

## 基于组分分析的农业废弃物类生物质热裂解机理研究

程懿斐, 王琦

(中国计量大学, 计量测试工程学院, 浙江杭州310018)

**【摘要】**目的：研究农业废弃物类生物质原料特性对热裂解行为的影响，探讨热裂解机理。方法：利用热重-红外联用技术（TG-FTIR）对四种农业废弃秸秆生物质及其混合配比秸秆进行热裂解实验。结果：热重实验结果表明，油菜秆、玉米秆、毛豆秆分别与棉秆混合后最大失重速率降低，油菜秆的加入使焦炭产率增加。红外光谱表明，半纤维素、木质素含量的升高均抑制了左旋葡聚糖的生成；纤维素对2-糖醛、酚类物质生成有较好的选择性，木质素和半纤维素分别对2-糖醛和酚类物质的生成有抑制作用。结论：农业废弃生物质热解行为及典型热解产物析出受原料特性和组分含量变化的共同影响，对生物质快速热裂解从源头的原料筛选以及特定产物的调控提供了实际理论指导。

我国是世界上的农业大国，每年产生大量的农业废弃物，2015年我国主要农作物秸秆可收集资源量为9.0亿吨折合约4.5亿吨标准煤<sup>[1]</sup>

，

大部

分被焚烧

处理造成严重的资

源浪费和环境污染。生物质快速热解

是生物质热化学转化中最具应用前景的技术<sup>[2]</sup>

。对比于其他种类生物质，农业废弃物拥有较高的生物

油产率<sup>[3]</sup>

，从生物油中提取的糖类、醛

类、酚类等产物，被广泛应用于化工、医药、食品等领域<sup>[4]</sup>

，深入研发生物质热解机理，掌握热解产物析出规律，从而实现高附加值化学品的定向转化，为农业废弃物资源的规

模化及高值化利用提供理论基础。

生物质由纤维素、半纤维素、

木质素三大主要组分以及少量抽提物 and 无机灰分组成<sup>[5]</sup>

。三大组分的含量及其存在形态是影响生物质热解特性最重要的因素。对热解机理的研究主要从两个方向展开：一是对生物质热解过程中的失重特性研究；二是基于产物生成的热裂解机理研究。大量研究发现，生物质热解并不是简单的三组分加权叠加，三组分之间的相互影响、组分间天然连接结构、不溶酸灰分及抽提物都会对热解过程产生影响。

WANG等<sup>[6]</sup>

研究了生物质三大组分在热裂解过程中的交叉耦合作用机制，指出三大组分的热裂解并非独立进行，而是存在重要的相互作用。

HOSOYA<sup>[7]</sup>

研究发

现热解过程中

纤维素促进了木质素向酚类

物质转化，木质素抑制了纤维素热解大分子产物的生成

。刘倩<sup>[8]</sup>基于单纯形格子法利用热重-红外联用技术（Thermogravimetric-infrared combination technology, TG-FTIR）

对三大组分模化物配比研究发现，采用组分分离预测生物质热解产物含量时，需考虑组分之间的协同作用。三大组分模化物与天然结构存在差异，配比生物质由于天然连接结构的破坏，组分之间的相互作用被显著削弱，对热裂解产物组成产生影响。NOWAKOWSKI<sup>[9]</sup>

发现钾离子的添加增加了三大组分热解焦炭产量。同时抽提物的存在强烈地催化了交联反应。

综上所述，目前对三大组分相互影响集中于对配比生物质的研究，而生物质组分含量及其相互作用、组分间的交联结构、灰分、抽提物对热裂解行为的影响不可忽略，本文基于组分分析利用热重-红外光谱（TG-FTIR）研究了四种农业废弃秸秆生物质及其混合配比秸秆的原料特性与热解行为、产物组成及其相对产率之间的影响关系，探讨了热解产物的生成机理。对生物质快速热裂解从源头的原料筛选以及通过原料配比选择性调控特定产物具备实际指导意义。

## 1材料与方法

实验选用油菜秆、玉米秆、毛豆秆、棉秆等四种南方主要农业废弃秸秆作为生物质原料。经自然晾晒风干后，粉碎筛分，混合秸秆按照质量比1:1混合均匀，实验采用原料过80目筛（0.18mm），为减少水分对热解实验的影响，在真空干燥箱中于105℃保温8h，冷却后存放于密封器皿中待用。

采用元素分析仪（VarioEL，德国Elementary公司）对秸秆原料的元素含量进行测定，氧元素含量由差减法获得；工业分析参照GB/T28731-2012《固体生物质燃料工业分析方法》进行测定。每个指标测量三次，取平均值，工业分析、元素分析测试结果见表1。组分分析使用意大利生产的VelpScientificaFIWE3型纤维素测定仪，工作原理为范氏组分分析法，结果如表2。

表 1 不同秸秆样品的工业分析、元素分析

Table 1 Industrial and elemental analysis of different straw samples

wt/%

秸秆	工业分析				元素分析				
	$M_{ar}$	$A_{ar}$	$V_{ar}$	$F_{car}$	C	H	N	S	O*
油菜秆	9.97	6.47	69.52	14.04	42.07	5.41	0.62	0.37	35.46
玉米秆	9.60	3.52	71.53	15.35	45.21	5.22	0.64	0.44	35.81
毛豆秆	7.92	2.87	75.80	13.41	44.46	5.25	1.47	0.14	38.03
棉秆	11.60	6.25	65.80	16.35	43.30	5.32	0.78	0.23	32.75

表 2 不同秸秆样品的组分分析

Table 2 Component analysis of different straw samples

秸秆	组分分析/wt%				
	纤维素	半纤维素	木质素	不溶酸	灰分 抽提物
油菜秆	53.59	18.82	13.98	5.11	8.50
玉米秆	44.84	30.33	12.04	4.58	8.21
毛豆秆	45.99	21.74	20.30	4.70	7.27
棉秆	45.67	19.39	16.26	5.91	12.76

由表2组分分析结果可知，四种秸秆的三大组分总含量大于85%，油菜秆、玉米秆、毛豆秆分别拥有相对较高的纤维素、半纤维素、木质素含量，棉秆的三组分含量较为平均。

## 2实验测量

实验采用热重分析仪（STA449F5，Netzsch，Germany）对秸秆原料进行热裂解实验。以10℃/min的升温速率将样品（10mg）从室温升至800℃。使用流速为60mL/min的高纯氮气（99.99%）作为载气以保证热解反应所需的惰性气体氛围并实现热解挥发分的吹扫。热裂解过程中析出的挥发分通过特氟龙管与热重分析仪配套的FTIR（vertex70，Bruker，Germany）进行在线分析。光谱扫描范围为4000~400cm<sup>-1</sup>，扫描速率为32min<sup>-1</sup>，分辨率为4cm<sup>-1</sup>。

## 3实验结果及分析

### 3.1热裂解行为研究

四种秸秆及其混合秸秆在10 /min的升温速率下的热失重 (TG)、微商热重 (DTG) 曲线如图1、图2。由DTG曲线可知, 四种秸秆原料由于组分相对含量的不同在热分解失重的表现上呈现出一定的差异, 半纤维素由于较低的聚合度在较低的温度下降解 (220~315 ), 对应于DTG曲线中的肩峰, 纤维素的热解温度区间主要集中在315~400 , 对应于DTG曲线中的主失重峰, 在三种组分中, 木质素结构的复杂性导致其最难分解, 其热解发生在一个较宽的温度范围 (从室温到900 )<sup>[10]</sup>

。从组分分析结果来看, 油菜秆、玉米秆、毛豆秆与棉秆混合热解较其单独热解而言, 最大的差异为纤维素、半纤维素、木质素含量的变化。同时, 三大组分之间的交叉耦合、组分间天然连接结构、不溶酸灰分及抽提物对秸秆热裂解行为为有一定的影响。

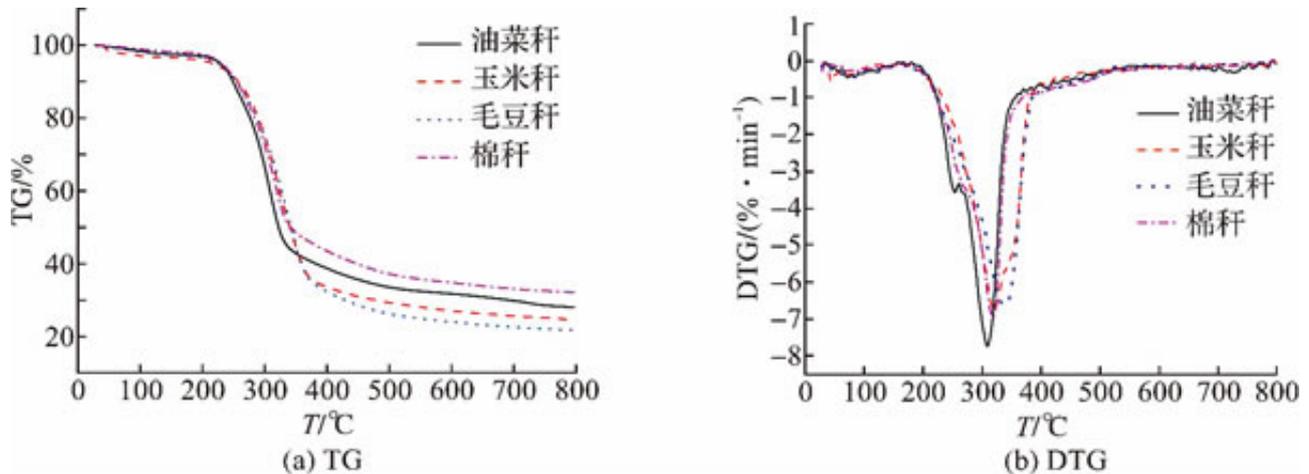


图 1 四种秸秆 TG、DTG 曲线

Figure 1 TG and DTG curves of four straw

油菜秆、玉米秆、毛豆秆与棉秆混合后, 最大失重速率较单独热解有不同程度的降低, 油菜秆的加入影响最为明显 (油菜秆、棉秆单独热解的最大失重速率分别为7.73%/min、6.96%/min, 混合热解后降到6.60%/min), 这主要是由于油菜秆和棉秆拥有较高的灰分含量, 灰分中大量的无机元素, 尤其是钾元素在热解过程中起到强烈的催化作用, 提高了生成焦炭的竞争反应速率, 得到更多的焦炭<sup>[11]</sup>

(油菜秆、棉秆单独热解的焦炭产量分别为28.16%、32.23%, 混合热解后升高到34.14%), 而高灰分含量也阻碍了热解传热传质过程, 使热解反应不完全, 最大失重速率明显降低。而据研究发现<sup>[7]</sup>

, 纤维素含量增加抑制了高温下纤维素与木质素相互作用产生的大量气态产物的炭化, 说明油菜秆棉秆混合后灰分对热解最大失重速率的抑制作用强于组分之间的相互影响。玉米秆和棉秆单独热解时最大失重速率分别为6.77%/min, 6.96%/min, 混合后略有降低 (6.75%/min), 这是由于玉米秸秆中含有较高的半纤维素, 低温分解生成熔融状态的物质覆盖于纤维素的表面, 混合秸秆中棉秆纤维素热裂解挥发分析出受到抑制, 同时半纤维素热解产物与纤维素相似, 增加了纤维素挥发产物的浓度, 从而降低了纤维素的失重速率<sup>[12]</sup>

。毛豆秆棉秆混合最大失重速率也有一定程度降低 (毛豆秆热解的最大失重速率为6.65%/min, 与棉秆混合后降为6.12%/min), 这与木质素的低温熔融性抑制混合物纤维素的热解有关。

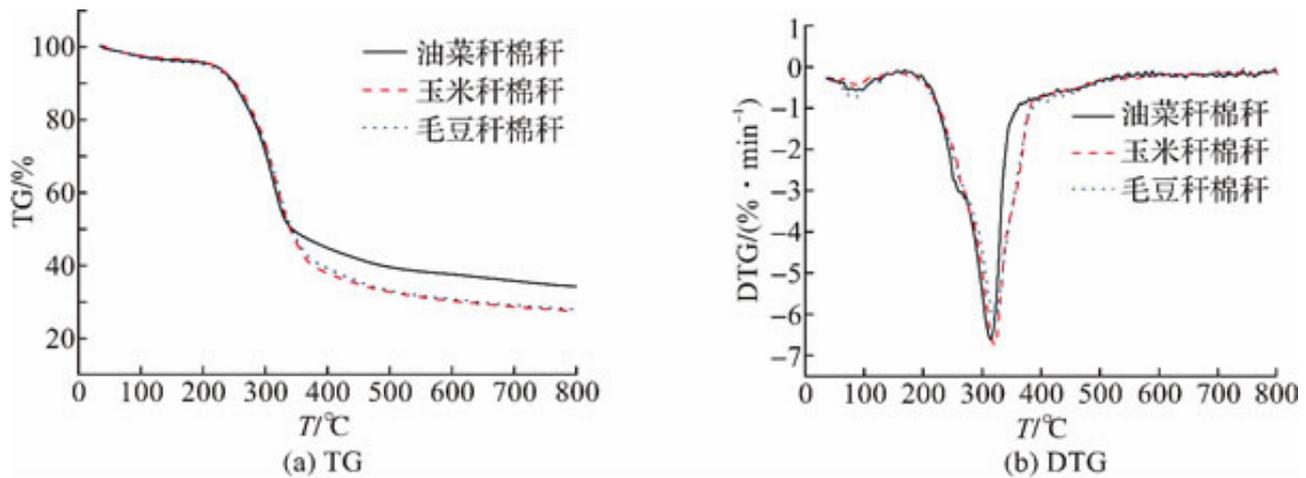


图2 混合秸秆 TG、DTG 曲线

Figure 2 TG and DTG curves of mixed straw

从初始分解温度来看,混合秸秆中半纤维素含量增加使初始热解温度有比较明显的前移,对应于玉米秆棉秆混合后热解在较低的温度下发生(玉米秆与棉秆单独热解初始热解温度分别为203.7, 210.3, 混合后提前到197.3)。温度低于315 时,热失重主要归因于半纤维素热解,油菜秆棉秆混合初始分解温度与两种秸秆单独热解初始温度相似,表明纤维素含量的升高对半纤维素热解影响较弱。当木质素含量增加时,半纤维素与木质素之间的相互作用能提升半纤维素的热解速率<sup>[13]</sup>,对应于混合热解DTG曲线中半纤维素失重峰增大。

### 3.2热裂解产物析出分布

图3为混合秸秆在最大失重率处的热解红外光谱图。由图可知混合秸秆热裂解红外光谱呈现一致性。由图3可知,主要的小分子挥发性气体产物为H<sub>2</sub>O (3900~3500cm<sup>-1</sup>, 1600~1300cm<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub> (2360~2310cm<sup>-1</sup>) 和CO (2180~2100cm<sup>-1</sup>)。

#### 本文主

要研究农业废弃物

类生物质热解调控特定液体产物,注

重于大分子热解产物的生成。3100~2800cm<sup>-1</sup>

相对较宽的特征吸收峰为C—H伸缩

振动,对应于碳氢化合物、甲醛等物质的生成<sup>[14]</sup>。3100~2900cm<sup>-1</sup>

处的特征

峰对应碳氢化合物

,尤其是甲烷,主要来源于木质素热

解,纤维素热解对醛类物质(2860~2770cm<sup>-1</sup>

)的贡献最大,2-糖醛(2850~2786cm<sup>-1</sup>, 1435~965cm<sup>-1</sup>)是半纤维素热解的典型产物<sup>[8]</sup>

。图中还可观察到纤维素热解特征产物左旋葡聚糖

在1218~1143cm<sup>-1</sup>处的特征峰。1890~1600cm<sup>-1</sup>

的吸

收峰主要

是羰基(C=O)伸

缩振动产生,对应于各种含氧有机化

合物如甲酸、醛和酮的生成。1330~1100cm<sup>-1</sup>

的吸收峰主要是苯酚和

芳香族化合物,或芳醚或酯的C—O—C伸缩振

动产生的。1300~1200cm<sup>-1</sup>的特征峰对应酚类物质的生成,主要由木质素热解产生。

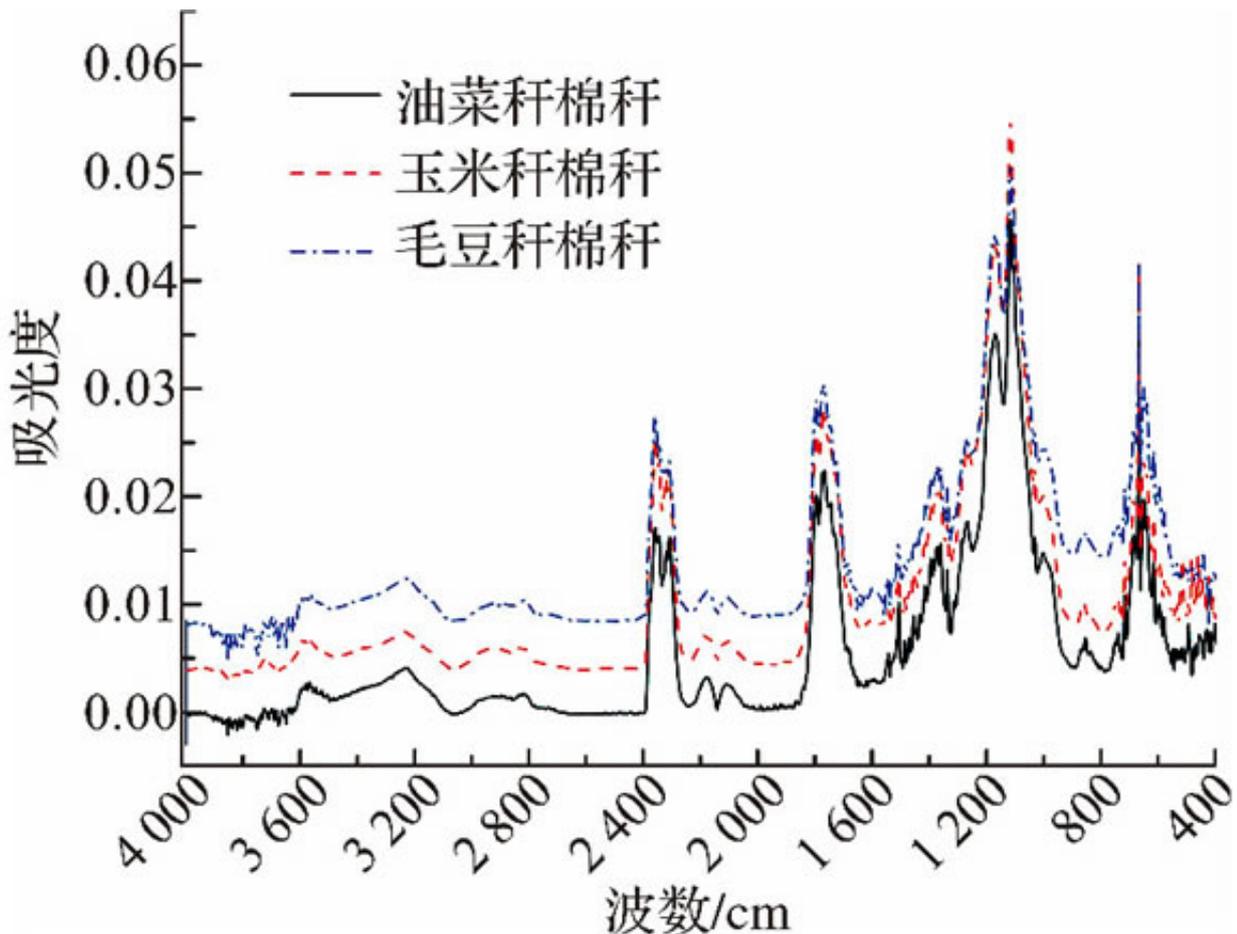


图 3 混合秸秆最大失重率处的热解红外光谱图

Figure 3 Infrared spectra at the maximum weight loss of mixed straw

### 3.3 典型热解产物析出行为分析

为研究秸秆原料特性对挥发性产物生成的影响，选取三大组分典型热解产物作为代表，分析其在混合秸秆热裂解过程中的生成和产量。根据四种秸秆热解产物的红外析出曲线以及混合物中各秸秆的质量比进行加权叠加计算，得出混合秸秆典型热解产物的析出曲线计算值，并与试验结果相对比，结果如图4~6。其中左旋葡聚糖、2-糖醛、酚类对应的信号峰分别为 $1173\text{cm}^{-1}$ 、 $2817\text{cm}^{-1}$ 、 $1271\text{cm}^{-1}$ 。根据Lambert-Beer定律，红外光谱特定波数的吸收峰和气体浓度呈线性关系[15]，在相同给料量的前提下，可以采用吸光率高度定性表征产物量的变化。结果显示，实验曲线与计算曲线未完全吻合，说明两种秸秆混合热解存在相互影响，这与前面的动力学研究一致。

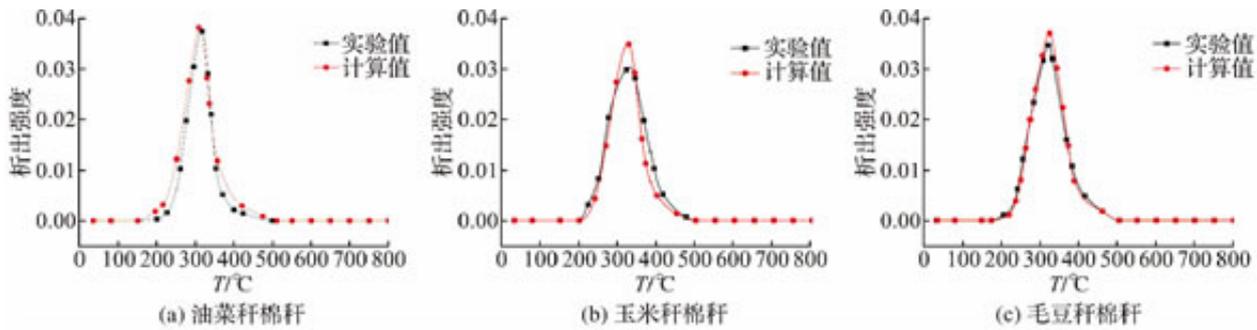


图 4 混合秸秆热解左旋葡聚糖实验和叠加计算析出谱图

Figure 4 Experimental and computational infrared spectra of levoglucosan from mixed straw

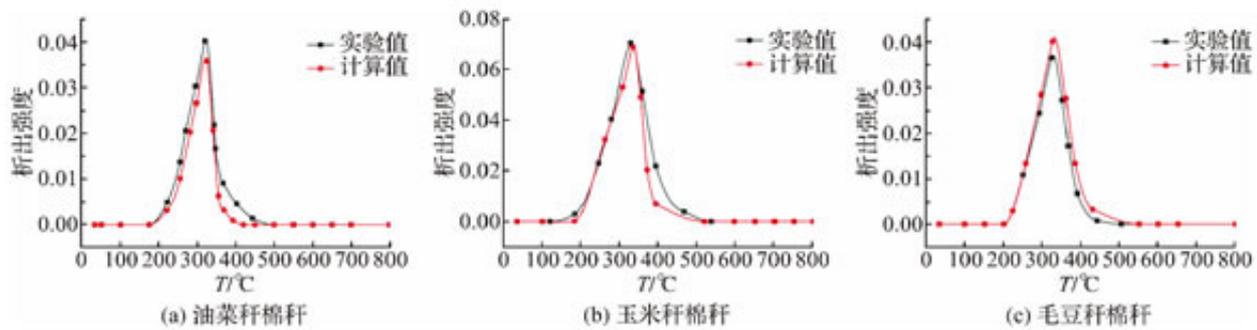


图 5 混合秸秆热解 2-糠醛实验和叠加计算析出谱图

Figure 5 Experimental and computational infrared spectra of 2-furfural from mixed straw

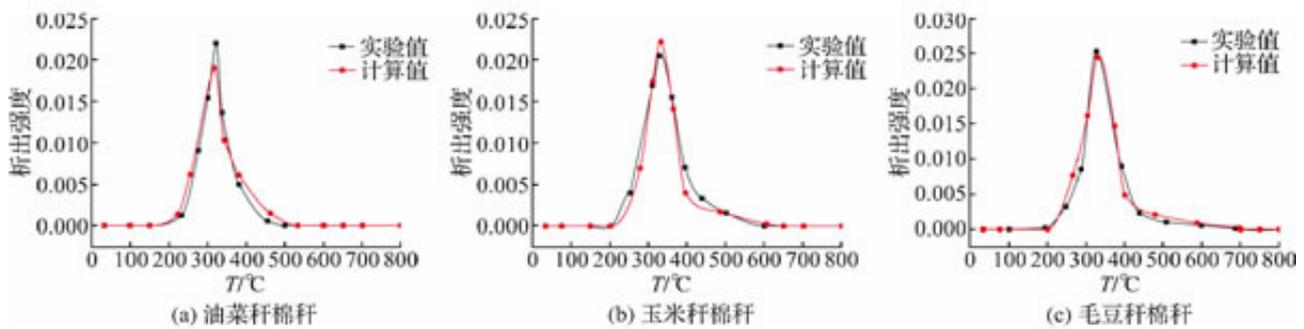


图 6 混合秸秆热解酚类实验和叠加计算析出谱图

Figure 6 Experimental and computational infrared spectra of phenols products from mixed straw

左旋葡聚糖是纤维素热裂解的特征产物,也是生成其他挥发性化合物的重要中间体,左旋葡聚糖的析出产量与纤维素含量相关。玉米秆棉秆的混合实验产量明显低于计算值,而油菜秆棉秆、毛豆秆棉秆略低于计算值。可以推断出半纤维素强烈抑制了左旋葡聚糖的生成,随着混合秸秆中半纤维素含量的增加,左旋葡聚糖的产量大大降低,这是由于半纤维素的低温熔融性抑制了

纤维素热解产物的挥发析出,促进了二次裂解反应的进行<sup>[16]</sup>

。木质素和纤维素的相互作用在一定程度上也抑制了左旋葡聚糖的生成,木质素热解挥发分中小分子侧链基团夺取左旋葡聚糖中H自由基,促进了左旋葡聚糖裂解生成小分子气体<sup>[17]</sup>

。从结果分析,对比于半纤

维素的抑制行为,木素质对左旋葡聚糖的影响较弱,这

与刘倩<sup>[8]</sup>研究结果一致。油菜秆棉秆中的高灰分含量也抑制了左旋葡聚糖的生成。

糖醛是半纤维素热解的典型产物,油菜秆棉秆混合热解2-糖醛产量要高于计算值,毛豆秆棉秆则呈相反状态,可以推断出,纤维素对2-糖醛生成有促进作用,木质素显著抑制了2-糖醛的生成。朱玲莉<sup>[18]</sup>在研究三组分热解过程中的相互作用时也得出相同的结论。

酚类是木质素热解的主要产物，与愈创木基型和紫丁香基型结构有关，主要包括愈创木基酚类和紫丁香基酚类。油菜秆棉秆

的混合热解产量要

高于计算值，说明纤维素促进了木质

素结构中高分子聚合物芳构化形成酚类物质<sup>[19]</sup>

。半纤维含量增加使混合秸秆酚类产量减少，刘倩<sup>[8]</sup>

在研究不同组分配比热裂解主要产物相对产率时发现，当纤维素含量相同时，随着半纤维素含量的增加，酚类物质相对产率有所下降，说明玉米秆高半纤维素含量对混合秸秆酚类物质生成有一定的抑制作用。毛豆秆的三大组分含量均高于棉秆，混合热解酚类产量略高于计算值，可以推断出纤维素对酚类产物的促进作用强于半纤维素的抑制作用，当纤维素含量高于半纤维素时，总体导致酚类产率增加。同时抽提物的增加也促进了木质素分解形成酚类物质反应的进行<sup>[20]</sup>。

#### 4结语

本文基于组分分析利用热重-红外联用技术对四种农业废弃秸秆及其混合配比原料进行了热裂解实验，结果表明原料特性及组分含量变化对热裂解行为和典型产物产量存在一定影响。结论如下：

1) 四种秸秆原料特性对混合秸秆的热裂解行为产生影响。油菜秆、玉米秆、毛豆秆与棉秆混合后，最大失重速率降低，油菜秆的加入影响最为明显，焦炭产率增加。

2) 混合秸秆热裂解红外光谱呈现一致性，

主要的小分子气体产物为 $H_2O$ 、 $CO_2$

、 $CO$ ，秸秆热解生物油的主要成分包括烷烃、醛类、酸类、酮类、酚类物质。左旋葡聚糖、糖醛、酚类物质分别是纤维素、半纤维素、木质素的典型热解产物。

3) 生物质主要组分的热裂解行为是影响生物质热解产物产量的最主要因素，可以通过原料配比选择性调控特定产物的产量，以实现特定产物的最大化生产利用。混合秸秆中半纤维素、木质素含量的升高均抑制了左旋葡聚糖的生成；纤维素对2-糖醛生成有较好的选择性，木质素呈抑制作用；纤维素含量升高促进酚类物质的生成，半纤维素则有一定的抑制作用。

## 【参 考 文 献】

- [1] 农业部新闻办公室. 我国 2015 年主要农作物秸秆综合利用  
率超过 80%[EB/OL]. (2019-01-17)[2016-05-26]. [http://  
www.xinnong.net/news/20160526/1306813.html](http://www.xinnong.net/news/20160526/1306813.html).
- [2] BRIDGWATER A V, MEIER D, RADLEIN D. An over-  
view of fast pyrolysis of biomass[J]. **Organic Geochemistry**,  
1999,30(12):1479-1493.
- [3] 王琦. 生物质快速热裂解制取生物油及其后续应用研究  
[D]. 杭州:浙江大学,2008:65-68.  
WANG Q. **Research on Production and Utilization of Biooil  
from Biomass Fast Pyrolysis**[D]. Hangzhou: Zhejiang Uni-  
versity,2008:65-68.
- [4] 刘姗,杨雪银,任学勇,等. 生物质热解油基绿色化学品与化  
工产品研究进展[J]. **化工新型材料**,2017,45(11):17-20.  
LIU S, YANG X Y, REN X Y, et al. Research progress of  
biomass pyrolysis oil based green chemicals and products  
[J]. **New Chemical Materials**,2017,45(11):17-20.
- [5] 王树荣,骆仲决. 生物质组分热裂解[M]. 北京:科学出版  
社,2013:1-27.
- [6] WANG S R, GUO X J, WANG K G, et al. Influence of  
the interaction of components on the pyrolysis behavior of  
biomass[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,  
2011,91(1):183-189.
- [7] HOSOYA T, KAWAMOTO H, SAKA S. Cellulose-hemi-  
cellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis  
at gasification temperature[J]. **Journal of Analytical and Ap-  
plied Pyrolysis**,2007,80(1):118-125.
- [8] 刘倩. 基于组分的生物质热裂解机理研究[D]. 杭州:浙江大

学,2009:110-112.

LIU Q. **Biomass Pyrolysis Mechanism Based on the Multi-components**[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2009:110-112.

- [9] NOWAKOWSKI D J, JONES J M, BRYDSON R, et al. Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice[J]. **Fuel**,2007,86(15):2389-2402.
- [10] YANG H. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. **Fuel**,2007,86(12):1781-1788.
- [11] COATS P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. **Nature**,1964,201(4914):68-69.
- [12] WORASUWANNARAK N, SONOBE T, TANTHAPANICHAKOON W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2007,78(2):265-271.
- [13] 宋飞跃. 基于组分的生物质混合热解实验研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学,2017:33-34.
- SONG F Y. **Experimental Study of Biomass Mixture Pyrolysis Based on Components**[D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2017:33-34.
- [14] LI S, LYONS-HART J, BANYASZ J, et al. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: An experimental study of cellulose pyrolysis[J]. **Fuel**,2001,80(12):1809-1817.
- [15] LIU Q, WANG S R, ZHENG Y, et al. Mechanism study

- of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2008, 82(1): 170-177.
- [16] LIU Q, WANG S R, WANG K G, et al. Pyrolysis of wood species based on the compositional analysis[J]. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 2009, 26(2): 548-553.
- [17] HOSOYA T, KAWAMOTO H, SAKA S. Solid/liquid- and vapor-phase interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2009, 85(1-2): 237-246.
- [18] 朱玲莉, 仲兆平, 王佳, 等. 基于 PY-GC/MS 的生物质组分间相互作用的热解实验[J]. **化工进展**, 2016, 35(12): 3879-3884.
- ZHU L L, ZHONG Z P, WANG J, et al. The interactions among the pyrolysis of biomass components based on the PY-GC/MS[J]. **Chemical Industry and Engineering Progress**, 2016, 35(12): 3879-3884.
- [19] GUO X J, WANG S R, WANG Q, et al. Properties of biooil from fast pyrolysis of rice husk[J]. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2011, 19(1): 116-121.
- [20] ERIKA M, JAKAB E, GÁBOR V. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2007, 79(1-2): 61-70.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/151188.html>