

生物气模拟试验的进展*

李明宅 张洪年 刘 华

(地质矿产部石油地质研究所, 北京 100083)

张 辉 邓 宇 连莉文 尹小波

(农业部成都沼气科学研究所, 四川成都 610051)

“八五”攻关研究在生物气模拟试验方面主要有 3 个方面的进展: (1) 采用了悬浮接种物的方法, 即通过弃去一次富集培养物中绝大部分非活性有机质, 再经过增殖培养, 二次富集提高微生物的浓度和活性, 降低了接种物本身的产气量和缩短了试验周期; (2) 将试验温度提高到 75℃, 证明了产甲烷菌仍能存活并产甲烷气; (3) 对煤和原油进行了模拟试验, 证实了煤和原油在厌氧条件下可以降解产气, 同时原油厌氧降解也是形成稠油的原因之一, 并在稠油中获得了本源产甲烷菌。

关键词 生物气 模拟试验 进展 悬浮接种物 厌氧降解

第一作者简介 李明宅 男 32 岁 高级工程师 石油地质

1 试验方法

“八五”期间经过复杂的种源驯化培养获得了 35℃, 55℃, 65℃ 三个温阶的悬浮性接种物。模拟试验表明, 其有机物总量比常规接种物明显下降 (表 1), 常规接种物的有机物 (以 V₁ 表示) 达 44.8% (w/w), 而悬浮接种物中只有

0.39% (w/w)。前者有机物的来源除活性微生物外, 尚有大量沉淀性的来自出发种源的糖蜜和屠宰废水有机物, 即非活性有机物, 这部分的有机物在常规厌氧发酵中, 均可与活性微生物一并存在于种源中, 而不影响厌氧发酵的进

表 1 不同接种物中总有机物含量比较

接种物类型	总固体物含量 (%)	总有机物含量 (%)
常规接种物 (一例)	25.30	44.18
悬浮性接种物	0.83	0.39

行; 但是, 对用于试验的地质样品的产气率影响则很大, 因为地质样品中的发酵基质——沉积有机质的含量大多数都很低, 发酵实验中沉积有机质所产气量也很小, 如果由出发种源引入的非活性有机质量太大, 则发酵中来自种源自身的产气量将会大大超过供试验基质自身的产气量, 加之大量矿物质的存在, 发酵基质的滞留期大大延长, 最终造成模拟生气试验的周期过长 (远远超过常规厌氧生物转化)。

试验中采用制取悬浮性接种物方法, 弃去了一次富集培养物中非活性有机物的绝大部分, 再经过二次富集提高微生物的浓度与活性。用这种方法获得的接种源在试验中显示了良好的

* “八五”国家重点科技攻关项目部分成果 (85-102-01-02-01)

收稿日期: 1995-11-03 改回日期: 1996-01-01

效果(表 2),同样转化约一半的基质,用新方法仅需要 49 d,大大缩短了试验周期。种泥驯化富集流程如下(图 1)。

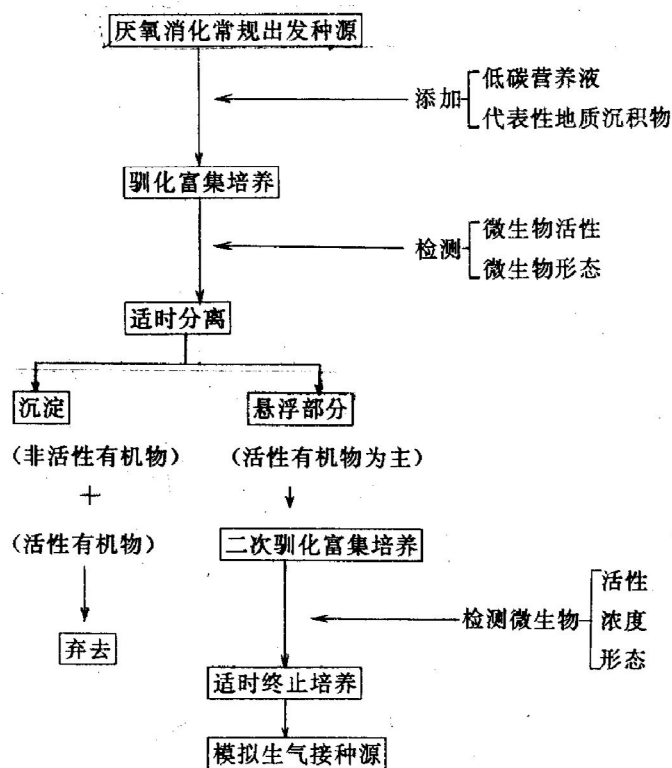


图 1 种泥驯化、富集流程图

表 2 不同接种物自身有机物产气状况对比

项目	种源引入 有机物/g	产 CH ₄ 气 量/ml · d ⁻¹	有机物 转化率 (%)
常规接种物 (一例)	0.65	0.55	52.7
悬浮性接种物	0.156	0.60	53.8

由于悬浮性接种物的制作是弃去了沉淀态的非活性有机物后,进行增殖培养而获得的,所以这一制作过程在弃去非活性有机质的同时,也弃去了一部分活性微生物。那么二次富集是否可弥补这一损失?为此,测定了悬浮性接种物的微生物活性,并与常规厌氧消化器中发酵液的微生物活性进行比较(表 3),表明二次富集基本上可以弥补由于弃去一部分活性微生物

所带来的损失。

2 模拟试验温度

“八五”期间一个重要的进展就是除进行了 35℃, 55℃, 65℃ 三个温阶的生物模拟试验外,还首次成功地把模拟试验温度

提高到 75℃ 温阶。在四个温阶内均检测到了生物甲烷气(图 2~5),图中 CK 为不加入地质样品的情况下,由接种物本身所产甲烷气的累计曲线,由此可看出试验进行了一段时间后,样

表 3 不同接种物的活性指标比较*

接种物类型	氢化酶体积 活性/μmol · ml ⁻¹
屠宰废水 UASB 消化器流出物	400.0
悬浮式接种物	370.0

* 氢化酶体积活性以 10 分钟计。

品的累计产气率均高于空白对照,说明地质样品均产生了生化甲烷。尤其在75℃温阶60%的样品也获得了生物甲烷。

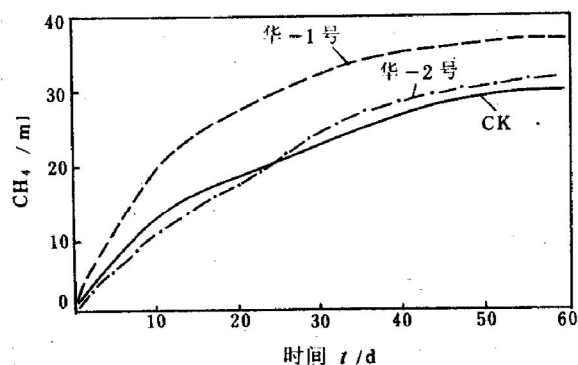


图2 35℃温阶累计产甲烷曲线

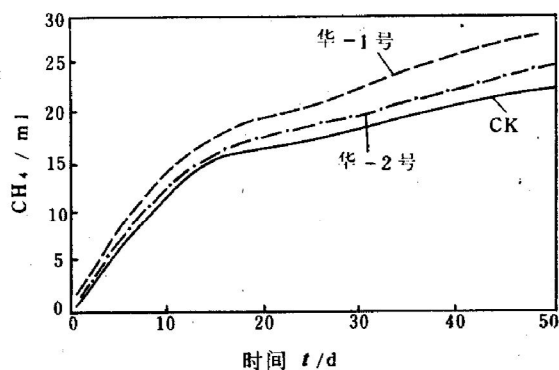


图3 55℃温阶累计产甲烷曲线

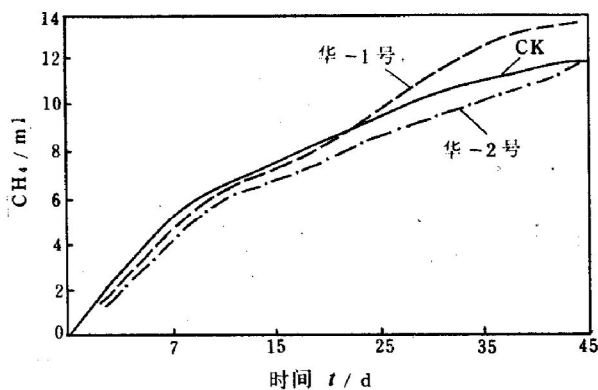


图4 65℃温阶累计产甲烷曲线

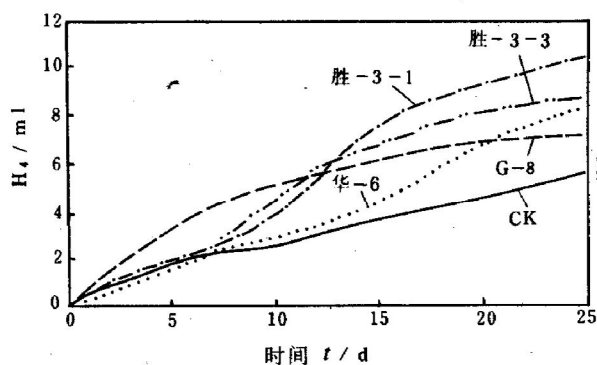


图5 75℃温阶累计产甲烷曲线

模拟试验表明,供试验样品在不同温度段的产气潜力是不一样的(图6,7),在35℃,55℃,65℃,75℃四个温阶,样品的平均产甲烷量分别为5.65 ml, 5.63 ml, 3.98 ml和2.55 ml,总体上表现出从低温到高温产气量递减的规律。从各温阶的产气情况来看,以35~55℃这一温度段的生气作用占主导地位,为生气高峰阶段,这一点与“七五”的结论是一致的。

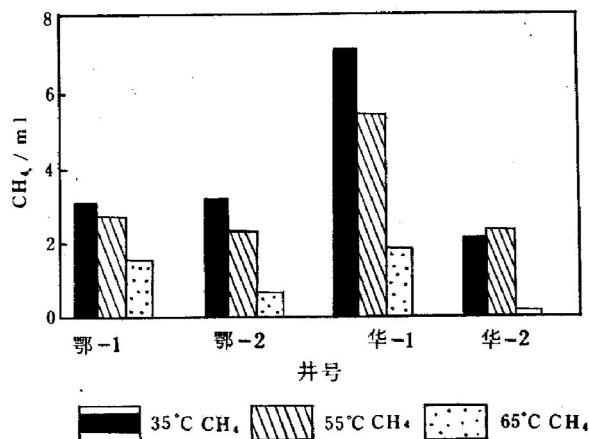


图6 样品在35~75℃条件下的甲烷产量

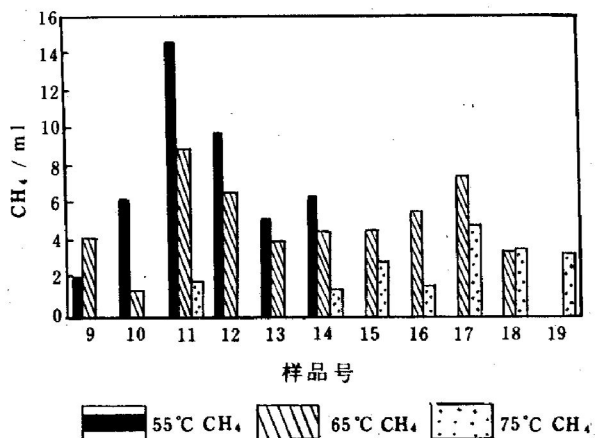


图7 样品在55~75℃条件下的甲烷产量

表 4 硫酸盐还原菌与产气率关系

样品编号	还原菌/个·g ⁻¹	产气量/ml		
		55℃	65℃	75℃
胜-3-1	9.0×10 ²	0	7.45	4.83
胜-2-1	1.8×10 ²	0	5.57	1.52
华-6	0.8×10 ²	0	4.53	2.80
胜-3-3	0.8×10 ²	0	3.45	3.55

试验中发现华-6、胜-2-1、胜-3-1、胜-3-3号样品在 55℃ 时不产气，在 65℃，75℃ 时才开始产气，这种现象是由于硫酸盐还原菌存在的缘故(表 4)。四个样品尽管现今埋深达 1 400~1 700 m(历史上可能埋藏更深一些)，但仍检测到了硫酸盐还原菌。在对样品中的硫酸盐还原菌分离时发现，硫酸盐还原菌在 55℃ 时产 H₂S 率高，活性很强，正是高浓度的 H₂S 对产甲烷菌的抑制作用，所以在 55℃ 时不能产气，只有当温度升高抑制作用解除后，才开始在 65℃，75℃ 产气。

反映了温度这一因素对产甲烷作用的重要性，它不仅直接影响产甲烷菌的活性，而且还通过对其它发酵菌的作用间接影响产甲烷菌的活性。

75℃ 温阶模拟试验的成功，不仅证实了在 75℃ 产甲烷菌仍能存活并产甲烷这一事实，而且为扩大找气范围和准确地计算生物气资源量提供了更为可靠的理论依据。因此今有必要进行更高温阶(如 80℃，85℃……)的模拟试验，最终找到生物气生成的上限温度，这一点具有理论意义。

3 煤和原油生物厌氧降解产气新认识

煤在不同温阶下总体表现出从低温到高温产气量逐渐降低的趋势(图 8, 9, 10)。鄂-1 和

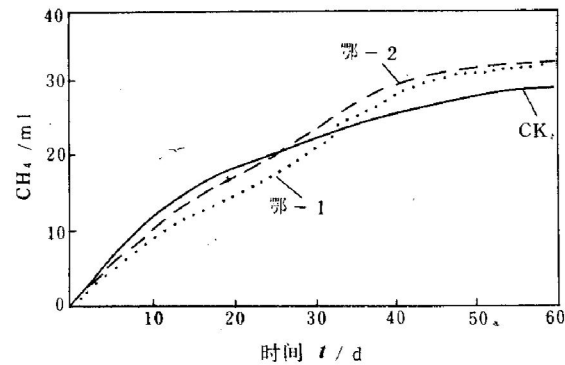


图 8 煤样在 35℃ 温阶的累计产甲烷曲线

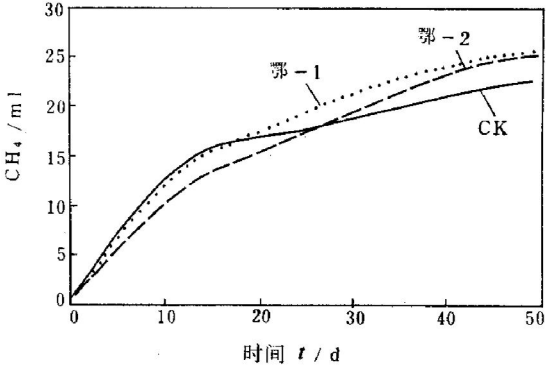


图 9 煤样在 55℃ 温阶的累计产甲烷曲线

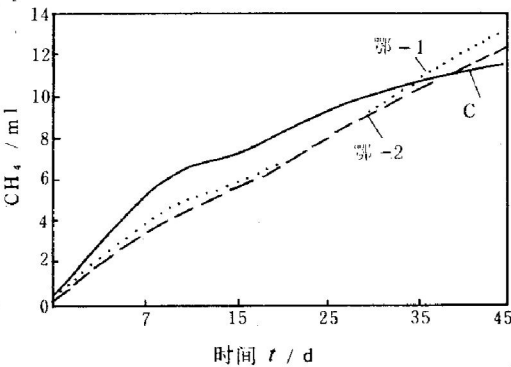


图 10 煤样在 65℃ 温阶的累计产甲烷曲线

鄂-2 两个煤样的产气率为 7.34 m³/t 和 6.08 m³/t，其甲烷碳同位素为 -49.16‰。虽然两个煤样的演化程度很高，R_o 为 1.29% 和 1.24%，推测已经历了 100℃ 以上的地温作用。其有机质已发生了质的变化，但是在实验室引进菌种的情况下仍能产生物气，这就给我们提出了一些新的问题，即在高熟煤中细菌究竟是利用什么物质产气的？其产气机理与未成熟有机质有何异同？既然高熟煤可以继续被降解产气，那么成熟的泥岩是否可以继续产生物气？产气机理如何？，这些都须今后进一步探讨研究。

张义纲同志曾提出煤层二次产生物气的问题^[1]，推测煤层中同位素轻的气体就是二次生

物气。从模拟实验来看，这一推断是很有可能性的，如果浅层煤层甲烷确有二次生物气的贡献，其意义不仅是解释了多数浅层煤层甲烷的碳同位素组成偏轻的成因，更重要的意义是对煤层甲烷勘探选区具有重要的指导意义。

除煤外，在孤岛和扶余油田的稠油中还分离出了本源产甲烷菌群，反映了厌氧微生物在油层中进行生物降解具有一定的普遍性，其所产气体成分主要为 CH_4 、 N_2 和 CO_2 ，除个别样品外，绝大多数样品所产气中 C_2^+ 含量很低，甲烷碳同位素值相差较大，从 -86.72% 到 -49.89% （表5），很显然是生化甲烷气。利用原始地层中本源产甲烷菌降解原油，所产气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -86.72% 到 -78% ，而利用试验引进的产甲烷菌降解原油，则所产气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 较重，为 -52.93% 到 -49.89% ，产生这种差异的原因可能是人工驯化的菌种单一，并只能适应某种基质的结果，而原始地层甲烷菌更能适应原油环境，其优先选择轻碳同位素的能力更强。

表5 原油厌氧微生物降解气特征

样品编号	CH_4	C_2^+	N_2	CO_2	$\text{H}_2\text{S} + \text{其他}$	$\delta^{13}\text{C}_1$ (‰)	备注
(%)							
胜420	46.626	0.007	48.213	5.027	0.127	-51.82	试验引进产甲烷菌
胜421	76.010	0.008	15.869	7.367	0.146	-86.72	加原始地层产甲烷菌
胜421	76.610	0.008	15.869	7.367	0.146	-51.08	试验引进产甲烷菌
扶余-1	73.31	0	23.38	3.277	0.033	-78	加原始地层产甲烷菌
扶余-1	73.31	0	23.38	3.277	0.033	-49.89	试验引进产甲烷菌
文庙1-3	56.115	0.252	39.322	4.193	0.228	—	试验引进产甲烷菌
文庙1-4	94.2110	0.272	1.301	4.117	0.093	—	试验引进产甲烷菌
文庙1-5	52.251	1.234	43.893	2.741	0.081	—	试验引进产甲烷菌
京271	54.955	0.11	43.922	0.979	0.034	-50.85	试验引进产甲烷菌
京225	63.083	0.209	31.29	5.419	0.107	-52.93	试验引进产甲烷菌
京58	65.375	0	29.241	5.317	0.067	-51.00	试验引进产甲烷菌
安11-9	78.198	1.078	16.376	4.302	0.046	-50.21	试验引进产甲烷菌

以前认为浅层稠油是原油遭受氧化、水洗、喜氧菌降解和其成熟度低等原因形成的，本次试验证明，厌氧菌降解也是形成稠油的原因之一。供试验稠油的产气率为 $8.78 \sim 9.92 \text{ m}^3/\text{t}$ 。从报道的资料来看^[2]，原油的厌氧降解首先也是从正构烷烃开始的，原油中小于 C_{24} 的正烷烃大部分消失或减少，残留物中主要是异构烷烃和高碳数的环烷烃，这和喜氧菌降解原油的情况类似。原油厌氧降解过程中正烷烃的减少或消失被看作是生化甲烷和二氧化碳的碳源，而且只能在还原条件下由厌氧产甲烷菌来完成，所以，当原油处于保存良好的还原环境及适宜厌氧产甲烷菌活动的条件下，就可以产甲烷气，我国中、东部地区与原油伴生的浅层气中可能有这种气；相反，在氧化条件下，原油受氧化、水洗和喜氧菌降解，则是烃类的消耗和破坏过程，而没有甲烷产生，只有 CO_2 和 H_2O 生成。

模拟试验结果还表明，泥岩、煤和原油都可以作为生物气源，但对煤和原油来说，一个重要的条件就是要求油层和煤层浅埋，并再度适合于厌氧细菌活动，才能有利于生物气的生成和聚集。鄂尔多斯盆地东缘府谷、吴堡、柳林等地在石炭-二叠系煤层中所产气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -62.10% 到 -50.74% ，显然属于生物甲烷气；我国东部如松辽、渤海湾等若干盆地的浅层油藏伴生的天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 有相当一部分小于 -50% ，属于厌氧生物降解气。浅层稠油的形成

可能都与厌氧生物作用有关,这些气体可以与稠油共生,以油藏气顶气或油藏上方的浅气藏形式出现,具有分布广、埋藏浅、易开发的特点,是我国东部勘探开发浅层气的重要对象之一。

4 结论

(1) 使用悬浮性接种物进行模拟试验比使用常规接种物更具优越性,一方面可以缩短实验周期;另一方面降低了接种物本身产气的影响,使试验样品的产气率数据更为准确。

(2) 证实了产甲烷菌在 75℃ 仍能存活并产生物气这一事实,开阔了寻找生物气的视野,为扩大找气范围和准确地计算生物气资源量提供了更为可靠的理论依据。

(3) 煤和原油在厌氧条件下可以被厌氧菌降解产气,厌氧降解也是形成稠油的原因之一。

致谢: 本文成文过程中得到郜建军高级工程师的大力帮助,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 张义纲. 天然气的生成聚集和保存. 南京: 河海大学出版社, 1991. 75~76
- 2 李赞豪. 具有广阔勘探前景的一种新型浅层天然气. 石油实验地质, 1994, 16 (3): 223~224

ADVANCES IN SIMULATED TEST OF BIOGAS

Li Mingzhai Zhang Hongnian Liu Hua

(*Institute of Petroleum Geology, MGMR, Beijing*)

Zhang Hui Deng Yu Lian Liwen Yin Xiaobo

(*Research Institute of Methane Science, Ministry of Agriculture, Chengdu, Sichuan*)

Abstract

Three primary advances in biogas simulation test of "eight five-year plan" key tasks are: (1) The method of suspended inocula was used in the simulation. That is to say, by discarding most of the inactive organic matter of the first time cultured micro-organisms, propagated the active ones and cultured them for the second time so as to improve their density and activity. This method could reduce the biogas produced by inocula themselves and shorten test period; (2) When test temperature increased to 75℃, the bacteria could still be alive and produce methane; (3) The simulation test made on coal and crude oil show that, under anaerobic condition, they can be degraded and can produce methane, and this is also one of the reasons of forming dense oil. What's more, dource produced methane bacteria were obtained from crude oil in this simulation test.