

黄腐植酸对褐煤生物甲烷化的影响

王颖¹, 王晓霞¹, 马力通^{1,2*}, 李智文³

- (1. 内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 生物煤化工综合利用内蒙古自治区工程研究中心, 内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:为探索黄腐植酸对褐煤生物甲烷化利用的影响,提升褐煤制生物甲烷的产率,以内蒙古平庄褐煤为材料,在褐煤生物甲烷化反应体系中加入黄腐植酸,解析发酵过程中挥发性脂肪酸(VFA)浓度、辅酶 F₄₂₀质量摩尔浓度对褐煤生物甲烷化日产气量和总产气量的影响。结果表明,添加 1 500 mg/L 黄腐植酸的褐煤发酵组的总产气量为 838.9 mL, 比对照组总产气量增加了 49.6%, 说明黄腐植酸对褐煤生物甲烷化促进作用显著。

关键词:褐煤; 黄腐植酸; 生物甲烷; 辅酶 F₄₂₀; 挥发性脂肪酸

中图分类号: TQ536.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)10-0153-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.031

Effect of fulvic acid on methane production from lignite by bio route

WANG Ying¹, WANG Xiao-xia¹, MA Li-tong^{1,2*}, LI Zhi-wen³

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. Inner Mongolia Engineering Research Center of Comprehensive Utilization of Bio-coal Chemical Industry, Baotou 014010, China; 3. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Lignite is rich in humic acid. Humic acid is divided into fulvic acid, brown humic acid and black humic acid according to their solubility in solution. In order to explore the effect of fulvic acid on the biomethane utilization of lignite and improve the yield of biomethane from lignite, fulvic acid is added into the biomethane reaction system of lignite from Inner Mongolia. The influences of volatile fatty acids concentration and coenzyme F₄₂₀ concentration during the fermentation process on daily gas production and total gas production are analyzed. It is indicated that total gas production by lignite fermentation group with 1,500 mg·L⁻¹ of fulvic acid reaches 838.9 mL, which is 49.6% higher than that of the control group, suggesting that fulvic acid plays a significant role in promoting the biological methanation of lignite.

Key words: lignite; fulvic acid; biomethane; coenzyme F₄₂₀; volatile fatty acids

煤炭是内蒙古最主要的优势矿产资源,其中褐煤化程度最低,易于风化和燃烧,具有化学反应性^[1],研究褐煤的利用具有重大的意义^[2]。张宇杰等^[3]在研究褐煤生物甲烷产气中发现,超临界 CO₂ 萃取可以提高褐煤生物甲烷产气。董利超等^[4]研究木质素对褐煤生物甲烷化的影响中发现,木质素可抑制褐煤生物甲烷化。赵星程等^[5]研究发现 pH、温度、煤的添加量、煤粒径和挥发性有机酸生成量均对褐煤甲烷产量有影响,且添加 H₂O₂ 可以破坏煤中大分子结构,对产甲烷有利。Zhang 等^[6]研究发现,以蛋壳和褐煤改性沸石为原料制成一种生物吸附剂,对甲烷的产量有一定的提高。Yoon 等^[7]研究发现,添加低量稻草会抑制褐煤中甲烷的产生,但随

着稻草用量的增加,甲烷会逐渐的产生。

黄腐植酸(Fulvic Acid, FA)是褐煤主要化学成分腐植酸的一种,含有 3~5 个取代基的芳香环、芳香-脂肪醚、羧基、糖基和氨基酸等特征结构,具有高度芳香性。黄腐植酸结构的复杂性使人们难以理解黄腐植酸对厌氧甲烷发酵系统的作用和机制。目前黄腐植酸对褐煤产生物甲烷的影响机理的研究尚未见文献报道,笔者通过外加黄腐植酸,研究褐煤自有化学成分黄腐植酸对褐煤产生物甲烷的影响。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

褐煤来自内蒙古平庄能源股份有限公司;活性

收稿日期:2021-05-15;修回日期:2021-08-06

基金项目:内蒙古自治区科技计划项目(2020GG0158);中国科学院“西部之光”人才培养引进计划“西部青年学者”项目(2019年度A类);内蒙古自治区人才开发基金项目(2021);内蒙古科技大学创新基金项目-优秀青年科学基金项目(2017YQL03);内蒙古自治区自然科学基金项目(2019LH02005);“科技助力经济2020”重点专项项目(SQ2020YFF0418215)

作者简介:王颖(1998-),女,硕士研究生,研究方向为低阶煤炭转化,1950580513@qq.com;马力通(1979-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为低阶煤炭转化,通讯联系人,mlt0916@126.com。

污泥来自包头市排水产业有限公司南郊污水处理厂,实验室进行厌氧驯化后 4℃ 冰箱保存。其指标参数如表 1 所示。

表 1 Φ 0.25 mm 褐煤和接种污泥的指标参数

| 原料 | 总固体(TS)/% | 挥发性固体(VS)/% |
|----|-----------|-------------|
| 褐煤 | 93.17 | 74.69 |
| 污泥 | 0.61 | 0.34 |

1.2 实验方法

发酵实验装置使用瑞典全自动甲烷潜力测试系统(AMPTS II, Bioprocess)。发酵单元的反应体系总质量为 400 g, 发酵瓶总容量为 500 mL, 褐煤挥发性固体(VS)和接种污泥按质量比为 1:2 接入, 之后添加黄腐植酸溶液, 如表 2 所示, 其添加体积为 4 mL。使用电机自动控制每隔 6 h 进行搅拌, 温度设置为 50℃, 每 3 d 进行取样, 测定 VFA 浓度、辅酶 F₄₂₀ 质量摩尔浓度。本阶段实验共使用 15 套发酵瓶, 进行 5 组实验, 每组实验 3 个平行, 结果取平均值。

表 2 不同实验组的黄腐植酸添加量

| 实验组 | Blank | F1 | F2 | F3 | F4 |
|---------------------------|-------|-----|-----|------|------|
| 添加量/(mg·L ⁻¹) | 0 | 100 | 500 | 1500 | 3000 |

总固体(TS):在(105±2)℃下采用 DZ-2A II 型真空干燥箱烘干测定;挥发性固体(VS):样品烘干后采用 YX-WK/MFL7300 型智能马弗炉在 550℃ 灼烧测定^[8];辅酶 F₄₂₀测定:采用 722N 型紫外-可见分光光度计进行测定^[9];COD 浓度选取 COD/TOC 多参数水质综合测定仪(ET99731)进行测定。

2 结果与讨论

2.1 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化总产气量的影响

通过在褐煤甲烷发酵反应系统中加入 FA, 探究 FA 对褐煤产生物甲烷的影响, Blank 组为未加入 FA 的空白对照组, F1、F2、F3、F4 分别为加入 FA 100、500、1 500、3 000 mg/L 的褐煤发酵组。FA 对褐煤产生物甲烷总产气量的影响如表 3 所示。

表 3 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化总产气量的影响

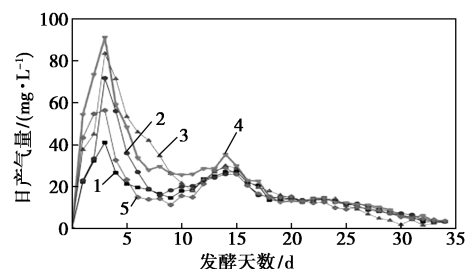
| 添加量/(mg·L ⁻¹) | 0 | 100 | 500 | 1500 | 3000 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 总产气量/mL | 560.7 | 653.3 | 784.9 | 838.9 | 598.6 |

由表 3 中可以看出, Blank 组的产气量为 560.7 mL, F1、F2、F3 和 F4 组对应褐煤发酵组的总产气量分别为 653.3、784.9、838.9 mL 和 598.6 mL, 总

产气量均多于 Blank 组, 说明 FA 对于褐煤生物甲烷化的总产气量有一定的促进作用, 其中 F3 组的总产气量最多, 比 Blank 组多出 49.6%, 说明加入一定质量浓度的 FA 对褐煤生物甲烷化具有较为显著的促进作用, 并且加入 1 500 mg/L FA 促进作用最为显著。褐煤中钙、镁、铁质量分数较高, 黄腐植酸会与褐煤甲烷发酵体系中的钙、镁、铁离子进行螯合反应, 减少活性结合位点的数量, 阻止了从反应体系液体介质中失活相关水解酶, 从而促进了甲烷的产生^[10-12]。

2.2 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化日产气量的影响

黄腐植酸对褐煤生物甲烷化日产气量的影响如图 1 所示。



1—0 mg/L; 2—100 mg/L; 3—500 mg/L; 4—1 500 mg/L; 5—3 000 mg/L

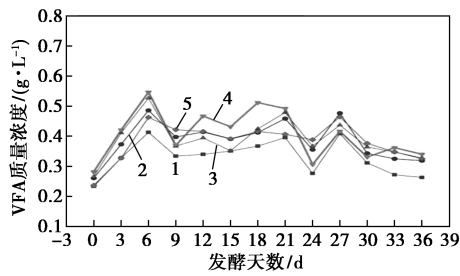
图 1 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化日产气量的影响

由图 1 中可以看出, 在发酵过程中, 添加不同质量浓度的 FA 后 CH₄ 日产气量变化趋势均呈先上升到最大值后降低。2、3、4、5 以及 1 组均于第 3 d 抵达峰值, 分别为 71.7、83.3、91.0、56.3 mL 和 41.0 mL。加入 FA 的产气峰值均比 1 组高, 特别是 1 500 mg/L 的 FA 的促进作用最为明显。添加 FA 褐煤甲烷产气速率加快的原因是 FA 中的脂肪族化合物、酰胺和碳水化合物可作为碳源, 增加了反应体系碳含量, 并且褐煤中的金属离子和具有电化学活性的 FA 结合, 有助于在外源产电细菌和接受电子的产甲烷菌之间建立直接的种间电子转移, 进而促进甲烷产生^[10, 13-14]。

2.3 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化 VFA 的影响

描述厌氧发酵系统稳定性最常见的表征指标是 VFA (Volatile fatty acids, VFA) 质量浓度^[15]。黄腐植酸对褐煤生物甲烷化 VFA 的影响如图 2 所示。

由图 2 中可以看出, 在发酵过程中, 添加不同质量浓度的 FA, VFA 变化趋向相似, 随发酵天数的增加, VFA 质量浓度均先升高再降低最终趋于稳定。VFA 质量浓度增加是因为褐煤分解有机质, 使其分解为 CH₃COOH 等挥发性脂肪酸^[16], 在到第 6 d 各组 VFA 质量浓度均达到峰值, 1 组的 VFA 峰值质量



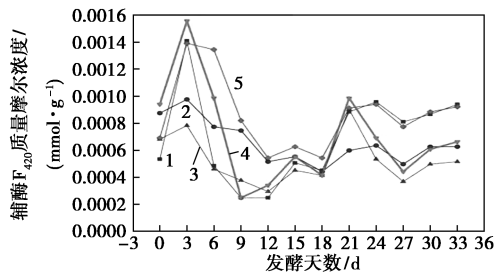
1—0 mg/L; 2—100 mg/L; 3—500 mg/L; 4—1 500 mg/L;
5—3 000 mg/L

图2 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化VFA的影响

浓度为0.412 9 g/L,添加1 500 mg/L FA的4组的VFA质量浓度的峰值为0.546 2 g/L。在峰值后产甲烷菌将VFA转变成 CH_4 ,到产 CH_4 阶段,发酵反应系统中VFA质量浓度均逐渐降低。添加FA的褐煤甲烷发酵组VFA的峰值质量浓度均高于1组,表明添加FA增加了微生物菌群的活跃程度,VFA更多转化为 CH_4 ^[17]。

2.4 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化辅酶 F_{420} 的影响

产甲烷菌的活性可以由辅酶 F_{420} 直接反映,该酶是产甲烷菌特有的酶^[18-19]。黄腐植酸对褐煤生物甲烷化辅酶 F_{420} 的影响如图3所示。



1—0 mg/L; 2—100 mg/L; 3—500 mg/L; 4—1 500 mg/L;
5—3 000 mg/L

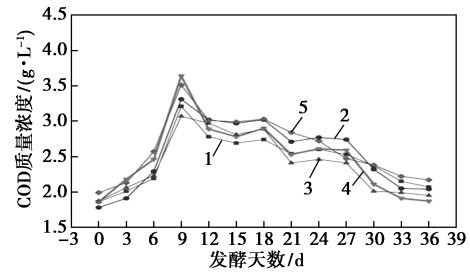
图3 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化辅酶 F_{420} 的影响

由图3中可以看出,在发酵过程中,辅酶 F_{420} 质量摩尔浓度均先增长后降低,最终趋于稳定;1和4组发酵反应系统在第1 d辅酶 F_{420} 质量摩尔浓度分别为0.000 534 mmol/g和0.000 939 mmol/g,褐煤有机质逐渐分解,产甲烷菌开始增长繁殖,辅酶 F_{420} 质量摩尔浓度逐渐上升,在第3 d均达到了峰值,1组和4组分别达到了0.001 409 mmol/g和0.001 556 mmol/g。之后因为pH浮动,产甲烷菌繁殖受阻,致使酶活性减弱^[20],辅酶 F_{420} 质量摩尔浓度逐渐降低。4组的峰值高于1、2、3和5组,表明添加1 500 mg/L FA可以加速VFA转化成甲烷,促使反应体系pH升高,有利于产甲烷菌的增殖,进而

使发酵体系中的辅酶 F_{420} 活性增加;此外褐煤中金属离子含量较高会对辅酶 F_{420} 活性有抑制,加入黄腐植酸与金属离子结合,解除了金属离子对辅酶 F_{420} 活性的抑制作用,从而提高了辅酶 F_{420} 的活性^[11,21-22]。

2.5 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化COD质量浓度的影响

COD能体现水中有机物相对含量,可反应发酵反应系统中有机物质量浓度^[23]。黄腐植酸对褐煤生物甲烷化COD质量浓度的影响如图4所示。



1—0 mg/L; 2—100 mg/L; 3—500 mg/L; 4—1 500 mg/L;
5—3 000 mg/L

图4 黄腐植酸对褐煤生物甲烷化COD质量浓度的影响

由图4中可以看出,COD质量浓度的变化趋势均先增长后降低,说明褐煤中的有机物首先发生分解,溶解性有机物质量浓度增多,致使COD质量浓度增大,有机物进而分解转化为 CH_4 ,致使COD质量浓度下降。1、4组发酵反应体系中最开始的COD质量浓度均为1.86 g/L,之后COD质量浓度逐渐增高,这是因为褐煤中有机物降解为溶解性有机物,在第9 d均达到峰值,分别为3.21 g/L和3.64 g/L,随后COD质量浓度逐渐降低,这是因为溶解性有机物逐渐转化为 CH_4 ,直至第36 d COD质量浓度分别降低到2.07 g/L和1.87 g/L,去除率分别为35.51%和48.63%。2、3和5组的COD去除率依次为38.37%、36.48%和38.18%,表明在降解褐煤过程中,随着微生物的优胜劣汰,反应系统里优势菌属产生转变^[24-25],褐煤降解出现差异,使得COD质量浓度发生变化。加入不同质量浓度FA使得发酵反应系统中COD的降解速率(COD峰值)和降解程度(COD去除率)均有所增高,且4组的降解程度最大。

2.6 生物甲烷化对褐煤有机质含量的影响

褐煤有机质含量分析是对原料褐煤煤质进行定量与定性的评价^[26]。褐煤有机质质量分数以及性质可通过TS(总固体质量分数)、VS(挥发性固体质量分数)间接表征。发酵前后的TS、VS变化情况如表4所示。

表 4 发酵前后的 TS、VS 变化

| 黄腐植酸添加量/(mg·L ⁻¹) | TS/% | VS/% |
|-------------------------------|------|------|
| 发酵前 | 0.61 | 0.34 |
| 发酵后 | | |
| 0 | 5.61 | 2.37 |
| 100 | 4.93 | 2.28 |
| 500 | 4.82 | 2.35 |
| 1500 | 5.67 | 2.76 |
| 3000 | 5.25 | 2.54 |

由表 4 中可以看出,发酵前原样的 TS、VS 分别为 0.61% 和 0.34%; 发酵后 Blank、F1、F2、F3 和 F4 组的 TS 分别为 5.61%、4.93%、4.82%、5.67% 和 5.25%, VS 分别为 2.37%、2.28%、2.35%、2.76% 和 2.54%。与甲烷化前相比,甲烷化后的褐煤 TS、VS 皆变大,其中添加 1 500 mg/L FA 在生物甲烷化后比发酵前的原样 TS、VS 值提高最多,分别提高了 5.06% 和 2.42%。褐煤产生物甲烷体系 TS 和 VS 的提高,是由于反应体系微生物大量繁殖进而降解褐煤颗粒,导致悬浮物固体物质增加,总固体物质质量分数和挥发性固体物质质量分数增加。

3 结论

褐煤生物甲烷化中加入黄腐植酸有明显的促进作用。添加黄腐植酸的褐煤甲烷发酵体系总产气量均升高,尤其是黄腐植酸质量浓度为 1 500 mg/L 时,添加一定质量浓度黄腐植酸对褐煤产 CH₄ 具有较为显著的促进作用。甲烷化发酵后褐煤的 TS、VS 均变大,表明褐煤甲烷化有利于褐煤的分解,甲烷发酵后褐煤的利用有待进一步研究。

参考文献

[1] 杨霖. 预处理褐煤对微生物产气量影响的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2019.

[2] 屈进州, 陶秀祥, 刘金艳, 等. 褐煤提质技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(11): 121-125.

[3] 张宇杰, 郭红光, 李治刚, 等. 超临界 CO₂ 萃取提高褐煤生物甲烷产气模拟实验[J]. 煤炭学报, 2020, 9: 1-8.

[4] 董利超, 马力通, 王亚雄. 腐植酸前体物质木质素对褐煤生物甲烷化的影响[J]. 化学工程, 2020, 48(1): 69-73.

[5] 赵星程, 王博, 冯旸, 等. 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.

[6] Zhang N, Zheng H, Hu X, et al. Enhanced bio-methane production from ammonium-rich waste using eggshell- and lignite-modified zeolite (ELMZ) as a bio-adsorbent during anaerobic digestion[J]. Process Biochemistry, 2019, 81: 148-155.

[7] Yoon S P, Jeon J Y, Lim H S. Stimulation of biogenic methane generation from lignite through supplying an external substrate[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 162: 39-44.

[8] 赵阳, 李秀芬, 堵国成, 等. 钴及其配合物对产甲烷关键酶的影响[J]. 水资源保护, 2008, 24(2): 82-85.

[9] Cheng Y H, Sang S X, Huang H Z, et al. Variation of coenzyme F₄₂₀ activity and methane yield in landfill simulation of organic waste[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 17(3): 403-408.

[10] Fernandes T V, Vanlier J B, Zeeman G. Humic acid-like and fulvic acid-like inhibition on the hydrolysis of cellulose and tributyrin[J]. BioEnergy Research, 2015, 8(2): 821-831.

[11] Azman S, Khadem A F, Zeeman G, et al. Mitigation of humic acid inhibition in anaerobic digestion of cellulose by addition of various salts[J]. Bioengineering (Basel, Switzerland), 2015, 2(2): 54-65.

[12] 张莹, 冯莉, 宋玲玲, 等. 褐煤中腐植酸的提取及其含氧官能团的分析[J]. 安徽农业科学, 2014, 38(6): 12146-12147, 12153.

[13] Li J, Hao X, Van Loosdrecht M C M, et al. Effect of humic acids on batch anaerobic digestion of excess sludge[J]. Water Res, 2019, 155: 431-443.

[14] Cheng J, Li H, Ding L K, et al. Improving hydrogen and methane co-generation in cascading dark fermentation and anaerobic digestion: The effect of magnetite nanoparticles on microbial electron transfer and syntrophism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125394.

[15] Zhang Z L, Zhang L, Zhou Y L, et al. Pilot-scale operation of enhanced anaerobic digestion of nutrient-deficient municipal sludge by ultrasonic pretreatment and co-digestion of kitchen garbage[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(1/2): 73-78.

[16] Mataalvarez J, Dosta J, Astals S. Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2011, 31(2): 99-111.

[17] Ugo D C. Agricultural waste recycling in horticultural intensive farming systems by on-farm composting and compost-based tea application improves soil quality and plant health: A review under the perspective of a circular economy[J]. Science of the Total Environment, 2020, 738: 139840-139861.

[18] 唐一, 胡纪萃. 辅酶 F₄₂₀ 作为厌氧污泥活性指标的研究[J]. 中国沼气, 1990, (1): 11-15.

[19] 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.

[20] 刘建伟, 夏雪峰, 周晓. 城市生活垃圾和污水处理厂剩余污泥混合发酵的原料配比优化研究[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(7): 1-5.

[21] Li J, Hao X D, Vanloosdrecht M C M, et al. Relieving the inhibition of humic acid on anaerobic digestion of excess sludge by metal ions[J]. Water Research, 2021, 188: 116541-116549.

[22] Zhao S N, Li P, Fang H L, et al. Enhancement methane fermentation of Enteromorphaprolifera waste by Saccharomyces cerevisiae: Batch kinetic investigation, dissolved organic matter characterization, and synergistic mechanism[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(14): 16254-16267.

[23] 李军, 韩冰阳, 张曦彤. 低温下玉米秸秆与牛粪混合厌氧发酵产气特性研究[J]. 环境工程, 2017, 35(10): 125-129.

[24] He H, Zhan D, Chen F, et al. Microbial community succession between coal matrix and culture solution in a simulated methanogenic system with lignite[J]. Fuel, 2020, 264: 1-9.

[25] 董利超, 马力通, 王亚雄. 稀土化合物对褐煤产甲烷接种物驯化的影响[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(1): 112-120.

[26] 王爱宽, 秦勇, 邵培. 煤粒度对褐煤生物气生成的影响特征[J]. 中国煤层气, 2015, 12(3): 3-6. ■