

李 珺,马力通,蒋海明,等. 泥炭的稀硫酸预处理及其工艺优化[J]. 江苏农业科学,2016,44(12):488-490.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.12.144

泥炭的稀硫酸预处理及其工艺优化

李 珺^{1,2}, 马力通^{1,2}, 蒋海明^{1,2}, 李 娜², 张金源², 蔡 禄^{1,2}

(1. 内蒙古自治区生物质能源化利用重点实验室, 内蒙古包头 014010; 2. 内蒙古科技大学数理与生物工程学院, 内蒙古包头 014010)

摘要:探索改进泥炭的生物可降解性途径,为实现泥炭资源的高值转化提供可行预处理方法,采用稀硫酸对泥炭进行预处理,DNS 法测定泥炭处理液中还原糖的含量,对稀硫酸质量分数、处理温度、处理时间、固液比 4 个因素进行单因素试验分析,再通过正交试验对预处理条件进行优化。结果表明,最佳预处理条件:处理温度 90 ℃ 下 0.5% 质量分数稀硫酸处理 80 min,最佳固液比为 1 g:12 mL,在此条件下还原糖含量达到 2.23%。稀硫酸预处理泥炭能够降解 1.17% 纤维素、4.44% 半纤维素和 9.37% 木质素,增加 15.49% 可溶性物质。稀硫酸预处理为泥炭的生化转化提供了可行的预处理方法。

关键词:泥炭;稀硫酸;预处理;工艺优化

中图分类号: TK6;S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)12-0488-03

内蒙古境内蕴藏着相当丰富的煤炭资源,从泥炭到无烟煤均有分布,其中泥炭储量 1.28 亿吨。成炭植物在缺氧条件下经生物降解作用形成泥炭^[1]。泥炭(peat)又称草炭、泥煤,由于水分高、灰分高、发热量低,目前主要作为园艺基质和有机肥低值使用,限制了泥炭资源应有价值的最大限度发挥,仅将泥炭定位为园艺基质和有机肥是一种浪费,应将泥炭定位为一种原料,提高其经济价值^[2]。

泥炭富含有机质,因而高含水的泥炭可直接转化为生物甲烷。张英等研究不同类型有机质的生物产甲烷能力和特征,发现泥炭和藻类、水生草本植物、陆生草本植物相比,生物产甲烷能力最弱^[3],并且不同的有机质在一定时间内的生物转化率相差巨大,其中藻类最高,泥炭最低。Sambhunath 等认为这是由于泥炭有机质的生物可降解性低,或是缺乏某些养分,也可能两种因素都有^[4]。泥炭有机质的生物可降解性低,限制了泥炭的高值转化,但目前并无稀硫酸预处理改善泥炭有机质的生物可降解性的相关报道。为探索改进生物甲烷化等生物转化途径泥炭的可降解性,本研究采用稀硫酸对泥炭进行预处理,考察稀硫酸质量分数、处理温度、处理时间和固液比对预处理结果的影响,并对预处理条件进行正交优化,意在探索有利于泥炭生物降解的最佳预处理方式,为泥炭沼气化利用等高值化利用开辟新的途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

1.1.1 试验材料 泥炭(自然风干),采用内蒙古土默特左

收稿日期:2015-10-28

基金项目:内蒙古科技大学产学研合作培育基金(编号:PY-201507);内蒙古自治区重大基础研究开放课题。

作者简介:李 珺(1979—),女,宁夏石嘴山人,硕士,副教授,从事生物质生物化学转化的研究。E-mail:star1979@126.com。

通信作者:马力通,博士研究生,副教授,从事生物质能源化利用、低质煤转化利用和固体废弃物处理的研究。E-mail:mlh0916@126.com。

旗低位芦苇苔草泥炭为样品,泥炭含有机质 36.78%、腐殖酸 26.12%;所用试剂包括 H₂SO₄、葡萄糖标准液(1 mg/mL)、3,5-二硝基水杨酸(DNS)。

1.1.2 试验设备 QUINTIX124-1CN 电子天平、HH-6 数显恒温水浴锅、754 型可见分光光度计。

1.2 试验方法

1.2.1 葡萄糖标准曲线的制作 葡萄糖标准曲线的制作参考文献[5]。

1.2.2 预处理条件的单因素试验 称取粉碎过筛的泥炭 1 g,放入 100 mL 三角瓶中,按一定固液比加入不同质量分数的硫酸 100 mL,密封后在水浴锅中不同温度下处理一定时间,处理完成后过滤,用热水洗涤残渣多次,将滤液冷却定容至 25 mL,用 DNS 法测定滤液中还原糖的浓度,计算出还原糖含量。每个处理重复 3 次,取平均值。

$$\text{还原糖含量} = \frac{C \times V \times 10^{-3}}{m} \times 100\%。$$

式中:C 为还原糖浓度,mg/mL;V 为滤液体积,mL;m 为底物质量,g。

以还原糖含量为指标,分别以稀硫酸质量分数、处理温度、处理时间、固液比为考察因素进行单因素试验,分析每个因素对试验结果的影响规律,为确定最佳预处理条件提供依据。

1.2.3 预处理条件的正交优化 根据单因素试验的结果,进一步选择稀硫酸质量分数、处理时间、处理温度、固液比 4 个因素和相应的 3 个水平值,采用 L₉(3⁴) 正交表对这些因素进行正交试验对稀硫酸预处理泥炭的条件进行优化。通过极差分析得较优组合,从而确定最佳预处理条件。每处理设 3 个重复,取平均值。

1.2.4 预处理前后泥炭有机质组分测定 泥炭有机质纤维素、半纤维素、木质素、灰分和可溶性物质的测定采用 Van Soest 法^[6],重复 3 次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 葡萄糖标准曲线

葡萄糖标准曲线(图1)是计算处理液中还原糖含量的标准。根据吸光度平均值在标准曲线上分别查出相应的还原糖毫克数,计算处理液中还原糖含量。

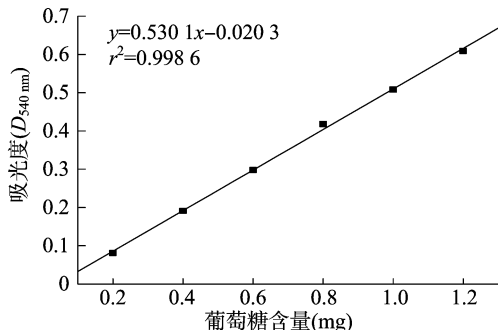


图1 葡萄糖标准曲线

2.2 泥炭预处理单因素试验

以还原糖百分含量为指标,分别以稀硫酸质量分数、处理温度、处理时间和固液比为考察因素进行单因素试验,分析每个因素对试验结果的影响,为确定最佳预处理条件提供依据。

2.2.1 不同稀硫酸质量分数对预处理结果的影响

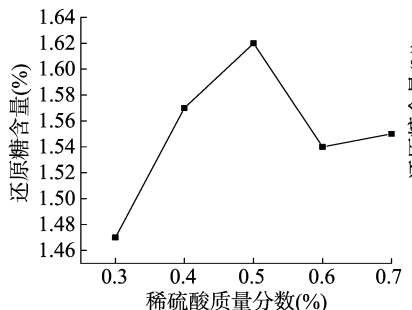


图2 稀硫酸质量分数对预处理结果的影响

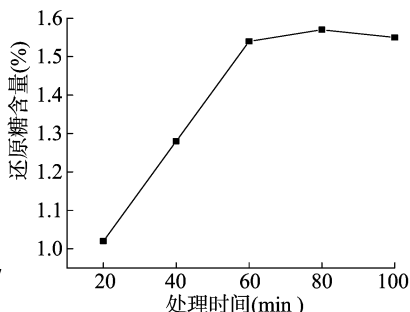


图3 处理时间对预处理结果的影响

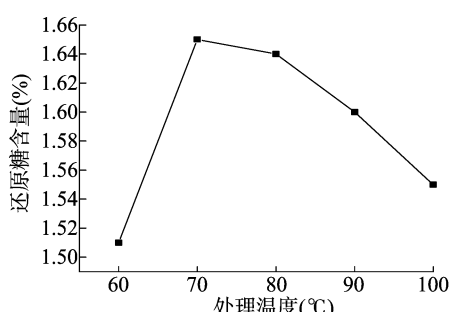


图4 处理温度对预处理结果的影响

2.2.4 不同固液比对预处理结果的影响 在稀硫酸质量分数为0.5%、处理时间80 min、处理温度为70℃的条件下,以固液比为考察因素做单因素试验。由图5可以看出,随着固液比的增加,稀硫酸与泥炭充分接触,反应充分进行,还原糖含量上达到1.49%,但是固液比增大,反应体系中的含水量过高,影响水解反应进行,还原糖产量下降。

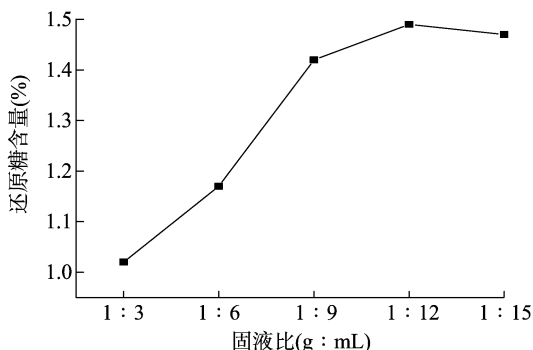


图5 固液比对预处理结果的影响

2.3 预处理条件的优化

根据以上单因素试验结果,每因素选取3个水平,采用 $L_9(3^4)$ 正交表对这些因素进行正交试验,考察各因素之间的相互作用。试验因素和水平见表1,试验结果和分析见表2。

度80℃、处理时间60 min、固液比1:12(g : mL)的条件下,以稀硫酸质量分数为考察因素做单因素试验。由图2可以看出,随着稀硫酸质量分数的增加,还原糖的产量增加,0.5%质量分数的稀硫酸预处理所获得的还原糖量最多达到1.62%,可见在较低的酸浓度下泥炭中半纤维素、纤维素就可以水解。

2.2.2 处理时间对预处理结果的影响 在稀硫酸质量分数为0.5%、处理温度为80℃、固液比为1:12(g : mL)的条件下,以处理时间为考察因素做单因素试验。由图3可以看出,在处理过程的前80 min,随着处理时间的增加,还原糖的含量增加达到最大值1.57%,80 min以后还原糖产量有下降趋势,可能是因为稀硫酸处理时间的延长导致还原糖产生糠醛、乙酸等副反应的发生^[7]。

2.2.3 处理温度对预处理结果的影响 在稀硫酸质量分数为0.5%、处理时间80 min、固液比为1:12(g : mL)的条件下,以处理温度为考察因素做单因素试验。由图4可以看出,处理温度越高,化学反应越充分,处理效果越好,70℃还原糖含量达到最大值1.65%,但是在70℃以后,还原糖含量开始下降,可能是源于随着处理温度的升高,副产物糠醛、乙酸增多^[8],这将对后续泥炭的生化转化带来不利影响。

表1 泥炭预处理工艺正交试验因素水平

| 因素 | 稀硫酸质量分数 (%) | 处理时间 (min) | 处理温度 (°C) | 固液比 (g : mL) |
|----|-------------|------------|-----------|--------------|
| 1 | 0.4 | 60 | 70 | 1 : 9 |
| 2 | 0.5 | 80 | 80 | 1 : 12 |
| 3 | 0.6 | 100 | 90 | 1 : 15 |

表2 泥炭预处理工艺正交试验结果和极差分析

| 序号 | A:稀硫酸质量分数 (%) | B:处理时间 (min) | C:处理温度 (°C) | D:固液比 (g : mL) | 还原糖含量 (%) |
|-------|---------------|--------------|-------------|----------------|-----------|
| 试验1 | 0.4 | 60 | 70 | 1 : 9 | 1.49 |
| 试验2 | 0.4 | 80 | 80 | 1 : 12 | 1.88 |
| 试验3 | 0.4 | 100 | 90 | 1 : 15 | 1.75 |
| 试验4 | 0.5 | 60 | 80 | 1 : 15 | 1.90 |
| 试验5 | 0.5 | 80 | 90 | 1 : 9 | 2.21 |
| 试验6 | 0.5 | 100 | 70 | 1 : 12 | 1.93 |
| 试验7 | 0.6 | 60 | 90 | 1 : 12 | 1.82 |
| 试验8 | 0.6 | 80 | 70 | 1 : 15 | 1.77 |
| 试验9 | 0.6 | 100 | 80 | 1 : 9 | 1.72 |
| k_1 | 1.707 | 1.737 | 1.730 | 1.807 | |
| k_2 | 2.031 | 1.953 | 1.833 | 1.877 | |
| k_3 | 1.770 | 1.800 | 1.927 | 1.807 | |
| R | 0.306 | 0.216 | 0.197 | 0.070 | |

由表 2 可知, $R_A > R_B > R_C > R_D$, 可见稀硫酸质量分数、处理时间、处理温度对泥炭预处理结果影响较大。通过比较 4 因素的均值可知, 最佳预处理条件为 $A_2B_2C_3D_2$, 即稀硫酸质量分数为 0.5%, 处理时间为 80 min, 处理温度为 90 ℃, 最佳固液比为 1 g : 12 mL。

2.4 预处理前后有机质组分含量变化

泥炭的有机质成分主要包括纤维素、半纤维素、木质素和灰分, 根据正交试验结果, 为进一步评价稀硫酸预处理泥炭的效果, 测定预处理前原始泥炭样品和最佳预处理条件下处理的泥炭样品有机质组分的含量变化。预处理前后组分变化见表 3。由表 3 可知, 泥炭预处理后纤维素由 5.90% 下降为 4.73%, 半纤维素由 18.87% 下降为 14.43%, 木质素由 26.00% 下降为 16.63%, 灰分由 10.20% 下降为 9.68%, 但可溶性物质由 39.03% 增加为 54.52%, 还原糖含量与泥炭纤维素、半纤维素、木质素和灰分的含量相关, 泥炭的稀硫酸预处理能够部分降解纤维素、半纤维素和木质素。

| 表 3 预处理前后有机质组分变化 % | | | | | |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| 处理 | 可溶性物质 | 纤维素 | 半纤维素 | 木质素 | 灰分 |
| 预处理前 | 39.03 | 5.90 | 18.87 | 26.00 | 10.20 |
| 预处理后 | 54.52 | 4.73 | 14.43 | 16.63 | 9.68 |

3 结论与讨论

泥炭富含有机质、高含水的特点限制其作为地方性燃料或燃烧发电^[9]以及热解^[10]、气化^[11]、液化^[12]的高值化转化利用。一个有价值的转化途径是泥炭直接厌氧转化为生物甲烷。植物煤化为泥炭、褐煤、烟煤和无烟煤的不同时期都不断有煤层气(瓦斯, 主要含甲烷 CH_4)产生^[13-14], 但植物向煤炭转变过程中的过渡产物——泥炭生物转化为沼气(生物甲烷)的研究却鲜有报道, 泥炭有机质的生物可降解性低是原因之一。基于这一点, 探索改进泥炭的生物可降解性的途径, 通过预处理使之多产沼气(生物甲烷), 似乎是可取的。Sambhunath 等研究泥炭的生物甲烷化, 发现样品用碱(3% NaOH 溶液)或酸(8% HCl 溶液)在 270 ℉ 和 28 磅/平方英寸(表压)下处理 70 min, 能增进厌氧消化能力^[4]。泥炭预处理都是在反应釜中 270 ℉(即 132 ℃)和 28 磅/平方英寸(表压)(即 0.193 06 MPa)的高温高压条件下进行。本研究结果表明, 稀硫酸预处理是泥炭生化转化可行的预处理方法, 与 Sambhunath 等的研究相比, 本研究无需反应釜, 预处理过程得到极大简化, 大大降低了设备和能耗要求, 在生产上更易推广应用。伊万诺夫等研究苔藓高位泥炭水溶性多糖的机械化学转化, 在 3% NaOH 存在下, 用星形粉碎机处理高位苔藓泥炭, 多糖产率为 1.6%^[15], 其中多糖的组成为葡萄糖、半乳糖、木糖、阿拉伯糖和果糖。其还原糖得率比本研究的低, 可能源于机械化学处理的差异, 或者草本泥炭和苔藓泥炭成炭植物理化性质的差异, 有待于进一步研究。本研究原料是草本泥炭, 与藓类泥炭相比, 成炭植物不同造成泥炭理化性质复杂多样, 单独使用 0.5% 稀硫酸预处理草本泥炭, 能够部分降解纤维素、半纤维素和木质素, 但其降解幅度没有达到预期, 有待进一步研究泥炭另一主要组分腐殖酸的存在对稀硫酸降解泥炭纤维素、半纤维素和木质素的影响。本试验为泥炭的生化转化为沼气提供了参考, 泥炭机械粉碎耦合酸碱处理的组合

预处理方法和腐殖酸对预处理效果的影响有待进一步研究。

本研究是在常压下进行系统的稀硫酸预处理泥炭的单因素试验和正交试验, 研究结果表明, 在 0.5% 稀硫酸质量分数处理 80 min, 处理温度为 90 ℃, 最佳固液比为 1 g : 12 mL 时, 在此条件下, 还原糖含量达到 2.23%。稀硫酸预处理泥炭能够降解 1.17% 纤维素、4.44% 半纤维素和 9.37% 木质素, 增加可溶性物质 15.49%。稀硫酸预处理为泥炭作为原料转化为沼气提供了可行的预处理方法。

参考文献:

[1] Hayes D J M, Hayes M H B, Leahy J J. Analysis of the lignocellulosic components of peat samples with development of near infrared spectroscopy models for rapid quantitative predictions[J]. Fuel, 2015, 150:261-268.

[2] Jae K K, Hyun D L, Hyoung S K, et al. Combustion possibility of low rank Russian peat as a blended fuel of pulverized coal fired power plant[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4):1752-1760.

[3] 张英, 王晓波, 李 谨, 等. 不同类型有机质生物产甲烷模拟实验研究[J]. 石油实验地质, 2009, 31(6):633-636.

[4] Sambhunath G, Donald L K. Biomethanation of Minnesota reed sedge peat[J]. Resource Recovery and Conservation, 1979, 4(2):115-139.

[5] 刘庆玉, 孟凡磊, 张 敏. 稀酸预处理玉米秸秆条件优化的试验研究[J]. 可再生能源, 2009, 27(3):40-42.

[6] Van Soest P J. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. II. A rapid method for the determination of fiber and lignin[J]. J Assoc Offic Agric Chem, 1963, 46:829-835.

[7] 王 华, 许红霞, 周大云, 等. 不同预处理棉花秸秆结构及性质的比较[J]. 中国棉花, 2012, 39(10):30-32.

[8] Yang Z G, Kang H Y, Guo Y F, et al. Dilute - acid conversion of cotton straw to sugars and levulinic acid via 2 - stage hydrolysis[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 46:205-209.

[9] Aidan T, Morgan B, Ronan D, et al. Burning peat in Ireland: an electricity market dispatch perspective[J]. Energy Policy, 2009, 37(8):3035-3042.

[10] Henrik T, Lauri K, Risto R. Fast pyrolysis of coal, peat, and torrefied wood: Mass loss study with a drop - tube reactor, particle geometry analysis, and kinetics modeling[J]. Fuel, 2013, 111:148-156.

[11] Xu C B, Jaclyn D. Upgrading peat to gas and liquid fuels in supercritical water with catalysts[J]. Fuel, 2012, 102:16-25.

[12] Li H N, Hurley S, Xu C B. Liquefactions of peat in supercritical water with a novel iron catalyst[J]. Fuel, 2011, 90:412-420.

[13] Opara A, Adams D J, Free M L, et al. Microbial production of methane and carbon dioxide from lignite, bituminous coal, and coal waste materials[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 96:1-8.

[14] Jones E J P, Voytek M A, Corum M D. Stimulation of methane generation from nonproductive coal by addition of nutrients or a microbial consortium[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2010, 76(21):7013-7022.

[15] 伊万诺夫 A A, 成绍鑫. 高位泥炭水溶性多糖的机械化学转化[J]. 腐植酸, 2009(1):37-40.