



您可能感兴趣的文章、专题：

“煤矿智能化综述及关键技术”专题

“我国煤矿瓦斯防治理论技术研究进展”专题

“煤地质与煤结构”专题

“煤矿安全+智能化”专题

“深部煤层瓦斯精准抽采”专题

“中国煤科首席科学家”专题

“矿井冲击地压灾害防治技术及工程实践”专题

2020 年度《煤炭科学技术》“领跑者 5000”论文

2021《煤炭科学技术》封面文章

煤炭行业青年科学家论坛(2021 年)

## 煤炭加工与环保



移动扫码阅读

丁锐,夏大平,王新杰,等.  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  及络合物对煤制生物甲烷的影响及动力学研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(8): 220-225. doi: 10.13199/j.cnki.cst.2021.08.029

DING Rui, XIA Daping, WANG Xinjie, et al. Study on effect of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and complexes on biomethane from coal and its kinetic mechanism [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(8): 220-225. doi: 10.13199/j.cnki.cst.2021.08.029

# $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 及络合物对煤制生物甲烷的影响及动力学研究

丁锐<sup>1</sup>, 夏大平<sup>1,2</sup>, 王新杰<sup>3</sup>, 闫夏彤<sup>1</sup>

(1. 河南理工大学 能源科学与工程学院, 河南 焦作 454150; 2. 中原经济区煤层(页岩)气河南省协同创新中心, 河南 焦作 454150; 3. 陕西春林河能源有限责任公司, 陕西 铜川 727099)

**摘要:** 厌氧发酵产甲烷过程及结果与微量元素及络合物的存在密切相关, 为了研究  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  及络合物对煤制生物甲烷生成的影响以及产气过程中参数的变化, 采用对比和放大试验的方法, 以义马煤矿低煤阶煤为研究对象, 矿井水作为菌种源, 设置 4 种不同的方案, 分别记录其产气数据和 COD, 并利用改进的 Gompertz 模型对各试验方案的产甲烷及降解过程进行模拟。试验结果表明: 对比试验中加有 15 mg/L 的  $\text{Fe}^{2+}$  和 0.005 mg/L 的  $\text{Ni}^{2+}$  对生物产甲烷具有促进作用, 有利于提高煤生物制甲烷的产量以及对有机质的降解, 在上述试验基础上再加入 5 mg/L 的 EDTA 可以更好地促进产气, 并使底物降解率更高, 而放大试验的产气效果和底物降解率均要优于小样试验; 改进的 Gompertz 模型对各试验方案的产甲烷及降解过程模拟结果得出, 在加有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和 EDTA 的小样试验中, 其产甲烷潜势 (24.344 59 mL/g)、最大比产甲烷率 (0.765 24 mL/(g·d))、底物降解率 (4 535 mg/L) 及最大底物降解速率 (197.8 mg/(L·d)) 等参数都是最优的, 且放大试验的以上参数均要优于小样试验。对各试验方案建立了相应的动力学方程, 用数理统计方法对其进行检验, 得出所建立的回归方程是可靠且高度显著的。该试验及其动力学研究有助于了解微量元素及络合物对煤制生物甲烷的影响, 并有助于对产气过程中的各参数变化有进一步的认识, 为煤制生物甲烷工程化提供一定的试验基础。

**关键词:** 铁镍离子; 络合物; 生物甲烷; 厌氧发酵; 动力学

中图分类号: TQ536 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2021)08-0220-06

## Study on effect of $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ and complexes on biomethane from coal and its kinetic mechanism

DING Rui<sup>1</sup>, XIA Daping<sup>1,2</sup>, WANG Xinjie<sup>3</sup>, YAN Xiatong<sup>1</sup>

(1. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454150, China; 2. Collaborative Innovation Center of Coalbed Methane and Shale Gas for Central Plains Economic Region, Henan Province, Jiaozuo 454150, China; 3. Shaanxi Chunlin River Energy Co., Ltd., Shaanxi Province, Tongchuan 727099, China)

**Abstract:** The process and results of anaerobic fermentation of methane production are closely related to the existence of trace elements and complexes, in order to study the influence of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and complexes on the production of coal-based biomethane and the changes of parameters in the process of gas production, using the method of comparison amplification experiments, the low-rank coal in Yima coal mine was taken as the research object, and the mine drainage was used as the strain source. Four different schemes were set up to record their gas production data and COD value respectively, and the improved Gompertz model was used to simulate the methane production and degradation process of each experimental scheme. The test results show that the addition of 15 mg/L of  $\text{Fe}^{2+}$  and 0.005 mg/L of  $\text{Ni}^{2+}$  in the comparative test has a promoting effect on biomethane production, which is beneficial to increase output of coal bio-methane production as

收稿日期: 2021-02-09; 责任编辑: 王晓珍

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (41972178); 河南省科技攻关资助项目 (182102310845); 新疆维吾尔自治区重大科技资助项目 (2017E0292)

作者简介: 丁锐 (1994—), 男, 山西晋城人, 硕士。E-mail: 1143827436@qq.com

通讯作者: 夏大平 (1983—), 女, 安徽阜阳人, 副教授, 硕士生导师, 博士。E-mail: xiadp22@hpu.edu.cn

well as the degradation of organic matter. On the basis of the above experiment, the addition of 5 mg/L of EDTA can better promote the gas production and make the substrate degradation rate higher, the gas production effect and substrate degradation rate of the scale-up test are better than those of the sample test; the improved Gompertz model for the experimental scheme of methanogenesis and degradation process of the simulation results show that Fe<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> and EDTA are with small sample test, its methane production potential (24.344 59 mL/g), and the maximum methane production rate (0.765 24 mL/(g · d)), the substrate degradation rate (4 535 mg/L) and the maximum substrate degradation rate (197.8 mg/(L · d)) and other parameters are optimal, and the above parameters of the scale-up test should be excellent for sample test. The corresponding kinetic equations of each experimental scheme were established and tested by mathematical statistics method. The results show that the established regression equations were reliable and highly significant. The experiment and its kinetics study are helpful to understand the influence of trace elements and complexes on coal-to-biomethane, and to have a further understanding of the changes of various parameters in the process of gas production, providing a certain experimental basis for the engineering of coal-to-biomethane.

**Key words:** Fe-Ni ions; complexes; biomethane; anaerobic fermentation; kinetics

## 0 引 言

煤层气作为一种非常规天然气的重要储备能源,其开发利用能够缓解不可再生能源不足所带来的能源危机,也是低碳环保的客观需求<sup>[1]</sup>。煤层气的成因一般认为以生物成因和热成因为主<sup>[2]</sup>。世界范围内发现了大量生物成因的煤层气<sup>[3-4]</sup>,同时也有一部分学者在煤层和矿井水中发现了参与生物甲烷生成的微生物<sup>[5-6]</sup>。

煤作为一种复杂有机物,在厌氧降解过程中涉及不同微生物的参与<sup>[7]</sup>,其中微量元素作为一种微生物生长繁殖和厌氧代谢过程中关键酶合成所必需的营养物质,大多数学者针对其对厌氧发酵产甲烷的影响进行了广泛研究<sup>[8-9]</sup>,研究发现添加微量元素在一定程度上能够促进生物甲烷的产出<sup>[10]</sup>,且重金属元素是微生物利用的最主要的微量元素<sup>[11-12]</sup>。其中 Fe<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 对于微生物的繁殖与成长特别重要,Fe<sup>2+</sup> 作为电子传递载体,是胞内氧化还原反应的必要离子<sup>[13]</sup>,而且 Fe<sup>2+</sup> 可以降低厌氧消化系统的氧化还原电位,使厌氧的生物化学过程进行更容易<sup>[14]</sup>,而在秸秆和牛粪的厌氧发酵过程中添加 Ni<sup>2+</sup> 可以使产气量增加<sup>[15]</sup>。乙二胺四乙酸(EDTA)作为一种人工合成的十六烷酸螯合剂,在一些工业领域作为螯合剂或稳定剂已应用多年<sup>[16]</sup>,也有学者报道 EDTA 可以作为配体,通过阻止铁沉淀,提供了控制铁浓度的可能性<sup>[17]</sup>。但是,同时添加 Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 和 EDTA 对厌氧发酵的研究较少,因此,添加以上微量元素及络合物对产气效果的影响还有待研究。

在厌氧发酵产气过程中,基质或底物的降解速率以及气体产物形成速率会发生变化,近年来,国内外学者常利用改进的 Gompertz 模型及其参数来评价厌氧发酵产气过程及最终效果<sup>[18-19]</sup>。SYAI-CHURROZI 运用该模型对槐叶萍与稻秆协同发酵

30 d 的产气量进行预测<sup>[20]</sup>,模拟得出最大的甲烷产量。也有学者用改进的 Gompertz 模型对厌氧发酵的累积产沼气总量进行模拟<sup>[21]</sup>,拟合得出最大产沼气和最大产沼气速率对应的底物质量分数。而阳广凤等<sup>[22]</sup>利用该模型对发酵产氢过程进行模拟,并描述发酵过程中各参数变化。

笔者以河南义马低阶煤为研究对象,探究微量元素及络合物对产甲烷效果的影响,并利用改进的 Gompertz 模型对产甲烷与降解过程进行动力学研究。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试验样品为河南义马矿低阶煤,在采煤工作面采集新鲜块状煤(>8 cm×8 cm×8 cm)经真空包装袋严格密封后送回实验室。在厌氧工作站将煤样外表面 2 cm 进行剥离,并将样品按照国际标准 ISO 17247—2013 进行元素分析,按照国际标准 ISO 17246—2010 进行工业分析(表 1)。采集新鲜矿井水并在 4 ℃ 条件下保存备用,按照以下培养基对矿井水中微生物进行富集培养(NH<sub>4</sub>Cl 质量浓度为 1.0 g/L, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 为 0.1 g/L, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O 为 0.4 g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 为 0.2 g/L, 酵母膏 1 g/L, L-半胱氨酸盐 0.5 g/L, Na<sub>2</sub>S 为 0.2 g/L, NaHCO<sub>3</sub> 为 2.0 g/L, 甲酸钠 2.0 g/L, 乙酸钠 2.0 g/L, 胰蛋白胍 0.1 g/L)。将煤样粉碎至 0.18 ~ 0.25 mm 后作为发酵底物。并配制 3 种不同的培养液,分别是标准的产甲烷菌培养液和分别加有 Fe<sup>2+</sup> + Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> + Ni<sup>2+</sup> + EDTA 的产甲烷菌培养液。

### 1.2 试验步骤

利用高压灭菌锅对配制的培养基进行灭菌,灭菌后将矿井水倒入培养基,再放入电热恒温培养箱中培养 4 d;微生物富集后,按设计好的方案对小样进行分装,调节试验 pH 初始值为 7.0,并向瓶中通入 4 min 的 N<sub>2</sub> 保证瓶中的厌氧环境,将电热恒温培

表1 煤质分析

Table 1 Coal analysis

煤样	工业分析/%				元素分析/%				$R_0$ /%
	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(N_{daf})$	$w((O+S)_{daf})$	
义马	10.45	5.32	31.15	53.08	76.24	5.29	1.08	17.39	0.52

养箱温度调节为 37 ℃,将小样置于其中进行培养;根据小样组的产气效果进行大样模拟试验,用高压灭菌锅对试验室台式发酵罐的反应器进行灭菌,操作步骤与小样步骤相同,设置温度为 37 ℃。根据排水集气法对产气过程中的产气量进行测定,每隔 4 d 对发酵液中的化学需氧量 COD 进行测定。

### 1.3 试验设计

研究分为 4 组,A 组作为空白样,B、C 组按照微量元素与 EDTA 的不同组合进行分组试验(表 2),并按照已有研究使  $Fe^{2+}$  质量浓度为 15 mg/L, $Ni^{2+}$  质量浓度为 0.005 mg/L,EDTA 质量浓度为 5 mg/L<sup>[25]</sup>。在小样试验优选基础上进行放大试验(D 组)。

表2 试验方案设计

Table 2 Experimental programs design

方案	微量元素	煤样质量/g	发酵液体积/mL
A	—	20	200
B	$Fe^{2+}+Ni^{2+}$	20	200
C	$Fe^{2+}+Ni^{2+}+EDTA$	20	200
D	$Fe^{2+}+Ni^{2+}+EDTA$	300	3 000

## 2 试验结果

### 2.1 产甲烷试验结果

方案 A、B、C、D 的累计产甲烷量分别为 348、378、436 和 7 386 mL,最大比产甲烷率分别为 17.4、18.9、21.8、24.6 mL/g,产甲烷时间分别为 35、38、42、40 d,见表 3。对比可知,方案 C 与方案 B 的最大比产甲烷率分别是方案 A 的 1.25 倍和 1.09 倍,而方案 D 的最大比产甲烷率是方案 C 的 1.15 倍,说明小样试验能够成功进行放大试验。

表3 产气结果

Table 3 Gas production results

方案	累积产甲烷量/mL	最大比产甲烷率/(mL·g <sup>-1</sup> )	产甲烷时间/d
A	348	17.4	35
B	378	18.9	38
C	436	21.8	42
D	7 386	24.6	40

### 2.2 COD 降解效果对比

方案 B 与方案 A 的 COD 降解速率基本相同,但是方案 B 的 COD 降解量要比方案 A 多(图 1);而方案 C 的 COD 的降解速率比方案 B 和方案 A 快,

且降解量更多。在第 20~30 d 方案 C 的 COD 降解量明显大于方案 D 的降解量,而 30 d 之后方案 D 的降解量大于方案 C 的降解量。

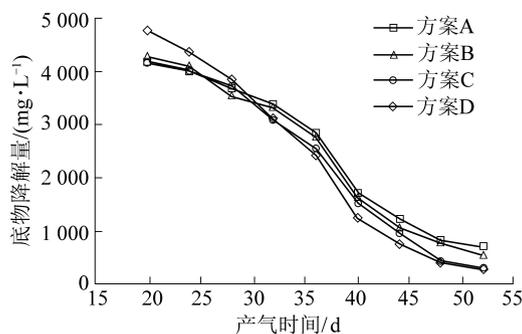


图1 COD 降解效果对比

Fig.1 Comparison of COD degradation effect

## 3 动力学过程研究

在厌氧发酵过程中,通常用 Gompertz 模型来描述甲烷的生成(图 2),公式为

$$H = H_{\max} \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{R_{\max} e}{H_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中: $H$  为产甲烷累计量, mL;  $H_{\max}$  为最大产甲烷累计量, mL;  $R_{\max}$  为最大比产甲烷速率, mL/(g·d);  $\lambda$  为产甲烷延迟时间, d;  $t$  为培养时间, d。

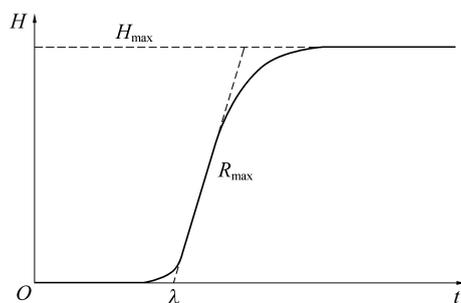


图2 改进的 Gompertz 模型曲线

Fig.2 Improved Gompertz model curve

当基质的降解过程利用改进的 Gompertz 模型描述时,其公式为

$$S_0 - S = S_{\max} \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{P_{\max} e}{S_{\max}} (\beta - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

式中: $S_0$  为初始底物浓度, mg/L;  $S$  在某发酵时刻的底物浓度, mg;  $S_{\max}$  为最大的底物降解量, mg;  $P_{\max}$  为最大的底物降解速率, mg/(L·d);  $\beta$  为底物降解延迟期, d。

通常采用 Levenberg-Marquardt 算法对动力学试验数据进行计算,  $F$  最小是目标函数, 其公式为

$$F = \sum_{i=1}^N (H_{c,i} - H_i)^2 \quad (3)$$

式中:  $N$  为试验数据点数量;  $H_{c,i}$  和  $H_i$  分别为方程计算值和试验值。

### 3.1 动力学曲线模拟

#### 3.1.1 产甲烷动力学曲线模拟

采用改进的 Gompertz 模型对各方案的产气数据进行模拟, 拟合得出相关系数以及产甲烷延迟时间、产甲烷潜势和最大比产甲烷速率等动力学参数以及产甲烷动力学曲线(图 3、表 4)。

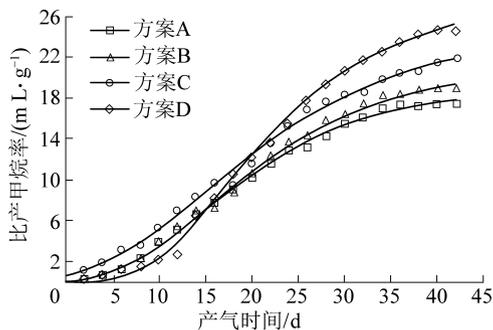


图 3 产甲烷动力学曲线

Fig.3 Methanogenesis kinetic curves

表 4 产甲烷动力学模型参数

Table 4 Parameters of methanogenesis kinetic model

方案	$H_{max}/$ mL	$R_{max}/$ (mL · g <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup> )	$\lambda/d$	$R^2$
A	18.972 08	0.719 03	5.161 77	0.997 98
B	20.855 19	0.750 88	5.418 57	0.997 28
C	24.344 59	0.765 24	3.322 86	0.995 14
D	26.888 31	1.071 12	8.639 32	0.997 72

由以上结果可以看出方案 A、B、C、D 的相关系数  $R^2$  分别为 0.997 98、0.997 28、0.995 14 和 0.997 72, 表明改进的 Gompertz 方程对于各方案的产甲烷过程都适合。且方案 C 与方案 B 的最大产甲烷潜势分别为方案 A 的 1.28 倍和 1.04 倍, 最大比产甲烷速率均为方案 A 的 1.04 倍, 产甲烷延迟时间分别比方案 A 缩短了 1.84 d, 以及延长了 0.26 d。而方案 D 的最大产甲烷潜势和最大比产甲烷速率分别是方案 C 的 1.10 倍和 1.44 倍, 而产甲烷延迟时间比方案 C 多 5.32 d。虽然放大试验的产甲烷延迟时间有所增加, 但是最大产甲烷潜势和最大比产甲烷速率都要优于小样试验, 说明大样试验更有利于产甲烷。

#### 3.1.2 降解动力学曲线模拟

采用改进的 Gompertz 模型(式(2))对各方案 COD 数据值进行处理, 拟合得出最大的底物降解

量、最大底物降解速率、底物降解的延滞期和相关系数等动力学参数以及降解动力学曲线(图 4、表 5)。

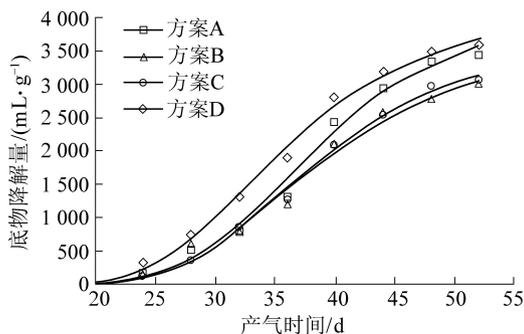


图 4 降解动力学曲线

Fig.4 Degradation kinetics curves

表 5 降解动力学模型参数

Table 5 Degradation kinetic model parameters

方案	$S_{max}/$ mg	$P_{max}/$ (mg · L <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup> )	$\beta/d$	$R^2$
A	4 093	1 83.8	27.4	0.985 93
B	4 532	1 88.6	26.0	0.983 45
C	4 535	1 97.8	27.0	0.994 82
D	5 098	2 25.0	24.4	0.993 01

由以上结果可以看出, 方案 A、B、C、D 的相关系数  $R^2$  分别为 0.985 93、0.983 45、0.994 82 和 0.993 01, 表明改进的 Gompertz 方程对各方案的降解过程都适合。且方案 C 与方案 B 的最大底物降解量均为方案 A 的 1.11 倍, 最大底物降解速率分别为方案 A 的 1.08 倍和 1.03 倍, 底物降解的延滞期分别比方案 A 缩短了 0.4 d 和 1.4 d。方案 D 的最大底物降解量和最大底物降解速率分别是方案 C 的 1.12 倍和 1.38 倍, 底物降解的延滞期比方案 C 缩短了 2.6 d, 可见放大试验的底物降解率要高于小样, 在大样试验中, 由于环境等的改变, 细菌降解底物的能力更强。

### 3.2 动力学模型的建立

如图 3 和图 4 所示, 改进的 Gompertz 方程可以表示方案 A、B、C、D 的产甲烷动力学和降解动力学。利用该方程对各方案的动力学建立模型, 得出产甲烷动力学模型分别为式(4)一式(7), 降解动力学模型分别为式(8)一式(11):

$$\ln\left(\frac{H}{18.97}\right) = -\exp[0.013\ 0(5.16 - t) + 1] \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{H}{20.86}\right) = -\exp[0.097\ 9(5.42 - t) + 1] \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{H}{24.34}\right) = -\exp[0.083\ 2(3.32 - t) + 1] \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{H}{26.89}\right) = -\exp[0.018\ 3(8.64 - t) + 1] \quad (7)$$

$$\ln\left(\frac{4\ 184 - S}{4\ 093}\right) = -\exp[0.122\ 1(27.4 - t) + 1] \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{4\ 268 - S}{4\ 532}\right) = -\exp[0.107\ 1(26.0 - t) + 1] \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{4\ 156 - S}{4\ 535}\right) = -\exp[0.118\ 6(27.0 - t) + 1] \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{4\ 789 - S}{5\ 098}\right) = -\exp[0.120\ 0(24.4 - t) + 1] \quad (11)$$

### 3.3 模型检验

对上述建立的产甲烷动力学模型及降解动力学模型通过数理统计的方法来检验是否可靠,各方案的 $H_{c,i}$ 与 $H_i$ 比较而得出的 $F$ 检验值和相关系数 $R^2$ 见表6,其中, $F$ 值按式(12)计算:

$$F = \frac{\left[\sum_{i=1}^n H_i^2 - \sum_{i=1}^n (H_{c,i} - H_i)^2\right] / m}{\sum_{i=1}^n \frac{(H_{c,i} - H_i)^2}{n - m}} \sim F_{\alpha}(m, n - m) \quad (12)$$

式中: $m$ 为估值参数数量(分子自由度); $n = N - 1$ ; $n - m$ 为分母自由度; $F_{\alpha}$ 为置信水平 $1 - \alpha$ 的 $F$ 检验。

表6 产甲烷动力学模型的统计检验

Table 6 Statistical test of methanogenesis kinetic model

模型	$n$	$m$	$n - m$	$R^2$	$F$	$10F_{0.05}$
I	20	5	15	0.997 98	12 155	29.0
II	20	5	15	0.997 28	8 763	29.0
III	20	5	15	0.995 14	5 448	29.0
IV	20	5	15	0.997 72	8 809	29.0
V	7	5	2	0.985 93	493	193.0
VI	7	5	2	0.983 45	443	193.0
VII	7	5	2	0.994 82	1 351	193.0
VIII	7	5	2	0.993 01	1 195	193.0

根据传统动力学研究认为,当相关系数 $R^2$ 大于0.9时,动力学回归方程是可靠的。 $F > 10F_{\alpha}$ 时,所得动力学方程是高度显著的<sup>[26]</sup>。由表6可知, $R^2 > 0.9$ , $F > 10F_{\alpha}$ ,说明动力学方程是可靠的,具有高度显著性。

## 4 分析与讨论

由以上结果可以看出,在小样试验中,底物添加微量元素( $Fe^{2+} + Ni^{2+}$ )及络合物(EDTA)的产气效果及COD降解率最高,只添加微量元素的次之,而不添加微量元素及络合物的最低;放大试验的产气效果及COD降解率要优于小样试验。从动力学过程

来看,底物中添加有微量元素及络合物的试验中比产甲烷率及底物降解量也是最高的,而且产气效果与COD降解率呈正相关关系。

究其原因,是因为 $Fe^{2+}$ 和 $Ni^{2+}$ 是构成微生物细胞的重要元素,可以促进挥发性脂肪酸的生成,有利于甲烷菌对乙酸的利用;而且是促进代谢酶产生的主要成分,如辅酶F430、辅酶F420和氢化酶,且能通过提高酶活性来促进细胞分泌。在反应底物中存在硫离子,易形成硫化物沉淀,不利于产甲烷的过程,而 $Fe^{2+}$ 的存在可以减轻此方面影响。

EDTA可以与 $Fe^{2+}$ 和 $Ni^{2+}$ 形成螯合物,是微生物利用的最有效的形式,酶促效应最为显著,对产甲烷菌的活性刺激最大,提高了生物的可利用性;同时可以消除重金属离子对酶的抑制,作为配体阻止 $Fe^{2+}$ 沉淀,提供了控制 $Fe^{2+}$ 浓度的可能。COD用来表示煤中溶解性有机质的组成,COD在20 d之后呈现下降趋势是因为细菌在利用小分子有机质。但细菌并不能利用所有的有机质,其利用能力有限,导致产气结束后溶液中仍然有少量COD存在。虽然试验条件等未发生改变,但是大样试验的产气效果却优于小样,可能是因为煤样质量和发酵液体积的增大,使得矿井水里的细菌更易繁殖,且生存能力变强,导致产气量增加。

## 5 结论

1)加入15 mg/L的 $Fe^{2+}$ 和0.005 mg/L的 $Ni^{2+}$ 对生物产甲烷具有促进作用,有利于提高煤生物制甲烷的产量以及对有机质的降解,在以上试验基础上加入5 mg/L的EDTA可以更好地促进产气,使产气量更高。是因为EDTA可以与 $Fe^{2+}$ 和 $Ni^{2+}$ 形成螯合物,提高了生物的可利用性。

2)将加有 $Fe^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 和EDTA的小样试验进行放大,发现放大试验的产气和降解效果都要优于小样。

3)采用改进的Gompertz方程对产气和降解试验进行模拟,发现加有 $Fe^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 和EDTA的方案产甲烷潜势、最大比产甲烷率、底物降解率及最大底物降解速率等参数都是最优的,且放大试验的以上参数均优于小样试验,并对各方案的产甲烷动力学与降解动力学建立模型,经检验得出所建立的模型是可靠且高度显著的。

### 参考文献(References):

[1] 濮洪九. 洁净煤技术产业化与我国能源结构优化[J]. 煤炭学报, 2002, 27(1): 1-5.

PU Hongjiu. Industrialization of clean coal technology and optimi-

- zation of China energy structure [J]. Journal of China Coal Society, 2002, 27(1): 1-5.
- [2] 汪 岗,秦 勇,解奕炜,等. 古交区块煤层气地球化学特征及其成因[J]. 煤炭学报, 2016, 41(5): 1180-1187.  
WANG Gang, QIN Yong, XIE Yiwei, *et al.* Geochemical characteristics and its origin of CBM in Gujiao blocks[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(5): 1180-1187.
- [3] MARA K, DECOROSI F, VITI C, *et al.* Molecular and phenotypic characterization of *Acinetobacter* strains able to degrade diesel fuel [J]. Research in Microbiology, 2012, 163(3): 161-172.
- [4] XIAO D, PENG S, WANG B, *et al.* Anthracite bio-degradation by methanogenic consortia in Qinshui basin [J]. International Journal of Coal Geology, 2013(116-117): 46-52.
- [5] NIU L, SONG L, DONG X. *Proteiniborus ethanolicus* gen. nov. sp. nov. an anaerobic protein-utilizing bacterium [J]. International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology, 2008, 58(1): 12-16.
- [6] HAHNKE S, LANGER T, KLOCKE M. *Proteiniborus indolifex* sp. nov. isolated from a thermophilic industrial-scale biogas plant [J]. International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology, 2018, 68(3): 824-828.
- [7] 林 海,李洋子,汪 涵,等. 产甲烷菌的诱变及其对煤层气产出的影响[J]. 煤炭学报, 2012, 37(S2): 407-411.  
LIN Hai, LI Yangzi, WANG Han, *et al.* Mutagenesis of methanogen and the impact of coalbed methane outputting [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(S2): 407-411.
- [8] 夏大平,兰建义,陈 曦,等. 微量元素在煤层生物甲烷形成时激励与阻滞体系研究[J]. 煤炭学报, 2017, 42(5): 1230-1235.  
XIA Daping, LAN Jianyi, CHEN Xi, *et al.* Study on the excitation and blocking system of trace elements in coals on the production of biogenic methane [J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(5): 1230-1235.
- [9] SERGEJ U, JAKUB M. Cup-plant potential for biogas production compared to reference maize in relation to the balance needs of nutrients and some microelements for their cultivation [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 228, 260-266.
- [10] 李亚新,杨建刚. 微量金属元素对甲烷菌激活作用的动力学研究[J]. 中国沼气, 2000, 18(2): 8-11.  
LI Yaxin, YANG Jiangang. Kinetic study of the stimulation of trace metals on methanogens [J]. China Biogas, 2000, 18(2): 8-11.
- [11] HELBLE J J. A model for the air emissions of trace metallic elements from coal combustors equipped with electrostatic precipitators [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63(2-3): 125-147.
- [12] RENELLA G, LANDI L, ASCHER J, *et al.* Long-term effects of aided phytostabilisation of trace elements on microbial biomass and activity, enzyme activities, and composition of microbial community in the Jales contaminated mine spoils [J]. Environmental Pollution, 2008, 152(3): 702-712.
- [13] 董春娟,李亚新,吕炳南. 微量金属元素对甲烷菌的激活作用 [J]. 太原理工大学学报, 2002, 33(5): 495-497, 505.  
DONG Chunjuan, LI Yaxin, LYU Bingnan. Stimulation of trace metals on methanogens [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2002, 33(5): 495-497, 505.
- [14] LIU Yiwen, ZHANG Yaobin, ZHAO Zhiqiang, *et al.* Enhanced azo dye wastewater treatment in a two-stage anaerobic system with Fe<sup>0</sup> dosing [J]. Bioresource Technology, 2012, 121: 148-153.
- [15] 潘云锋,李文哲. 微量金属元素对牛粪厌氧发酵产气特性的影响 [J]. 江苏环境科技, 2006, 19(4): 4-6.  
PAN Yunfeng, LI Wenzhe. The effects of trace metals on biogas production characteristics in dairy manure by anaerobic fermentation [J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2006, 19(4): 4-6.
- [16] CAI Yafan, HU Kai, ZHENG Zehui, *et al.* Effects of adding EDTA and Fe<sup>2+</sup> on the performance of reactor and microbial community structure in two simulated phases of anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2019, 275: 183-191.
- [17] VINTILOU A, BOXRIKER M, LEMMER A, *et al.* Effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the bioavailability of trace elements during anaerobic digestion [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 436-441.
- [18] 乔 玮,姜萌萌,赵 婧,等. 中温和高温环境下乙酸和丙酸厌氧发酵产甲烷动力学特征 [J]. 农业工程学报, 2018, 34(21): 234-238.  
QIAO Wei, JIANG Mengmeng, ZHAO Jing, *et al.* Methanogenesis kinetics of anaerobic digestion of acetate and propionate at mesophilic and thermophilic conditions [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(21): 234-238.
- [19] WANG J L, WAN W. Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(3): 1253-1259.
- [20] SYAICHURROZI I. Biogas production from Co-digestion salvinia molesta and rice straw and kinetics [J]. Renewable Energy, 2017, 115: 76-86.
- [21] 王菊华,陈玉保,李睿帆,等. 底物质量分数对混合蔬菜废弃物厌氧发酵的影响及动力学研究 [J]. 河南农业大学学报, 2019, 53(6): 1-11.  
WANG Juhua, CHEN Yubao, LI Ruifan, *et al.* Effect of substrate mass fraction on anaerobic fermentation and kinetics of mixed vegetable waste [J]. Journal of Henan Agricultural University, 2019, 53(6): 1-11.
- [22] 阳广凤,沈李东,金仁村,等. 发酵产氢的动力学模型 [J]. 环境污染与防治, 2011, 33(10): 79-85.  
YANG Guangfeng, SHEN Lidong, JIN Rencun, *et al.* Kinetic model for fermentative hydrogen production [J]. Environmental Pollution and Prevention, 2011, 33(10): 79-85.
- [23] 夏大平. 二价铁镍离子及组合对煤层生物甲烷生成的影响机理研究 [D]. 焦作: 河南理工大学, 2017.
- [24] 魏灵朝,王福安,刘 怡. LB型节能催化剂上高温变换反应本征动力学及工业化测定 [J]. 化工学报, 2008, 59(9): 2232-2240.  
WEI Lingchao, WANG Fuan, LIU Yi. WGS reaction intrinsic kinetics and industrial measurement over LB energy-saving high temperature shift catalyst [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(9): 2232-2240.