

前 言

在国家“双碳”目标背景下，伴随着环境压力加大，煤炭作为传统化石能源，亟须探索其绿色、低碳、可持续的利用途径。同时，我国作为农业大国，每年产生巨量的秸秆资源，处理不当也会导致资源浪费与环境污染。如何实现煤炭清洁利用与秸秆资源化已成为全社会共同关注的重大科学与工程问题。

煤层气生物工程能够实现煤炭转化为清洁的生物甲烷，因其温和、清洁与可持续等特点，已受到国内外广泛关注。煤炭与秸秆中 H/C 比（原子个数比）互补性强，且二者混合发酵产甲烷能够产生“ $1+1>2$ ”的协同效应，实现资源高效转化与清洁能源供给的双赢。我国煤矿采空区遗留大量煤炭资源，部分采空区具有天然的高温、缺氧等环境条件，从某种程度上来说就是天然的“巨型发酵池”，若能充填秸秆，利用采空区本源菌，实现采空区原位环境下遗煤与秸秆混合厌氧发酵，不仅可以把废弃秸秆转化为清洁能源，还能减少遗煤资源浪费，同时兼具减缓采空区地面沉降作用，具有广阔的工程应用前景和显著的生态环境效益。

本书立足煤与秸秆协同发酵产甲烷的理论与技术研究，系统总结了微生物富集、底物预处理、发酵条件优化、菌群演替规律、功能基因表达和代谢路径解析等方面的研究成果。通过多尺度和多手段的综合分析，试图揭示煤与秸秆协同发酵过程中气液固与菌群代谢机制和关键影响因素，为该技术的工程化应用提供理论支撑。

本书的撰写分工如下：前言及第一～五章由郭红玉教授撰写，第六～十一章由夏大平教授撰写，全书最终由两位老师共同审定。

作者及其研究团队长期致力于煤生物转化与生物质协同利用领域研究，先后承担了多项国家级与省部级科研项目，包括：河南省杰出青年科学基金项目（222300420008）、国家自然科学基金面上项目（41972178、42172195、42372202、42172199）、河南省高等学校重点科研项目计划基础研究专项（23ZX015）、河南理工大学安全学科“双一流”培育项目（AQ20240302、）和创新型科研团队（T2023-1）。在这些项目的支持下，团队逐步建立并完善了煤与秸秆协同发酵产甲烷的理论、方法和技术体系，为开展煤矿采空区遗煤与秸秆协同转化生物甲烷的工程试验奠定了基础。

本书的完成是团队多年来智慧与汗水的共同结晶。在研究成果总结与撰写过程中，得到了众多同仁和研究生的大力支持。在此，谨向赵树峰、董志伟、刘喜乐、张洛璐、李冰、张开、宋博、关永鑫、杨胜、张宏、孙世钊、窦渊博、贺浩冬和王新亮等研究生致以诚挚的感谢。他们在实验设计、数据采集、结果分析、模型构建与成果整理等环节均做出了重要贡献。

同时，本研究得到了中国平煤神马控股集团有限公司、中国煤炭地质总局勘查研究总院、中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院、煤与煤层气共采全国重点实验室、

炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室、中国矿业大学（北京）、河南豫中地质勘查工程有限公司、山西蓝焰煤层气工程研究有限责任公司等单位在科研条件与平台建设方面的大力支持，在此一并致以衷心的感谢。本书在写作过程中参考了大量国内外文献，谨向所有相关研究成果的作者表示崇高的敬意和由衷的感谢。

由于作者水平有限，书中难免存在疏漏与不足，恳请广大读者批评指正。我们衷心希望，本书能够为煤与秸秆协同转化的理论研究与工程实践提供有益的参考，共同为推动该领域纵深发展、实现绿色低碳目标贡献力量。

作 者

2025 年 12 月

目 录

前言

第一章 绪论	1
第二章 煤与秸秆利用的国内外研究现状	2
第一节 秸秆的资源化利用现状	2
一、秸秆焚烧化	2
二、秸秆肥料化	2
三、秸秆饲料化	2
四、秸秆原料化	3
五、秸秆基料化	3
六、秸秆发酵化	3
第二节 褐煤资源的利用现状	3
一、煤燃烧	4
二、煤热解	4
三、煤液化	4
四、煤气化	5
五、煤解聚	5
第三节 煤转化生物甲烷研究现状	5
一、煤层生物气的发现	5
二、煤转化生物甲烷的代谢机制	6
三、煤转化生物甲烷的影响因素	6
四、微生物强化煤层气开采现状	7
第四节 煤与秸秆协同利用现状	7
一、煤与秸秆联合燃烧	7
二、煤与秸秆联合热解	8
三、煤与秸秆联合液化	8
四、煤与秸秆联合气化	9
五、煤与秸秆协同发酵产甲烷	9
第五节 生物发酵残渣再利用研究现状	10
第三章 不同煤阶煤与秸秆的生物产气实验	11
第一节 实验材料的选取	11
一、不同煤阶煤的获取及参数特征	11
二、不同秸秆的获取及参数特征	11
第二节 菌种的来源及富集方法	12

一、菌种的来源	12
二、培养基的制备	12
三、产甲烷菌的富集方法	12
第三节 实验仪器和实验方法	12
一、实验仪器	12
二、实验方法	13
第四节 煤与秸秆的产气特征	14
一、煤与秸秆不同比例下甲烷产量分析	14
二、最优条件下秸秆生物产气的促进作用	17
三、煤与碱预处理后秸秆的生物产气特征	18
四、煤与白腐菌预处理后秸秆的生物产气特征	22
五、褐煤与麦秆、稻秆混合发酵产甲烷配比优选	24
第四章 煤与秸秆协同发酵的液相特征	27
第一节 酸碱度变化特征	27
第二节 COD 含量变化特征	28
一、COD 测试原理及方法	28
二、阶段发酵液 COD 测定结果及分析	29
第三节 总氮、总磷含量变化特征	32
第四节 总有机碳变化特征	33
第五节 挥发性脂肪酸含量变化特征	34
第六节 单糖含量变化特征	36
第七节 液相产物变化特征	38
一、液相产物测试实验方法	38
二、GC-MS 测试设备	38
三、不同煤阶煤与玉米秸秆阶段发酵液液相产物测定结果及分析	39
第五章 煤与秸秆协同发酵底物物化结构的变化特征	51
第一节 元素含量变化分析	51
一、降解褐煤与秸秆元素含量变化	52
二、降解褐煤与秸秆元素比变化特征	55
第二节 底物表面元素赋存形态的变化表征	56
一、碳赋存形态变化	56
二、氮赋存形态变化	59
三、硫赋存形态变化	63
第三节 官能团变化的表征	64
一、褐煤红外官能团含量变化	65
二、秸秆红外官能团含量变化	68
第四节 秸秆结晶度的变化表征	70

第五节 褐煤碳骨架结构的变化表征·····	71
第六节 底物表面微生物吸附特征·····	73
第七节 发酵前后秸秆中纤维素含量的变化特征·····	76
一、纤维素测试实验配制及方法·····	76
二、纤维素测试结果及分析·····	76
第八节 煤的孔隙结构表征·····	79
一、孔隙结构测试·····	79
二、煤的孔隙结构变化特征·····	79
第六章 煤与秸秆产气过程中微生物群落的变化特征·····	81
第一节 微生物群落演变分析·····	81
一、微生物群落结构测试方法·····	81
二、菌群多样性分析·····	81
三、细菌群落结构特征分析·····	82
四、古菌群落结构特征分析·····	83
第二节 菌群在底物上的附着形态分析·····	84
一、扫描电镜观察·····	84
二、菌群附着特征分析·····	84
第三节 不同阶段发酵液的木质素降解酶测试分析·····	86
一、酶活性测试·····	86
二、木质素降解酶活性的变化特征分析·····	86
第七章 厌氧发酵过程中代谢组学特征·····	88
第一节 代谢物测试方案·····	88
一、代谢物提取·····	88
二、LC-MS 检测·····	88
三、表达量数据预处理·····	89
第二节 差异代谢物分析·····	90
一、差异代谢物统计·····	90
二、OPLS-DA 差异分析·····	92
三、多组比较分析·····	93
四、差异维恩图·····	95
五、KEGG 差异化合物分类·····	95
六、差异代谢物聚类特征·····	97
七、差异代谢物重要性分析·····	99
八、KEGG 拓扑学分析·····	102
第八章 不同发酵体系宏基因组学特征·····	104
第一节 物种多样性及丰度·····	104
一、物种 Alpha 多样性·····	106

二、物种数量分析	106
三、功能单元聚类热图分析	107
四、物种组成分析	108
第二节 功能类群与关键酶基因注释	116
一、EggNOG 功能类群统计	116
二、CAZy 酶家族统计分析	118
三、糖酵解途径及其相关酶的表达	120
四、钾离子运输与代谢	122
五、产甲烷代谢途径关键酶基因	123
第九章 不同发酵体系气体稳定同位素的变化特征	126
第一节 气体稳定同位素测试	126
第二节 发酵不同阶段同位素变化趋势	128
第三节 甲烷 $\delta_{13}\text{C-CH}_4$ 和 $\delta_{\text{D-CH}_4}$ 二维协变特征	130
第四节 表观分馏因子的定性表征	130
第五节 不同代谢途径比例的定量计算	132
第十章 煤与秸秆协同发酵利用前景分析与评估	136
第一节 煤与秸秆协同发酵现场影响因素	136
一、不同菌源条件对生物产气的影响	136
二、底物混合程度对生物产气的影响	139
三、无机矿物对混合发酵生物产气的影响	142
第二节 煤与秸秆协同发酵对产气抑制的缓解效应	144
一、秸秆厌氧发酵过程中抑制效应分析	145
二、褐煤对秸秆产气抑制的缓解	146
三、缓解组和抑制组小分子有机物 GC-MS 表征	146
四、缓解组和抑制组单糖类中间代谢产物的变化	148
五、褐煤对稻秆高固消化氨抑制的缓解	149
六、褐煤对稻秆高固消化酸抑制的缓解	150
七、缓解组和抑制组的微生物学特征差异	151
第三节 煤与秸秆协同发酵后的固体残渣发热量分析	155
一、发热量测试实验装置及原理	155
二、发热量测试实验结果及分析	155
三、煤与秸秆协同发酵后的固体残渣燃烧烟气成分分析	156
四、煤与秸秆协同发酵后的固体残渣燃烧结渣特性分析	158
五、煤与秸秆协同发酵后的残液驯化再产气特性分析	163
第四节 现场应用设想	170
一、煤与秸秆协同发酵地面应用设想	170
二、煤与秸秆协同发酵矿井应用设想	170

第十一章 结论与展望	172
一、主要结论	172
二、展望	174
参考文献	175

第一章 绪 论

我国煤炭资源量丰富，部分煤种如褐煤的燃烧利用品质较差，且传统化石能源的粗放利用造成环境污染。煤炭提质和综合利用是提高煤炭资源利用效益的重要途径。为实现“双碳”目标，我国已把发展清洁低碳能源作为能源结构调整的主攻方向，坚持发展非化石能源与清洁高效利用化石能源并举，实现清洁、低碳、绿色发展，促进生态文明建设。

煤在微生物的作用下可实现生物甲烷转化，生物成因煤层气在世界范围各大含气盆地均有发现^[1]。煤炭和秸秆生物质的生物甲烷转化是实现煤炭清洁利用以及废弃秸秆能源化的重要手段。褐煤含有大量的活性有机质，易转化为生物甲烷^[2-4]。而我国褐煤虽然资源量巨大，但具有“三高一低”（水分高、挥发分高、灰分高、热值低）的特征，直接利用效率低下，生物甲烷清洁转化是实现褐煤提质、高附加值多级利用的潜在重要方式，具有良好的工业应用前景^[5,6]。秸秆是当今世界仅次于煤炭、石油和天然气的第四大能源资源。我国作为农业大国，每年秸秆可采资源量高达 8 亿 t，简单粗暴的直接焚烧方式，严重污染环境。生物气转化是秸秆“五化”（肥料化、饲料化、燃料化、基料化、原料化）综合利用的重要环节，能够实现变废为宝^[7,8]。

煤与秸秆生物质在物理结构、化学结构和化学元素组成上截然不同。煤结构的主体是大分子缩合芳香环，连接有烷基侧链、官能团，以及游离的小分子化合物^[9-11]。秸秆生物质主要由木质纤维素构成，与煤相比，秸秆生物质明显具有较高的 H/C 比，碱金属和碱土金属含量高^[12]。秸秆直接燃用存在能量密度低，容易积灰、结渣、腐蚀设备等问题，并且秸秆资源存在季节性过剩问题^[13-15]。鉴于煤与秸秆生物质能源化利用过程有相似之处（微生物气化、干馏、热解气化、热解液化等），煤与秸秆生物质之间能否协同利用，具有重要理论意义和应用价值，因此煤与秸秆高效共转化成为新兴的研究方向。已有研究表明，煤与秸秆生物质共热转化可以提高焦炭、热解气和焦油品质，改善燃烧特性^[16]。煤和秸秆资源量巨大，直接燃烧利用品质较差，提质或者热化学转化工艺复杂，高能耗且成本高昂。借助微生物作用这一低能耗的方式将低阶煤炭与秸秆转化为甲烷清洁能源，符合我国当今可持续能源发展的迫切需要。协同发酵后固体残渣与残液高效清洁利用技术以及煤矿采空区充填秸秆促进遗煤转化生物甲烷这一全新模式，对提高秸秆利用率、降低采空区地表沉降率和防止遗煤自燃等均有重要的现实意义，同时还能获取清洁能源，实现节能减排，具有广阔的应用前景。

第二章 煤与秸秆利用的国内外研究现状

第一节 秸秆的资源化利用现状

一、秸秆焚烧化

我国农作物秸秆资源量巨大，每年达到 8 亿吨，占据着生物质资源量首位。秸秆类生物质的焚烧是造成我国大气污染问题的关键因素之一，不仅浪费了丰富的秸秆生物质资源，还会对原有的生态环境造成一定影响。秸秆焚烧覆盖的表层土壤中过氧化氢酶、磷酸酶、脲酶和多酚氧化酶活性有不同程度的降低，微生物数量大幅度减少，焚烧秸秆还降低了有机质含量、碱解氮含量和含水量^[17]。有学者对小麦秸秆焚烧进行研究，发现焚烧后土壤中的全效及速效氮、磷、钾元素含量明显升高，且随着秸秆焚烧量的增大，各指标的变化幅度也相应增加^[18]。秸秆焚烧提高了土壤中腐殖质的提取率，相比结合态腐殖质，秸秆焚烧会对土壤中游离态腐殖质造成更大的热影响^[19]。相当多的痕量气体和颗粒物来源于秸秆类生物质焚烧，这些直接形成或二次形成的物质的排放对当地乃至全球大气的化学成分、气候系统等都具有重要影响^[20]。大气中 CO、PM10 和 PM2.5 及二次污染物 O₃ 的浓度，受秸秆焚烧影响会有所增加^[21]。有研究表明，早稻秸秆原位焚烧会增加单位产量的全球增温潜势^[22]。可见，废弃秸秆的资源化利用研究具有必要性。

二、秸秆肥料化

秸秆肥料化利用是指将秸秆经机械加工或者生物利用后作为有机肥施入土壤的技术。各种秸秆还田方式均可提高土壤肥力，提高作物产量，但秸秆还田需处理秸秆中的病虫害，否则易引发病虫害，特别是过腹还田。堆腐还田竞争力不强，可以通过引入有效作用因子，对堆肥技术进行改进，或按比例加入无机物，从而达到农业资源循环利用的目的。由秸秆肥料化技术应用效果可以看出覆盖还田相比旋混还田能显著提高土壤固碳能力，但是其在水分利用率和提高作物产量方面明显低于旋混还田；对于不同的秸秆还田方式，按比例配施氮肥，均能使土壤氮含量和作物产量提高^[23]。

三、秸秆饲料化

秸秆饲料化是将秸秆作为牲畜饲料进行利用，可有效降解秸秆木质素、纤维素等，使其转化为动物饲料^[24]，从而提高秸秆的利用率，目前有物理法、生物法、化学法等多种处理方法。现存秸秆饲料化处理技术，利用酸或碱等化学处理法，破坏秸秆的细胞壁结构，增大纤维孔隙度，既可改善秸秆适口性，又提高采食量、营养价值和消化率。秸秆氨化处理能够进一步提高牲畜对饲料的消化率，增加饲料当中的粗蛋白含量，减少营养损失。秸秆各种饲料化处理的应用效果：蒸汽爆破法处理后，秸秆结晶度及中性洗涤纤

维(NDF)、酸性洗涤纤维(ADF)和半纤维素含量都显著降低,但对纤维素含量无显著影响,可能与纤维素内部晶体排列整齐、结构牢固有关,此外需要严格控制压力和维压时间,才能使秸秆更好地被饲料化;氧化处理中,秸秆糖化率与含水量密切相关,当秸秆含水量大于一定比例后,无论物料粒径大小,其含水量均明显下降;对秸秆进行青贮,配合氨化处理,能显著增加粗蛋白含量,降低 NDF 含量;加入纤维素酶处理,能显著降低 ADF 含量。秸秆的物理、化学处理技术配合生物技术能发挥更好的作用。

四、秸秆原料化

秸秆原料化利用是一种将秸秆经过一定处理后用来生产各种复合材料的资源化利用途径^[25],是目前我国主要的秸秆原料化技术。秸秆中含有大量天然纤维素和丰富的木质素,生物降解性能好,很适合作为工业原料^[26],有研究表明,在木材微孔结构中加入环氧树脂制得的透明复合材料透光度高达 90%,强度比天然木材高 4~6 倍^[27],可看出以秸秆为原料加工形成的新材料性能显著提高。目前国内秸秆原料化模式主要是用于造纸,其次是建筑材料的生产。秸秆在建材领域的应用已经相当广泛,可以秸秆为原料生产多种用途的优质建筑材料。

五、秸秆基料化

秸秆基料是指以秸秆为主要原料制备的为动植物和微生物生长提供良好生长环境和营养的有机固体物料^[28]。秸秆基料化原理是将秸秆中的纤维素等进行微生物发酵降解,然后配合其他成分制成培养基,主要包括食用菌栽培基质、植物育苗与栽培基质、秸秆垫料、微生物制剂吸附物料、隔害保水保肥物料,目前我国秸秆基料化利用方式主要是培养食用菌和育苗。秸秆基料化技术投入应用后的效果:以不同秸秆为原料制成的基质培养食用菌,菌丝生长速度、产量、子实体总糖和脂肪含量都有很大差别,这与秸秆本身所含化学成分种类密切相关;在进行基质化时秸秆与辅料的比例也尤为重要,可通过研究试验找到最适比例,使菌种的生物学效率达到最大值;用基质来栽培育苗时,将秸秆先进行腐熟更有利于苗的生长,可添加酒糟来改变基质的理化性质,提高育苗效果,同时基质的容重应维持在合适范围内。

六、秸秆发酵化

厌氧发酵技术为秸秆废弃物的资源化利用提供了一种新的转化途径。相比直接燃烧,秸秆厌氧发酵的能量利用效率相对较高,可以达到直接燃烧效率的 1.2~1.9 倍。秸秆厌氧发酵过程会产生富含氮、磷等营养物质的沼渣、沼液等副产物,可以较好地用于土壤营养改良^[29]。秸秆主要由木质素、纤维素和半纤维素组成,预处理可有效破坏这些组分之间的致密结构,提高秸秆的降解效率。秸秆的预处理方法主要有蒸汽爆破、酸碱处理、辐射处理、氨处理以及好氧真菌、细菌预处理等。

第二节 褐煤资源的利用现状

中国褐煤资源丰富,已探明的储量约占中国煤炭总储量的 13%,主要分布在内蒙古

自治区东部和云南省东部,东北和华南部分地区也有少量赋存。中国褐煤资源的分布特点是煤炭储量大、埋藏浅,大多数褐煤矿适合露天开采^[30]。

一、煤燃烧

目前,燃烧是我国褐煤的主要用途,我国褐煤约 90%用于发电和工业锅炉燃料^[31]。热值低、水分含量高等原因限制了褐煤的使用,使其直接燃烧利用率相对较低,造成严重的大气污染。为了提高热效率、提高能量密度、减少污染物排放,褐煤的富氧燃烧、褐煤水煤浆燃烧等技术被广泛研究,同时也需要干燥、脱灰等提质过程^[32]。

二、煤热解

褐煤热解是指褐煤在惰性气氛下持续加热至较高温度时所发生的物理、化学变化的过程。褐煤热解是褐煤加工转化如燃烧、低温干馏、气化、液化等工艺极为重要的中间过程。褐煤热解在常压操作条件下,不用氢气和氧气参加,即可获得煤气、半焦和焦油。与其他工艺过程相比,褐煤热解工艺简单、加工条件温和、投资少、生产成本低,为褐煤的深加工奠定基础。

褐煤表面含有较多的含氧活性官能团,使其化学反应性增强,可以作为良好的热解原料。褐煤经历隔绝空气下的热解过程可以转化为热解煤气、焦油、酚类以及半焦等。其中,高热值的热解煤气,能够用作燃料气与化工合成气;焦油与酚类富含多环芳烃,可以用作提炼液体燃料或者化工原料;褐煤半焦具有发达的孔隙,可作为炭质还原剂和无烟燃料应用于冶金工业^[31]。目前逐渐发展形成了以固体热载体为主流的多种热解工艺技术,其中以半焦为主产品的热解工艺技术的产品单一,半焦中混有焦砒,降低了其利用价值,副产品焦油含尘量高,不利于其深加工利用。而以发电为主产品的褐煤热解工艺技术,可实现煤化电热一体化,能量转换水平较高,但是半焦、粗煤气等煤化工产物被迫成为副产品^[32]。

三、煤液化

褐煤液化有直接、间接液化两种方式。褐煤直接液化是指褐煤在氢气和特定催化剂作用下,直接转化成所需液体产品。褐煤直接液化工艺流程简单、成本较低,但所得产品质量较低,只符合初级产品的标准。褐煤的直接液化技术虽然在日本、德国、美国有一定研究,但没有大规模投入工业化生产中。我国经过长期研究,吸收先进可行的技术优点,拥有了完全自主知识产权的“煤直接液化技术”。

褐煤间接液化是指先将褐煤全部气化,获得的粗煤气经过变换工艺、脱硫工艺、脱碳工艺制成洁净的合成气,其在特定催化剂作用下发生合成反应生成烃类混合物,烃类混合物再进行深加工可以合成柴油、汽油等产品。在褐煤间接液化的过程中,褐煤中含有的硫元素以及无机矿物质均可以脱除,脱除的硫元素可以以硫黄的物质状态得到回收,剩下的液体品质较优质。褐煤间接液化的工艺流程较多、成本较高,但可以获得优质产品和价值较高的副产品^[30]。

褐煤的直接液化方式通过煤加氢反应合成油,间接液化方式有所不同,需要先经过

气化过程转化为合成气,然后在催化剂作用下,经费托合成反应转化为油。德国分别于1913年和1920年首先开启煤直接液化和间接液化的技术研究^[33]。1913~1945年是煤液化技术发展历史上的鼎盛时期。20世纪50年代以后,受中东大规模石油开采的影响,煤液化技术发展放缓。此后石油危机爆发,煤液化技术重新受到重视,以美、德、日为代表的多个国家开发了新一代煤直接液化技术,其中以美国的SRC-II工艺、德国的IGOR工艺和日本NEDOL工艺等最具有代表性^[34]。

四、煤气化

褐煤还可以作为原料进行气化,从而得到清洁燃料气或合成气。煤气化技术经过100多年的发展,形成诸多工艺技术,国外的技术主要有西门子GSP气化技术、壳牌煤气化技术、泽玛克熔渣气化技术、德士古煤气化技术,国内煤气化技术主要包括航天粉煤加压和碎煤加压气化技术,国内外气化技术均存在技术方面的不足^[32]。虽然热解、气化和液化是目前主流的褐煤资源转化方式,但是均需要较高的能量输入,且产物选择性较差。

由于褐煤的挥发分大、化学活性好,褐煤是较容易气化的煤。褐煤的气化是以氧气、水蒸气、二氧化碳、氢气等作为气体介质经过化学处理过程,把褐煤转变为不同用途的煤气。褐煤气化所得产物可作为工业和民用燃料以及化工合成的基础原料。和其他煤种相比,褐煤气化所得产品具有方便运输、燃烧平稳和便于储存等特点。

近年来,国内一些大型煤矿相继建成褐煤气化设备并投产。褐煤气化是褐煤加工利用技术中被优先考虑的一种方法。在水资源匮乏的地区,褐煤气化可以避免褐煤燃烧带来的环境污染问题,实现低碳发展目标。

五、煤解聚

褐煤解聚也是实现褐煤清洁高值化利用的潜在途径之一,主要解聚方式有低温萃取、高温热溶解聚、醇解、温和条件下催化加氢裂解、氧化解聚、生物降解。褐煤解聚产物复杂,存在解聚产物很难有效利用的瓶颈问题^[35]。褐煤中可提取腐殖酸和褐煤蜡,也可通过高温处理转化为稳定的炭基材料(如活性炭)^[36,37]。

第三节 煤转化生物甲烷研究现状

一、煤层生物气的发现

煤层气是以甲烷为主的混合气体,长期被视为矿井灾害之一,直到20世纪80年代才被看作是一种具有高热值的清洁能源。Rightmire等^[38]对美国含煤盆地的煤层气研究后提出了煤层气成因:生物成因和热成因。Rice^[39]根据煤层气的煤岩值及同位素组成,将煤层气分为生物(细菌)气和热解气两大类。区分生物成因和热成因煤层气的主要方法是稳定同位素标记法,同位素比值 δ_{13C} 的范围在-110‰~50‰和 δ_D 的范围在-400‰~-150‰被认为是生物成因煤层气^[40]。Scott^[41]在上述分类基础上,根据生物成因煤层气的产生时间、母质以及地质条件的不同,将生物成因煤层气分为原生生物煤层气和次生

物煤层气,并将煤化作用早期的煤层气作为次生生物成因煤层气。原生生物煤层气是指在煤化作用早期,相对低温环境下埋深较浅的泥炭或低煤阶煤,经细菌、古细菌、真菌分解等一系列复杂过程所生成。次生生物煤层气是指因构造运动煤被抬升到近地表,含菌地表水下渗入煤层,在相对低温环境下,经细菌等降解煤化过程中产生的湿气、正烷烃及其他有机物而生成。据估计,全球约 20% 的天然气是生物成因气。

二、煤转化生物甲烷的代谢机制

煤的微生物降解产甲烷过程需要逐步完成,这一过程主要是先破坏煤中共价键或官能团,使煤由难降解的大分子片段转变成更易降解的小分子结构,再通过菌体内相关酶类的协同作用,产生大量中间代谢产物,这些产物最终被产甲烷菌分解利用产生甲烷。产甲烷菌降解有机物产甲烷的途径主要有三种:CO₂还原、乙酸发酵和甲基类物质发酵,其所对应的菌种为氢营养型、乙酸营养型和甲基营养型产甲烷菌^[42]。根据国内外研究结果,煤生物甲烷的产生基于经典四阶段厌氧发酵理论。第一阶段,复杂的大分子有机化合物会被水解为有机酸和醇类等物质。此阶段微生物群落主要由水解发酵类细菌构成,如拟杆菌属(*Bacteroides*)、梭菌属(*Clostridium*)、真细菌属(*Eubacterium*)、双歧杆菌属(*Bifidobacterium*)、丁酸弧菌属(*Butyrivibrio*)等^[43]。第二阶段属于酸化阶段,有机酸和醇类等被产乙酸菌、产氢菌进一步分解为乙酸、CO₂、H₂或甲酸。第三阶段和第四阶段属于甲烷气体产出阶段,乙酸、CO₂、H₂或甲酸等简单小分子产物被产甲烷菌转化为生物甲烷。产甲烷菌在群落结构中的重要性在于,它是唯一能够代谢产甲烷的菌种^[44,45]。

Bryant 提出产甲烷菌(*Methanogens*)一词,区别于以甲烷为能量来源的甲烷氧化菌(*Methanotrophs*)^[46]。Green 等^[47]从 Power 河盆地采集矿井水样,经 16S rDNA 和 16S rRNA 鉴定,发现其中存在发酵类细菌和产甲烷古菌,证明褐煤可在这些微生物的生物化学作用下生成甲烷。Pokorný 等^[48]从新鲜褐煤中分离到细菌和真菌,通过 ITS 序列鉴定以及扫描电子显微镜、荧光显微镜和电子探针等方法测试,证实了褐煤中有本源微生物存在。Tian 等^[49]发现低温或中温(15~55℃)环境中产甲烷古菌种类较多,但均以乙酸型产甲烷的甲烷鬃毛菌属(*Methanosaeta*)为主。根据国内外研究结果,产甲烷菌存在于煤田或者油田之中,但是可能由于生存环境的限制而处于休眠状态,一旦营养物质或环境条件满足时,产甲烷菌便会由休眠态转为激活态,从而进行代谢活动产生甲烷^[50-53]。Bucha 等^[54]选择褐煤作为发酵底物,利用碳、氢稳定同位素标定法,确定产甲烷菌产甲烷主要途径是乙酸发酵。

三、煤转化生物甲烷的影响因素

煤的微生物厌氧降解体系中,温度、盐度、pH、Eh 值和微量元素含量等因素对菌群活性的影响已被国内外研究学者所证实^[55-58]。另外,发酵底物中溶解性有机碳(DOC)浓度和可溶有机质类型是影响菌群活性的重要因素,外源有机碳源、氮源对菌群代谢活性也有着明显的影响特征^[59,60],如酵母浸膏、牛肉膏、蛋白胨中含有的维生素、氨基酸和微量矿物质等,均是微生物生长与繁殖所需的营养物质^[61-63]。

国内外学者发现,低温条件下通过 CO₂还原产生的 CH₄ 远低于乙酸途径产生的 CH₄;

中温条件下,乙酸发酵产甲烷途径和 CO_2 还原产甲烷途径各占一定比例;高温和超高温环境中,发现较多以 CO_2 还原途径的产甲烷菌为主^[64,65]。国内外学者深入研究了微量元素对煤生物代谢过程及甲烷产出的影响,发现适量添加微量元素,甲烷产量可以明显提高,最高增幅可达 37%,且 *mcrA* 基因的转录水平也会因微量元素的增加而相应提高^[66-71]。pH 是影响产甲烷菌物质代谢和自身正常生命活动的重要因素,一般产甲烷菌最适 pH 为 6.4~7.5^[72]。煤样预处理方式同样对生物产气也有重要影响,煤样经 HNO_3 、 H_2O_2 、真菌[如白腐菌(white rot fungi)]处理后,会不同程度提高生物甲烷产量^[73-75]。宋金星等^[76]探讨了煤的显微组分与生物甲烷代谢之间的联系,发现煤中 H/C 比与生物产气效率具有一致性,同煤阶富氢、高 H/C 比的煤有较高的生物甲烷产生潜力。

四、微生物强化煤层气开采现状

国外在 1999 年就提出“微生物强化煤层气产出”(MECBM)的概念,即向煤层中注入产甲烷菌群或产甲烷菌营养底物,促进煤的微生物降解来增加甲烷生成量^[77]。澳大利亚 Apex 公司在国际能源署的资助下开始在悉尼盆地的煤层气井中注入外源微生物,进行生物煤层气资源开发先导性试验^[78]。美国 Luca Technologies 公司持有至少 13 项与 MECBM 有关的专利技术,并于 2006 年在 Powder River 盆地的 260 口煤层气井中注入营养液现场试验,平均每口试验井产气量比预期增加 1260m^3 ,试验井能恢复到历史峰值产气量的 50%。Ciris 能源公司于 2012 年在 Powder River 盆地开始名为“Antelope Project”的中试规模现场试验,向 Antelope Valley 4 口井注入产甲烷菌培养液,3 个月后,周围 13 口废弃的煤层气井开始重新产气,单井产气量为 $2000\sim 4000\text{m}^3/\text{d}$ ^[79]。截至 2008 年,Luca Technologies 公司现场试验实现煤层气井平均增产 $707.92\text{m}^3/\text{d}$ ^[80]。Next Fuel 公司在印度尼西亚的 16 口煤层气井进行营养液注入现场试验,之后美国 Cins Energy 能源公司于 2010 年在 Powder River 盆地进行中试规模现场试验,营养液注入 4 个月后,煤层气井甲烷产量相比注入前提高 2~5 倍^[81]。此外 Arctech、Synthetic Genomics、ExxonMobil 等公司均持有与 MECBM 相关的专利或项目。中国于 2012 年成功引进 Next Fuel 公司的“生物煤层气技术(BCTG)”,并在云南华宁区块开展工业化试点,使加注的营养液在注入井和产气井之间循环流动,已初步实现产气^[82]。2015 年任付平等在沁水盆地郑 1 区块开展了微生物提高煤层气井单井产气量的现场试验,一年内累计产气 14100m^3 ,达到了一定增产目的^[83]。郭红玉等^[84,85]发现产甲烷菌群对不同中低阶煤具有一定的增透效果,提出了煤层生物增透技术设想。2020 年 11 月,河南理工大学主办了我国“第一届煤层气生物工程学术研讨会”,并相继在中国地质大学(武汉)、西安科技大学、中国矿业大学和安徽理工大学举办了第二至第五届全国煤层气生物工程学术研讨会,扩大了煤层气生物工程在全国的影响力与行业领先地位。

第四节 煤与秸秆协同利用现状

一、煤与秸秆联合燃烧

煤与秸秆混合燃烧技术主要应用于小型燃煤电厂,山东枣庄秸秆混合燃烧发电机组

是我国最早投入运行的秸秆混合燃烧发电机组^[86]。由于秸秆与煤的混合燃烧过程复杂,国内外很多学者对其进行了深入研究。

李媛媛^[87]对煤和玉米秸秆的混合物做热重实验,并对混合物的燃烧性能、动力学特性展开研究。研究表明:混合物的燃烧性能随玉米秸秆掺混比例的增大呈现出先提高后降低的趋势,混合物的活化能随玉米秸秆掺混比例的增大而降低,煤和玉米秸秆的最佳掺混比例为 8:2,此时混合物的燃烧性能最佳。Lin 等^[88]对玉米秸秆与烟煤的共热解展开研究,共热解炭在燃烧过程中的热行为与单一燃料相似,但与混合燃料完全不同;与纯半焦相比,共热解焦和混合焦比单独热解焦有利于增强热释放。Weng 等^[89]利用等离子体质谱仪研究玉米渣和煤在固定床上低温燃烧特性,玉米渣中的纤维素与煤反应更快、更完全;糖类和纤维素反应不受煤的影响。王文雅等^[90]以褐煤和玉米秸秆为原料,考察了玉米秸秆、水添加量及成型压力因素对制备玉米秸秆/褐煤型煤抗碎强度的影响,确定了成型压力 1961.330 N/cm²,水添加量为 0.20mL,玉米秸秆添加量为 50%时,可获得抗碎强度良好的型煤,并且燃烧性能得到明显改善。焦然等^[91]采用热重分析法研究了烘焙处理后的秸秆与煤混合燃烧的燃烧特性,烘焙处理后的秸秆与煤混合燃烧时会出现协同效应,且高温阶段更加显著,有利于燃烧反应的进行。

二、煤与秸秆联合热解

与联合燃烧相比,煤与秸秆联合热解能够充分实现资源的高效、清洁利用。煤炭与生物质可以通过热解得到焦炭、焦油等可利用资源,进一步提炼化工领域所需原料^[92]。煤与秸秆在协同热解反应体系中会产生自由基,部分自由基开始聚合,最终形成甲烷。相比煤炭来说,生物质热解所需温度比较低,能够在热解前期最先生成 H、OH 等富氢活性自由基,之后会与煤炭表面形成的自由基相结合,促进煤炭热解产生甲烷^[93]。Zhao 等^[94]以褐煤和玉米秸秆作为热解底物,利用煤焦催化床进行协同热解实验,发现随着热解温度升高,碳元素总峰面积增大,聚合形成的大芳环含量逐渐增加。汤森等^[95]以黑龙江次烟煤与玉米秸秆为原料,在同步热分析仪上考察升温速率对共热解过程的影响,升温速率提高,促进了生物质和煤共热解的相互作用,提高了整体热转化效率。Vyas 等^[96]研究宾夕法尼亚州煤和玉米秸秆的碳含量、表面积和孔隙度随混合比及热解温度的变化规律,发现混合比及热解温度与焦炭的挥发物含量之间存在明显线性关系,并且随着温度的升高,比表面积和孔隙度均呈现先增加后减少趋势。

三、煤与秸秆联合液化

利用煤与秸秆共液化的技术来制取液体燃料,不仅可以减少煤液化过程中的氢消耗,降低直接液化的难度,还能避免秸秆直接燃烧对环境的污染,因此煤与生物质共液化是高效且环境友好的制取液体油的途径^[97]。

周华等^[98]研究了神府煤与水稻秸秆的共液化行为,发现水稻秸秆的加入有助于煤中挥发分的析出,二者之间存在着明显的协同效应。而其协同效应的强弱受液化反应条件的影响,当反应温度为 400℃,反应时间为 60min,煤与稻秆的质量比为 1:1 时,二者之间的协同效应最明显。赵野等^[99]在微型振动反应釜内,在铁基催化剂存在下,考察了

玉米秸秆质量分数和反应温度对胜利褐煤和玉米秸秆共液化性能的影响,证明褐煤和秸秆共液化过程中存在正协同效应,并且秸秆的存在使液化产物轻质化,反应温度对不同液化产物协同效应的影响也不相同,低温时协同效应主要体现在促进沥青质产率的增加,高温时则体现在促进油产率的增加。

四、煤与秸秆联合气化

煤和玉米秸秆联合气化可以缓解玉米秸秆单独利用时带来的一系列问题^[100],同时还可以克服煤单独利用时存在的弊端,如煤炭利用效率低、气化条件苛刻、污染物排放量大等。

钱春梅^[101]选取小麦秸秆和大豆秸秆,分别考察在 CO₂ 气氛条件下两种秸秆以不同的掺混比例与永城无烟煤的共气化动力学特性,掺混比例对共气化有明显的影响,大豆秸秆与永城无烟煤在一定条件下共气化效果明显。练佳佳等^[102]以神木烟煤和玉米秸秆为原料,通过热红外技术研究了秸秆灰对煤焦气化反应性的影响,发现添加秸秆灰后的气化反应速率比单独煤焦气化反应速率提高 2.2 倍,达到最大气化反应速率的时间不仅提前了 10min,而且完成气化反应所用时间缩短了近 17min。Wang 等^[103]报道了玉米秸秆焦和褐煤/烟煤焦的水蒸气共气化特性,指出硅酸钾共晶的形成是导致玉米秸秆焦与煤焦共气化反应性降低的主要原因。玉米秸秆焦中丰富的钾含量能够显著促进共气化协同效应。

五、煤与秸秆协同发酵产甲烷

在厌氧发酵过程中,水解是煤中复杂有机聚合物分解的限速步骤,它对发酵底物的类型和组成很敏感^[104],导致煤中生物甲烷的产量有限。从煤炭中增加生物甲烷产量的一个重要方法是通过补充含碳化合物和营养物质来刺激本源微生物的生长繁殖^[105,106]。木质纤维素生物质相对于其他厌氧发酵材料具有竞争优势,因为其资源丰富、价格低廉、产量相对较高,且对食品供应没有冲突^[104]。利用量大、易得且价格低廉的秸秆在初期作为外部碳源以刺激煤生产生物甲烷,具有良好的理论意义和应用前景。煤与秸秆的厌氧降解理论具有相似性,因此煤与秸秆共发酵成为一个新的研究方向。Yoon 等^[107]在 2016 年利用褐煤与稻草混合发酵产甲烷,并通过实验与 Sigma Plot 模拟软件对其特性进行研究,发现在相同质量条件下,稻草+褐煤产气量比单褐煤要高得多,且褐煤与稻草比为 3 : 1 时产气最佳。Guo 等^[108]以沁水盆地无烟煤为底物,从秸秆的种类、组成、粒径评价煤与秸秆协同降解产甲烷的影响因素,发现煤与水稻秸秆协同发酵产生物甲烷的量最大,同时煤粒径对生物甲烷产量的影响大于水稻秸秆。Guo 等^[109]挑选三种不同中低阶煤样与玉米秸秆在本源菌的作用下进行协同发酵产甲烷实验,发现褐煤、长焰煤和气煤与玉米秸秆协同发酵产甲烷的最优比(质量比)分别为 2 : 1、3 : 1、3 : 1,同时煤与玉米秸秆协同发酵的甲烷产量比单煤、单秸秆产量之和还要多,即“1+1>2”,这与反应体系中产甲烷菌之间的优势互补有密切联系。

第五节 生物发酵残渣再利用研究现状

发酵残渣中含有大量营养物质及各种无机盐，而重金属等污染物质含量相对较低，将其充分利用对环境保护具有重要意义。

发酵残渣肥效显著，而对环境的危害又小，大部分学者将其直接施用于农田，这样可减少处理费用，同样也对废弃物处理有着显著的促进作用。陈迪明^[110]用餐厨垃圾产氢发酵残渣进行静态和动态甲烷发酵试验，结果表明餐厨垃圾产氢后的残渣进行甲烷发酵是可行的，最高甲烷产率为 441.31mL/g。刘喜乐^[111]将煤发酵后固体残渣进行二次产气，发现其仍然具有产甲烷潜力，但煤阶不同，残渣的发酵产气结果也不同。