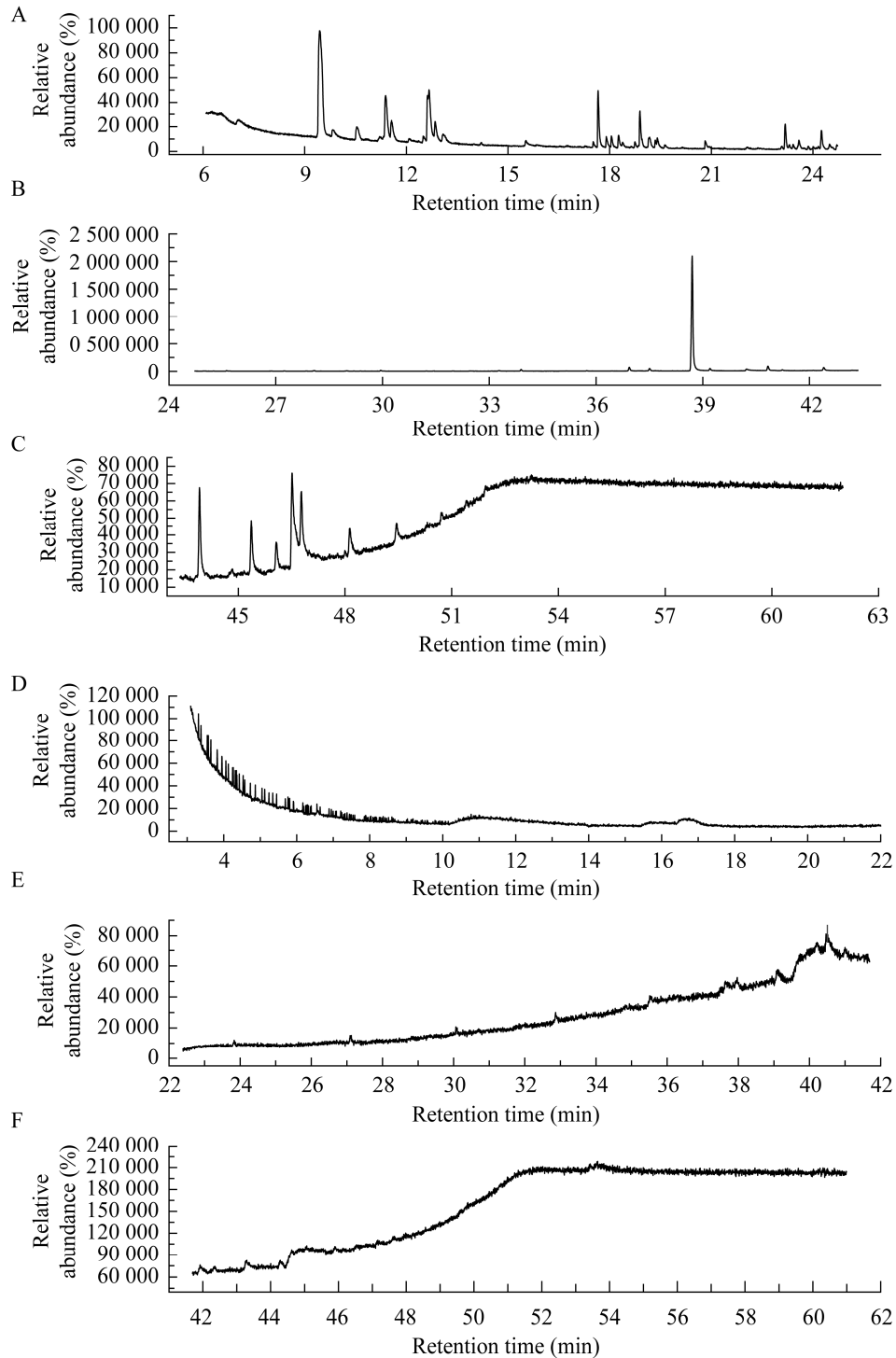


图9 反应液产气前后的二氯甲烷萃取物 GC-MS 色谱图 A-C: 产气前不同时间下的二氯甲烷萃取物. D-F: 产气后不同时间下的二氯甲烷萃取物

Figure 9 GC-MS chromatograms of dichloromethane extract before and after gas production of treatment solution. A-C: Dichloromethane extract at different times before gas production of treatment solution. D-F: Dichloromethane extract at different time after gas production of treatment solution.

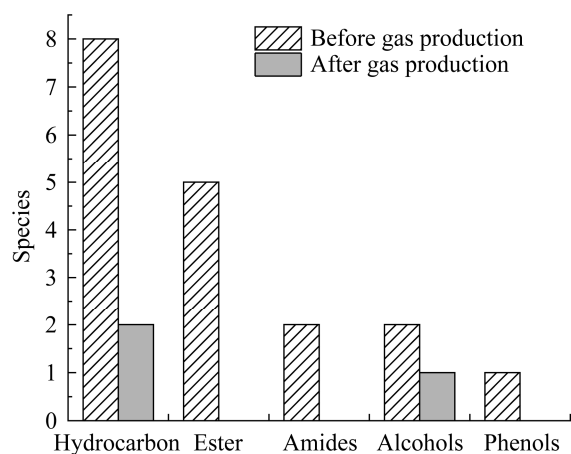


图 10 反应液产气前后部分有机物种类变化

Figure 10 Types of organic compounds before and after gas production of treatment solution.

峰相较原煤显著减少也印证了这一点。同时在正交试验中预处理后反应液中 TOC 含量为 105 mg/L, 也说明预处理可使煤中有机质溶解。此结果与 Liu 等^[38]研究结果一致, 经 3%过氧化氢预处理产生的反应液中的化合物以正构烷烃和支链烷烃为主。产气后的反应液中有机物种类减少, 产气后液相产物的二氯甲烷萃取液中仍以烷烃类为主, 还存在部分醇类物质。然而, 与反应前的萃取液相比, 反应后的萃取液中烷烃以长链烷烃为主, 而庚烷、正十一烷、正十二烷等短链烷烃并未检出, 原因在于短链烷烃相较于长链烷烃在厌氧发酵过程中更容易被产甲烷菌所分解利用产甲烷^[39]。Warwick 等^[40]研究发现烷烃类有机物的生物降解可能是脂肪酸的来源。通过 HPLC 和 GC-MS 结果表明, 经过过氧化氢预处理后的反应液中含有大量的小分子酸, 以及烷烃类和部分脂类、酰胺类等物质, 反应液经生物产气后, 烷烃类、酯类、酰胺类等小分子酸种类及含量均有减少, 说明过氧化氢的强氧化作用使煤的结构遭到破坏, 生成易溶于水的有机物质, 微生物可以利用反应液中有机物质进行产气。

2.9 产气前后微生物群落构成

本研究对 3 组样品(JZJY: 接种菌种; YM: 原煤产气组; FYY: 反应液产气组)进行了高通量测序。图 11 和图 12 为古菌和细菌分别在门水平和属水平的群落分布柱状图。由图 11 可以看出, 在门分类水平上, 接种菌液与原煤产气组中优势菌门较为相似, 均为盐杆菌门(*Halobacteriota*), 含量分别为达到 94.58%和 83.39%; 而反应液产气组的优势菌门为热变形菌门(*Thermoprotei*), 含量为 87.77%。在属分类水平上, 接种菌液以及原煤产气组中优势菌属均为甲烷八叠球菌属(*Methanosarcina*), 其含量在 76.5%–78.49%, 而反应液产气组中优势菌属为深古菌(*Bathyarchaeia*), 含量达到 80.55%。可以看出各试验组之间, 接种菌液与原煤试验组古菌群落结构更为相似, 说明过氧化氢预处理后的反应液使古菌群落结构和丰度均发生了变化。

由图 12 可以看出, 在门分类水平上, 接种菌液和试验组中优势菌门差距较大, 接种菌液中优势菌门为芽孢杆菌门(*Bacillota*) 24.45%和互养菌门(*Synergistota*) 19.31%; 在原煤产气组中细菌的优势菌门为放线菌门(*Actinomycetota*) 39.05%和芽孢杆菌门(*Bacillota*) 18.06%; 而在反应液产气组中细菌的优势菌门为假单胞菌门(*Pseudomonadota*) 59.24%和芽孢杆菌门(*Bacillota*) 40.23%。在属分类水平上, 接种菌液和试验组中优势菌门差距也较大, 参数设置时将占比小于 2.00%的菌属归入其他类, 在接种菌液组和试验组中 others 占比达到了 4.40%–18.9%; 在原煤产气组中优势菌属为 *Gaiellales* 38.25%。而在反应液产气组中细菌的优势菌属均为代尔夫特菌属(*Delftia*) 58.36%。可以发现原煤与反应液经微生物产气后, 原煤产气组放线菌门(*Actinomycetota*)、脱硫细菌门(*Desulfobacterota*)成为新的优势菌门, 反应液产气组中的假单胞菌门(*Pseudomonadota*)

和芽孢杆菌门(*Bacillota*)成为新的优势菌门,属水平上各组的优势菌属呈现显著差异,说明原煤和反应液可以使厌氧发酵过程中微生物群落结构发生改变。

由以上数据可以看出,在过氧化氢预处理后,原煤产气组和反应液产气组中古菌和细菌在门水平和属水平上的优势菌种各不相同。有研究表明,变形菌门(*Proteobacteria*, 现已更名为 *Pseudomonadota*)的细菌可以降解长链脂肪酸、芳香化合物、长链烷烃芳香烃等产生酸类、醇类、脂类等物质^[41-44];厚壁菌门(*Firmicutes*, 现已更名为 *Bacillota*)的细菌可以将糖类、碳水化合物、

挥发性脂肪酸等作为底物合成丙酸、琥珀酸、丁酸等物质^[45-46],这解释了反应液产气组在 2.7 中 HPLC 分析及 2.8 中 GC-MS 分析部分小分子酸及烷烃未被检出且丙二酸及琥珀酸浓度升高的原因。而反应液产气组中古菌的优势菌属为深古菌(*Bathyarchaeia*)具有乙酸代谢基因,可以利用乙酸^[47],这也解释了反应液产气组在 HPLC 分析中乙酸浓度降低的原因。在原煤产气组中,放线菌门(*Actinobacteria*, 现已更名为 *Actinomycetota*)的细菌可以二苯并噻吩等为底物合成对苯基苯酚等物质^[45-46];厚壁菌门(*Firmicutes*, 现已更名为 *Bacillota*)的细菌可以淀

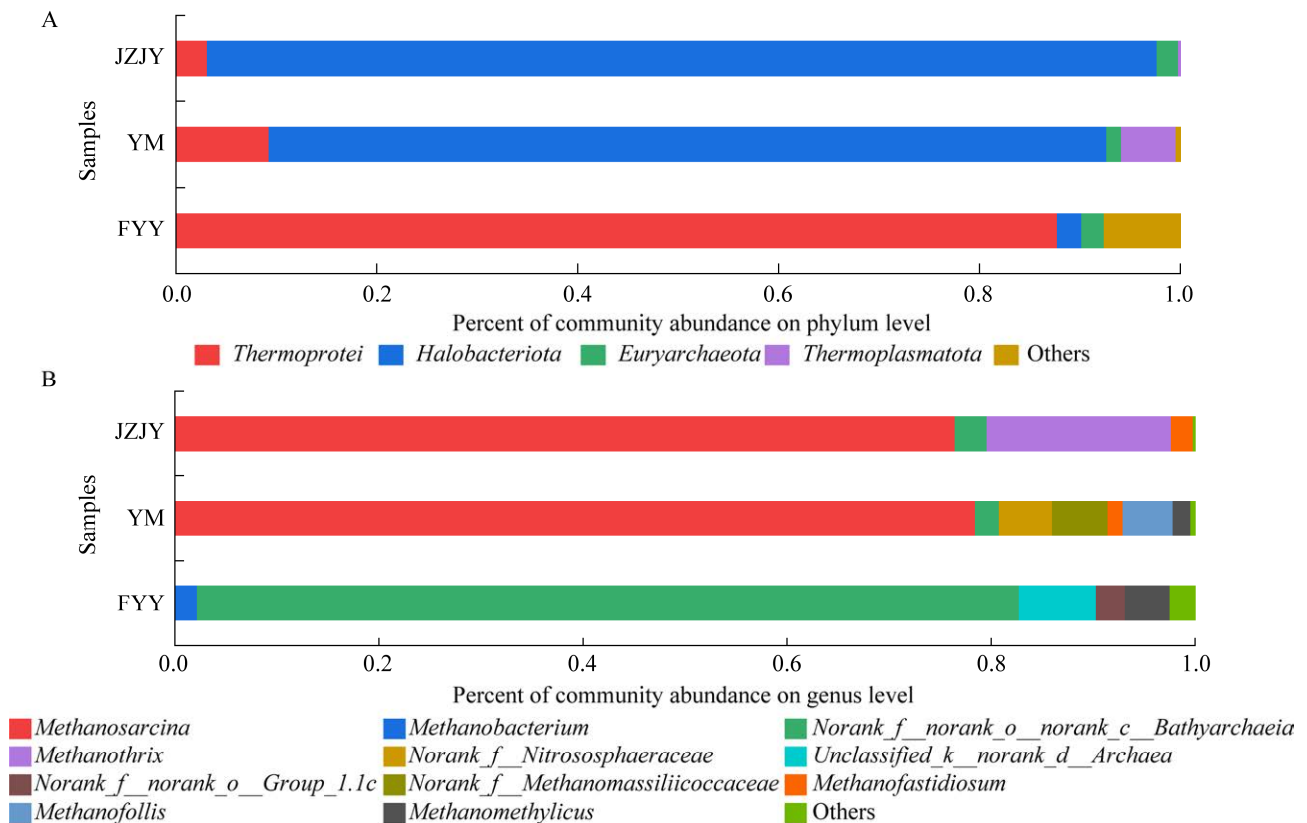


图 11 各组中古菌在门水平和属水平上的群落柱状图 A: 古菌在门水平上的群落柱状图. B: 古菌在属水平上的群落柱状图. JZJY: 接种菌液; YM: 原煤产气组; FYY: 反应液产气组

Figure 11 Archaeal community analysis at phylum and genus levels. A: Community histogram of archaea at phylum level. B: Community histogram of archaea at genus level. JZJY: Inoculum; YM: Raw coal after gas production; FYY: Treatment solution after gas production.

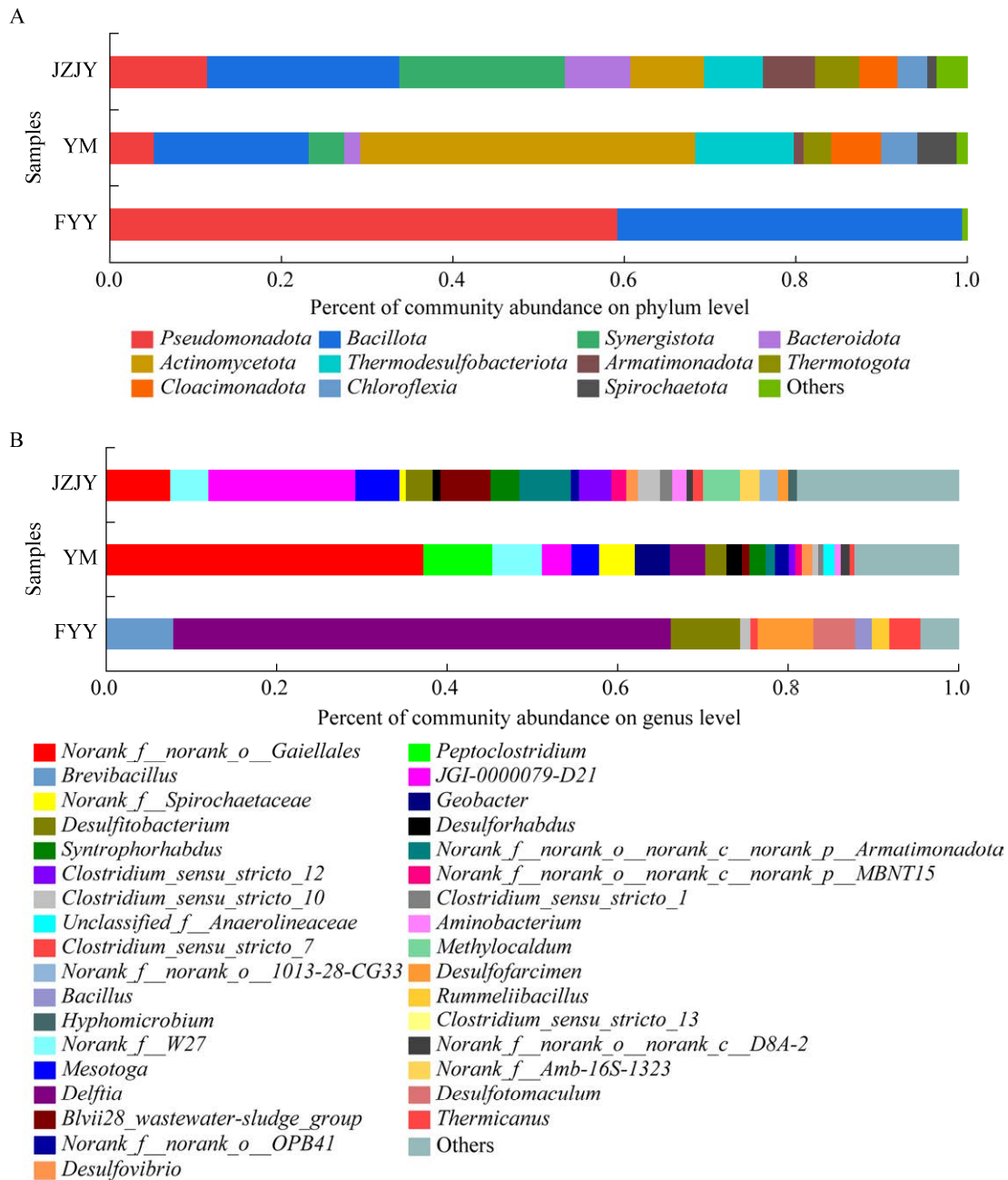


图 12 各组中细菌在门水平和属水平上的群落柱状图 A: 细菌在门水平上的群落柱状图. B: 细菌在属水平上的群落柱状图. JZJY: 接种菌液; YM: 原煤产气组; FYY: 反应液产气组

Figure 12 Bacterial community analysis at phylum and genus levels. A: Community histogram of bacteria at the phylum level. B: Community histogram of bacteria at the genus level. JZJY: Inoculum; YM: Raw coal after gas production; FYY: Treatment solution after gas production.

粉、纤维素、几丁质、含甲基芳香化合物等为底物合成单糖、甲醇、甲酸等物质^[43,46,48]。古菌中优势菌属甲烷八叠球菌属(*Methanosarcina*)可以利

用多种底物产甲烷, 如甲基类化合物、乙酸、 H_2/CO_2 ^[49]。综上所述原煤产气组中的优势菌种可利用烷、酚、芳香类化合物等物质产生甲烷。

3 结论

本研究通过正交试验确定了最佳过氧化氢预处理胜利褐煤的条件,采用工业分析、元素分析、XRD、FTIR、HPLC和GC-MS等手段对原煤及预处理后得到的残煤和处理液进行了分析,并对原煤、残煤和过氧化氢处理液进行生物产气试验,比较了产气前后处理液有机组分变化,得到以下主要结论。

(1) 过氧化氢预处理褐煤的最佳预处理条件:过氧化氢浓度 5.0%、预处理时间 20 d、液固比 30:1;预处理后的 TOC 含量为 105 mg/L。

(2) 过氧化氢预处理后,褐煤表面孔隙度增大,比表面积增加,产生更多的裂隙,煤表面产生更多的 C=C、C=O 等官能团,过氧化氢预处理后的褐煤含碳量、有机含量减少,煤中大分子物质溶解于反应液中,其中以烷烃类为主,也存在部分脂类、酰胺类物质,同时反应液中也存在草酸、酒石酸、甲酸、苹果酸、丙二酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸、丙酸等小分子酸。

(3) 生物产气结果表明反应液和残煤产气量均低于原煤,分别减少了 39.13%和 94.46%,说明煤溶解有机碳可以被微生物利用产气,但是煤中有机组分的氧化脱除导致生物产气量减少。

(4) 在微生物群落中,接种菌液与原煤试验组古菌、细菌群落结构更为相似,反应液试验组的优势菌由 *Halobacteriota* 和 *Bacillota* 变成 *Thermoprotei* 和 *Pseudomonadota*,说明过氧化氢预处理后的反应液使微生物群落结构和丰度均发生了变化。

参考文献

- [1] 沈国娟,张明旭,王龙贵. 浅谈褐煤的利用途径[J]. 煤炭加工与综合利用, 2005(6): 25-27.
SHEN GJ, ZHANG MX, WANG LG. Discussion on utilization ways of lignite[J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 2005(6): 25-27 (in Chinese).
- [2] 张广超. 关于褐煤清洁利用途径及工艺方案选择的研究[J]. 化肥设计, 2013, 51(6): 11-14.
ZHANG GC. Concerning clean utilization path of lignite and research on process scheme selection[J]. *Chemical Fertilizer Design*, 2013, 51(6): 11-14 (in Chinese).
- [3] 姚菁华,肖雷,纪洪敏. 褐煤的分级萃取及生物解聚研究[J]. 中国矿业大学学报, 2014, 43(1): 151-155.
YAO JH, XIAO L, JI HM. Study of fractional extraction and biodepolymerization of lignite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2014, 43(1): 151-155 (in Chinese).
- [4] XU XC, CHEN CH, QI HY, HE R, YOU CF, XIANG GM. Development of coal combustion pollution control for SO₂ and NO_x in China[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 62(2/3): 153-160.
- [5] YAO JH, XIAO L, WANG LQ. Separation and analysis of lignite bioconversion products[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2012, 22(4): 529-532.
- [6] 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.
- [7] 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).
- [8] 彭晶,郭泽冲,侯玲玲,周爱娟,杜静雯,王爱杰. 热碱预处理对剩余污泥发酵产酸效能提升的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, 44(8): 43-47.
PENG J, GUO ZC, HOU LL, ZHOU AJ, DU JW, WANG AJ. Improvement of acidification performance of waste activated sludge by thermal alkaline pretreatment[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2012, 44(8): 43-47 (in Chinese).
- [9] 袁光环,周兴求,伍健东. 酸-碱预处理促进剩余污泥厌氧消化的研究[J]. 环境科学, 2012, 33(6): 1918-1922.

- YUAN GH, ZHOU XQ, WU JD. Enhancement of anaerobic digestion of excess sludge by acid-alkali pretreatment[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(6): 1918-1922 (in Chinese).
- [10] 贾雪梅, 周安宁, 刘博, 蒯亚兵, 常丽娜. 不同化学预处理对神府煤粉孔隙结构特征的影响[J]. *煤炭科学技术*, 2013, 41(3): 120-124.
- JIA XM, ZHOU AN, LIU B, LIN YB, CHANG LN. Different chemical pre-treatment affected to pore structure features of Shenfu fine coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2013, 41(3): 120-124 (in Chinese).
- [11] 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.
- [12] 赵娜. 煤样预处理对褐煤生物成气的影响[J]. *煤*, 2017, 26(4): 21-24.
- ZHAO N. Effect of the pretreatment of lignite on the biogenic gas production[J]. *Coal*, 2017, 26(4): 21-24 (in Chinese).
- [13] 赵星程, 王博, 冯焯, 解玉红. 褐煤生物甲烷产气量影响因素的初步探究[J]. *煤炭技术*, 2018, 37(10): 106-109.
- ZHAO XC, WANG B, FENG X, XIE YH. Preliminary study on influencing factors of biomethane gas production from lignite[J]. *Coal Technology*, 2018, 37(10): 106-109 (in Chinese).
- [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 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).
- [15] HAQ SR, TAMAMURA S, IGARASHI T, KANEKO K. 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, 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.
- [17] 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 of the People's Republic of China. Proximate analysis of coal—Instrumental method: GB/T 30732—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014 (in Chinese).
- [18] 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 of the People's Republic of China. Ultimate analysis of coal: GB/T 31391—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015 (in Chinese).
- [19] 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, 2009.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration 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, 2009 (in Chinese).
- [20] 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, 2014.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of maceral group composition and minerals in coal: GB/T 8899—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014 (in Chinese).
- [21] 高涛, 冯松宝. 煤的显微组分特征研究综述[J]. *能源技术与管理*, 2021, 46(4): 15-16, 20.
- GAO T, FENG SB. Literature review on property of macerals of coals[J]. *Energy Technology and Management*, 2021, 46(4): 15-16, 20 (in Chinese).

- [22] 谭凯丽, 宋燕莉, 牛江露. 强氧化处理和微生物作用对煤样结构和成气的影响[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2018, 35(6): 58-61.
TAN KL, SONG YL, NIU JL. The effects of strong oxidation treatment and microbial action on coal sample structure and gas formation[J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 2018, 35(6): 58-61 (in Chinese).
- [23] MAO YQ, XIA WC, PENG YL, XIE GY. Wetting of coal pores characterized by LF-NMR and its relationship to flotation recovery[J]. Fuel, 2020, 272: 117737.
- [24] JI PF, LIN HF, KONG XG, LI SG, HU B, WANG P, HE D, YANG SR. Pore structure of low-permeability coal and its deformation characteristics during the adsorption-desorption of CH₄/N₂[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2023, 10(1): 51.
- [25] PU Y, ZENG Q, CAO ZM, JIN SK, ZHAO LH. Experimental study of the production of typical pollutants from underground coal fires[M]//Land Reclamation in Ecological Fragile Areas. Xi'an: CRC Press, 2017: 521-527.
- [26] ZENG Q, SHEN L. Experimental study on the oxidation kinetics of coal in typical coal mining areas of the Southern Junggar Coalfield, Xinjiang, China[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2022, 9(1): 78.
- [27] QIAN L, XUE JK, TAO C, MA C, JIANG XP, GUO FQ. Effect of demineralization on pyrolysis characteristics of LPS coal based on its chemical structure[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2023, 10(1): 21.
- [28] 刘喜乐. 生物产气与煤结构演变的相互作用特征研究[D]. 焦作: 河南理工大学硕士学位论文, 2018.
LIU XL. The interaction characteristics between biogas generation and coal structure evolution[D]. Jiaozuo: Master's Thesis of Henan Polytechnic University, 2018 (in Chinese).
- [29] LIU JB, JIA RL, WANG YW, WEI YS, ZHANG JY, WANG R, CAI X. Does residual H₂O₂ result in inhibitory effect on enhanced anaerobic digestion of sludge pretreated by microwave-H₂O₂ pretreatment process?[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(10): 9016-9025.
- [30] MAE K, SHINDO H, MIURA K. A new two-step oxidative degradation method for producing valuable chemicals from low rank coals under mild conditions[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(3): 611-617.
- [31] BOU-RAAD M, HOBDAV MD, RIX CJ. Aqueous extraction of oxalate and other anions from coal[J]. Fuel, 2000, 79(10): 1185-1193.
- [32] HUANG ZX, URYNOWICZ MA, COLBERG PJS. Bioassay of chemically treated subbituminous coal derivatives using *Pseudomonas putida* F1[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 115: 97-105.
- [33] CHEN TY, RODRIGUES S, GOLDING SD, RUDOLPH V. Improving coal bioavailability for biogenic methane production via hydrogen peroxide oxidation[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 195: 402-414.
- [34] PAN CX, WEI XY, SHUI HF, WANG ZC, GAO J, WEI C, CAO XZ, ZONG ZM. Investigation on the macromolecular network structure of Xianfeng lignite by a new two-step depolymerization[J]. Fuel, 2013, 109: 49-53.
- [35] TARVIN D, BUSWELL AM. The methane fermentation of organic acids and carbohydrates[J]. Journal of the American Chemical Society, 1934, 56(8): 1751-1755.
- [36] CZERKAWSKI JW, BRECKENRIDGE G. Fermentation of various glycolytic intermediates and other compounds by rumen micro-organisms, with particular reference to methane production[J]. The British Journal of Nutrition, 1972, 27(1): 131-146.
- [37] 杨玉亮, 贾奇锋. 不同煤阶煤的生物产气特征差异研究[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(10): 242-250.
YANG YL, JIA QF. Study on difference of biogas production in different rank coal[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(10): 242-250 (in Chinese).
- [38] LIU FJ, GUO HG, WANG QR, HAIDER R, URYNOWICZ MA, FALLGREN PH, JIN S, TANG MC, CHEN B, HUANG ZX. Characterization of organic compounds from hydrogen peroxide-treated subbituminous coal and their composition changes during microbial methanogenesis[J]. Fuel, 2019, 237: 1209-1216.
- [39] STRAPOĆ D, MASTALERZ M, DAWSON K, MACALADY J, CALLAGHAN AV, WAWRIK B, TURICH C, ASHBY M. Biogeochemistry of microbial

- coal-bed methane[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2011, 39: 617-656.
- [40] WARWICK PD, BRELAND FC Jr, HACKLEY PC. Biogenic origin of coalbed gas in the northern Gulf of Mexico Coastal Plain, U.S.A.[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(1/2): 119-137.
- [41] ZHANG J, PARK SY, LIANG YN, HARPALANI S. Finding cost-effective nutrient solutions and evaluating environmental conditions for biogasifying bituminous coal to methane *ex situ*[J]. *Applied Energy*, 2016, 165: 559-568.
- [42] WEI M, YU ZS, JIANG Z, ZHANG HX. Microbial diversity and biogenic methane potential of a thermogenic-gas coal mine[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 134/135: 96-107.
- [43] ZHANG J, LIANG YN, PANDEY R, HARPALANI S. Characterizing microbial communities dedicated for conversion of coal to methane *in situ* and *ex situ*[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 146: 145-154.
- [44] GALLAGHER LK, GLOSSNER AW, LANDKAMER LL, FIGUEROA LA, MANDERNACK KW, MUNAKATA-MARR J. The effect of coal oxidation on methane production and microbial community structure in Powder River Basin coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 115: 71-78.
- [45] GUO HG, LIU RY, YU ZS, ZHANG HX, YUN JL, LI YM, LIU X, PAN JG. Pyrosequencing reveals the dominance of methylotrophic methanogenesis in a coal bed methane reservoir associated with Eastern Ordos Basin in China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 93: 56-61.
- [46] SU XB, ZHAO WZ, XIA DP. The diversity of hydrogen-producing bacteria and methanogens within an *in situ* coal seam[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2018, 11: 245.
- [47] 谢娟娟. 深古菌乙酸代谢和光合作用特殊基因的起源[D]. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2017.
XIE JJ. The origin of acetate metabolism and photosynthesis-specific genes from bathyarchaea[D]. Shanghai: Master's Thesis of Shanghai Jiao Tong University, 2017 (in Chinese).
- [48] SHIMIZU S, AKIYAMA M, NAGANUMA T, FUJIOKA M, NAKO M, ISHIJIMA Y. Molecular characterization of microbial communities in deep coal seam groundwater of northern Japan[J]. *Geobiology*, 2007, 5(4): 423-433.
- [49] 承磊, 郑珍珍, 王聪, 张辉. 产甲烷古菌研究进展[J]. *微生物学通报*, 2016, 43(5): 1143-1164.
CHENG L, ZHENG ZZ, WANG C, ZHANG H. Recent advances in methanogens[J]. *Microbiology China*, 2016, 43(5): 1143-1164 (in Chinese).