doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2022.05.038

动物骨热解过程中产物特性变化规律研究

王梦妍　刘　烨　姚玉梅　张新雁　韩鲁佳　刘　贤
(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 热解法是屠宰废弃骨合理处理与利用的有效手段,且动物骨原料差异对其热解特性与产物特性具有显著影响。以牛、猪骨为研究对象,基于热重、红外光谱和质谱(TG-FTIR-MS)及扫描电镜-能谱(SEM-EDX)等方法,研究了动物骨的热解过程及产物变化规律。结果表明:主要热解阶段为 350~600℃,产生了 CO_2、NH_3 等无机气体和 CH_4 等有机气体。炭化阶段后 CO 释放,在骨炭中生成了金属羰基。热解温度升高,骨炭的碱性及灰分含量提高,900℃时灰分质量分数超过 90%。由于猪骨含有较多的脂肪,脂肪酸裂解生成大量短链烃。而牛骨灰分更多,炭产率可达 60%。500℃牛骨炭比表面积为 172 m^2/g,孔隙特征更利于物理吸附作用。

关键词: 骨炭; 炭化; 热解温度; 红外光谱
中图分类号: TK6; TQ424　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2022)05-0357-09　　**OSID**:

Product Characteristics Changes during Animal Bone Pyrolysis

WANG Mengyan　LIU Ye　YAO Yumei　ZHANG Xinyan　HAN Lujia　LIU Xian
(*College of Engineering*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100083, *China*)

Abstract: Pyrolysis is an effective method to treat waste bones from livestock slaughter and a large amount of chars, which can be effectively used as adsorbents and other materials, are produced in the pyrolysis process. Based on the thermogravimetry, Fourier transform infrared spectroscopy and mass spectrometry (TG-FTIR-MS) as well as scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), the pyrolysis process and product information of bovine bones and porcine bones were systematically studied. The release characteristics of gaseous products had a relationship with the characteristics of thermogravimetry. More organic gases were produced in porcine bones during pyrolysis because of the high fat contents, including CH_4, C_2H_4, and C_2H_6. CO_2 and NH_3 were released in the main pyrolysis stage (350~600℃). The aromaticity of bone char formed and was at a relatively high level at 500℃ and bone chars had a strong stability. During the carbonization stage, a small amount of CO was gradually released, and substances containing metal carbonyls were formed in the char. C was lost in the form of gas, while Ca and P accumulated during pyrolysis and remaind in inorganic components such as hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Further, bovine bone char and porcine bone char were prepared at different pyrolysis temperatures (500~900℃), and the yields of them were maintained at 60% and 50%, respectively. The yield of low-temperature chars was higher. For the two types of bone char, the pyrolysis temperature and the types of raw materials had certain effects on their physical and chemical properties. The alkalinity and ash content of the bone char were increased with the increase of the pyrolysis temperature. The ash content of bone chars exceeded 90% at 900℃, and the pH value of the bovine bone char was significantly higher than that of porcine bone char. As the pyrolysis temperaturewas increased, the pore volume of bone char was decreased and the pore diameter was increased. The BET specific surface area of bovine bone char prepared at 500℃ was 172 m^2/g, and its pore structure was more conducive to physical adsorption. The research results can provide theoretical basis and data support for the pyrolysis treatment of livestock bone and the production and application of bone char.

Key words: bone char; carbonization; pyrolysis temperature; infrared spectroscopy

收稿日期: 2021-06-23　修回日期: 2021-07-19
基金项目: 财政部和农业农村部:国家现代农业产业技术体系项目(CARS36)
作者简介: 王梦妍(1994—),女,博士生,主要从事生物质资源与利用研究,E-mail: wangmy@cau.edu.cn
通信作者: 刘贤(1979—),女,副教授,博士生导师,主要从事生物质资源与利用研究,E-mail: lx@cau.edu.cn

0 引言

2020 年,我国肉类产量达 7 748.38 万 t。以猪、牛为代表的牲畜饲养量与肉产量均常年处于较高水平。牲畜骨作为屠宰行业的副产物,质量占动物胴体的 20% ~35%[1-2]。但长期以来,牲畜骨的价格低廉且不易储存,其低值化使用和随意处理的现象造成了资源浪费和环境污染。在日常养殖过程中,畜禽的死亡率达 3% ~10%,其中多因病害而亡[3]。特别当疯牛病、非洲猪瘟等疫情爆发时,大量有毒有害的牲畜尸体如果未得到有效处理,将严重威胁公共卫生安全。

采用热化学转化技术在高温下处理废弃物,处理时间短,能够有效杀菌。其中,热解法可在高温缺氧条件下将原料分解为炭、热解液和气体三相产物[4],且缺氧环境可有效减少二噁英等有毒物质的产生。与传统燃料煤及木质纤维素类生物质不同,动物骨主要由蛋白质、脂肪和灰分组成。热解法制备的骨炭产品性质稳定,无需再为防变质而冷藏。不同种类动物骨的组成也具有一定差异[5],这进一步增加了其热解的复杂性。目前,有关动物骨热解特性的相关研究较少,部分研究是以肉骨粉为原料整体分析其热化学转化过程[6-7]。针对不同种类动物骨更全面地了解和掌握其热解反应过程,对于屠宰废弃骨的处理及热解工艺的设计具有现实意义。

由于原料中大量无机物的存在,动物骨的热解反应属于以固体为主要产物的热解炭化,气体产物中的可燃气体可返回为反应供热,液体产物焦油的产量则相对较少(<5%)[8-9]。目前对于动物骨热解的研究多集中于骨炭作为吸附剂[10-11]、土壤改良剂[12-13]等材料的应用效果评价,且骨炭的性能在热解过程中随温度升高而发生变化[14-15]。本文基于现有研究成果,以牛骨和猪骨为代表性样本,对动物骨的热解过程进行系统表征及对比分析,探究气体产物的释放规律与骨炭理化特性的变化规律,以期为牲畜骨资源的有效处理和分类高效利用提供理论依据和数据支持。

1 材料与方法

1.1 样品来源与制备

牛骨、猪骨原料购于北京本地市场,剔除与骨相连的肉和结缔组织等之后,将其切碎至长度 5 cm 左右。经过热水冲洗 3 遍,去除骨表面大部分油脂和血水后,以料液比 0.5 g/mL 加入去离子水并置于水浴锅中,于 95℃ 常压蒸煮 3 h。将沥干后的骨于 105℃ 干燥 24 h。粉碎过 1 mm 筛后,将骨粉冷冻保存备用。

1.2 热解固体产物制备

将骨粉置入石英舟中,在管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)中进行热解反应。热解过程主要工艺参数为:N_2 流量 100 mL/min;升温速率 10℃/min;最高温度持续时间 1 h。分别以 500 ~900℃(间隔 100℃)为终温得到牛骨炭和猪骨炭。

1.3 TG - FTIR - MS 分析

采用热重/红外/质谱联用仪(TG - FTIR - MS 型,美国 Perkin Elmer 公司)分析两种动物骨的热解特性,具体仪器配置及检测条件如下:

(1)热重分析

采用 TGA 8000 型热重分析仪测定分析骨粉的热失重特性,并获取两种动物骨的失重曲线和失重微分曲线(Thermal gravity analysis - differential thermal gravity,TG - DTG)。测试温度 30 ~1 000℃,升温速率 30℃/min,天平吹扫和样品吹扫 N_2 流量分别为 50 mL/min 和 25 mL/min,采用氧化铝坩埚称样。

(2)红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪分析热解过程产生的气体。检测器分辨率 8 cm^{-1},检测波段 4 000 ~450 cm^{-1},气体检测池温度 270℃。

(3)质谱分析

采用 Clarus SQ8T 型四级杆质谱仪分析主要气体产物组成。离子源温度 230℃,离子源(EI)电子轰击能量为 70 eV,检测离子质荷比为 10 ~400 的总离子流(TIC)和若干选择离子(SIM)。

1.4 理化特性表征与分析

(1)元素组成与工业组成分析

称取 40 mg 左右的骨粉或骨炭样品,包裹于锡箔纸中,采用 Vario EL Ⅱ 型元素分析仪(德国 Elementar 公司)以燃烧法测定样品的 C、H、N 和 S 元素含量。取 0.5 ~1.0 g 样品于 YX - GYFX7705 型全自动工业分析仪(长沙友欣仪器制造有限公司)样品盘中由仪器自动称量,并以空白坩埚校正,测定样品的水分、灰分、挥发分含量。O 元素质量分数由总量(100%)减去灰分及 C、H、N 和 S 元素的质量分数得到,固定碳质量分数由总量(100%)减去含水率以及灰分和挥发分的质量分数得到[16]。参考 GB 5009.87/92—2016,分别测定样品的 P 和 Ca 含量。

(2)热值分析

称取 0.7 ~0.8 g 骨粉样品,在擦镜纸包裹下置于弹筒内完全燃烧,采用 Parr6300 型氧弹量热仪测定弹筒热值。参考 GB/T 30727—2014,高位热值根

据弹筒热值及 S 元素含量计算得到。

(3)红外光谱分析

采用 Spectrum 400 型傅里叶红外光谱仪(美国 PekinElmer 公司)对样品(骨粉或骨炭)与 KBr 按 1∶100 混合压片进行红外光谱采集并分析其官能团特征。设置扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1},扫描次数 32 次,分辨率 4 cm^{-1}[17]。

(4)表面微观形貌及元素分析

将骨粉或骨炭样品用黑色导电胶固定于载物台上,并在表面进行喷金处理以增强样品的导电性,设置喷金时间 1 min。采用 SU3500 型扫描式电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察试样的表面微观形貌,设置加速电压 15 kV,工作距离 10 mm,放大 1 000 倍。获取电镜图后,将加速电压改为 30 kV,采用配置的能谱仪(Energy dispersive X-ray spectroscopy,EDX)对试样表面的主要元素进行元素识别和半定量分析。

(5)比表面积与孔隙结构特征分析

采用 ASAP 2460 型物理吸附仪(美国 Micromeritics 公司)测定骨炭的比表面积与孔隙结构特征。样品经 200℃、真空脱气 5 h。在液氮温度 77 K、相对压力(测定时 N_2 的压力与其饱和蒸气压比值)10^{-6} ~ 0.995 范围内测定氮气吸附特性。

(6)其他化学特性分析

按料液比 0.1 g/mL 将骨粉或骨炭样品和去离子水经 24 h 振荡混匀,静置后采用 pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司)测定上清液的 pH 值。采用经典的 Boehm 法测定并计算骨炭的表面官能团数量。具体将 1.0 g 样品置于锥形瓶中,分别加入 25 mL 0.05 mol/L 的 HCl、NaOH、$NaCO_3$ 和 $NaHCO_3$,于 25℃下振荡 24 h 后静置过膜,取 5 mL 滤液及等量去离子水于锥形瓶中。以甲基红为终点指示剂,用 NaOH 和 HCl 标准溶液滴定,计算相应的表面官能团数量[18]。

1.5　数据处理与分析

采用软件 SPSS 对样品理化特性数据进行 One-Way ANOVA 方差分析。采用软件 OriginPro 9.0 进行图形绘制。

2　结果与讨论

2.1　原料化学特性分析

对研究选用的代表性牛骨和猪骨原料,经干燥、粉碎等初步处理后的粉体样品进行了元素组成、工业组成、热值、pH 值等化学特性分析,结果如表 1 所示,均以干燥基为准。由表 1 可知,牛骨和猪骨的 N 元素质量分数均在 5% 以上,氮源主要为畜禽骨中占比 20% ~ 35% 的蛋白质成分。通过燃烧法直接或间接测定的 5 种元素(C、H、N、S 和 O)主要存在于复杂有机物中,也是热解挥发性成分的主要组成。相比有机组分,动物骨具有更多的无机组分,二者灰分质量分数分别为 55.21% 和 46.10%,均高于木质纤维素类生物质的灰分范围。牛骨和猪骨的固定碳质量分数仅为 2.32% 和 0.91%,说明其 C 元素更多在挥发分中体现。对比工业分析结果可知,猪骨由于其自身的脂质较多,表现出了比牛骨更低的灰分和固定碳含量,以及比牛骨更高的挥发分含量和热值。猪骨的热值 12.53 MJ/kg 更接近于煤和木质纤维素类生物质等固体燃料的热值下限,说明动物骨作为常规燃料的性能一般,如有需求可采取与其他燃料混燃。

表 1　两种动物骨的化学特性分析

Tab.1　Chemical characteristics of bovine and porcine bones

参数	成分	数值	
		牛骨	猪骨
元素组成(质量分数)/%	C	22.80 ± 0.19	29.39 ± 0.36
	H	3.03 ± 0.17	4.29 ± 0.06
	N	5.48 ± 0.03	5.42 ± 0.01
	S	0.99 ± 0.27	0.32 ± 0.01
	O	12.49 ± 0.91	14.47 ± 0.41
原子比	H/C	0.13 ± 0.01	0.15 ± 0.002
	O/C	0.55 ± 0.04	0.49 ± 0.02
	(O + N)/C	0.79 ± 0.03	0.68 ± 0.02
工业组成(质量分数)/%	水分	0.78 ± 0.04	1.72 ± 0.10
	灰分	55.21 ± 0.69	46.10 ± 0.20
	挥发分	41.70 ± 0.56	51.50 ± 0.23
	固定碳	2.32 ± 1.48	0.91 ± 0.35
高位热值/(MJ·kg^{-1})		9.47 ± 0.02	12.53 ± 2.88
pH 值		7.17 ± 0.49	6.62 ± 0.26

2.2　动物骨热解特性分析

两种动物骨在 30℃/min 升温速率下的 TG - DTG 曲线如图 1 所示。由 TG 曲线可知,由于牛骨中含有更多的无机组分,其热解质量损失率仅为 36.41%,低于猪骨的 44.89%。由于测试样品为干燥后的骨粉,原料中的水分在制备处理中已经损失,因此在试样的热解反应初期无明显的失重峰。动物骨的主要热解温度段基本一致,在 350 ~ 600℃ 之间,此阶段主要发生蛋白质、脂质等有机成分的分解,如胶原蛋白分子链的断裂。两种样品的 DTG 曲线相对不平滑,只有一个主要特征峰,涉及的两项主要热解数据相差明显:牛骨和猪骨的最大失重温度分别为 382℃ 和 428℃,对应的失重速率绝对值最大分别为 7.53%/min 和 12.87%/min。温度到 600℃

以后,牛骨和猪骨持续缓慢热解,进入炭化阶段。

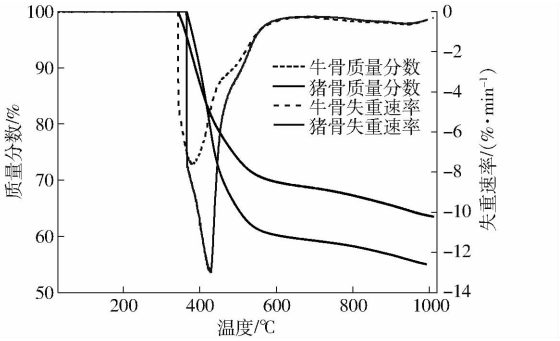

图 1 两种动物骨的 TG - DTG 曲线

Fig. 1 TG - DTG analysis of bovine and porcine bones

2.3 动物骨热解过程中气体产物释放规律

TG - DTG 分析表明了两种动物骨具有不同的热解特征,进一步采用 FTIR 结合 MS 分析热解过程中的气态产物,全红外光谱分析结果如图 2 所示。在热解前期,气态产物的红外光谱吸收强度较低,只有 H_2O 微弱的吸收峰。与 TGA 结果对应,350℃之后进入主要热解阶段,红外光谱吸收强度显著增加,牛骨和猪骨均持续释放烃类和 CO_2,且猪骨在 400℃左右有一个突出的烃类吸收峰,两种样品可能 C—H 链长短不一致。根据有机气体的释放特征,在热解设备设计时,可考虑将排气管返回热解系统以可燃气体的二次燃烧为反应提供部分能量。

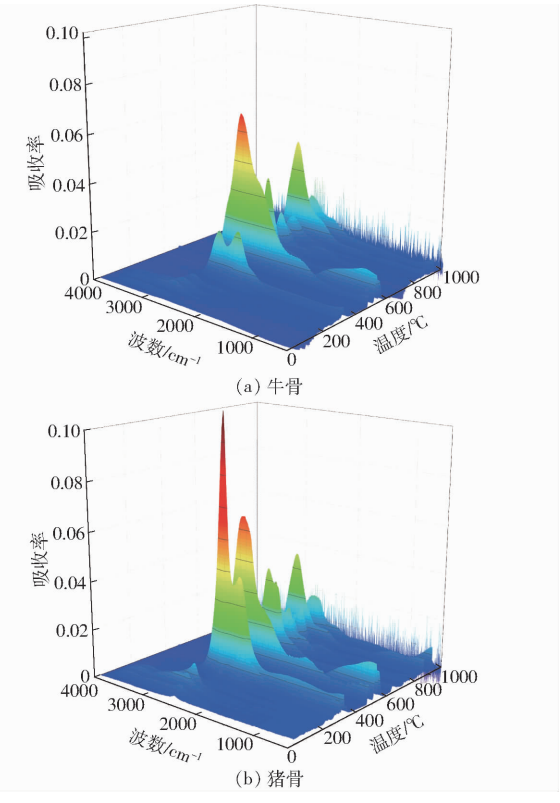

图 2 两种动物骨热解过程中气态产物的三维红外光谱图

Fig. 2 3D infrared spectra of gaseous products during pyrolysis of bovine and porcine bones

为更清晰地比较动物骨热解过程中气态产物的差异,提取 180℃、DTG 曲线峰值温度、500℃和 900℃下的红外光谱,如图 3 所示。3 960 ~ 3 480 cm^{-1}处为 H_2O 的吸收峰。3 050 ~ 2 800 cm^{-1}处对应 C—H 的伸缩振动,为轻的烃类吸收峰,结合质谱结果和文献[19],判断有 CH_4、C_2H_4和 C_2H_6存在。2 390 ~ 2 280 cm^{-1}处尖锐的双峰及 780 ~ 600 cm^{-1}处强度较低的吸收峰均表明了 CO_2 的存在[20]。1 730 cm^{-1}处对应 C═O 的伸缩振动,代表了醛、酮和酸类物质。964 cm^{-1}处的尖峰对应 NH_3 的生成。在热解后期的红外光谱中,出现了较弱的 HCN 和 CO 吸收峰。蛋白质热解生成的 NH_3 和 HCN 存在竞争关系,高温更有助于 HCN 生成[21]。在 DTG 曲线峰值温度下,可见 1 058 cm^{-1}处为脂肪族上 C—O—C 的伸缩振动,猪骨的峰型更清晰,表明了动物骨在最大失重速率时脂质的分解。

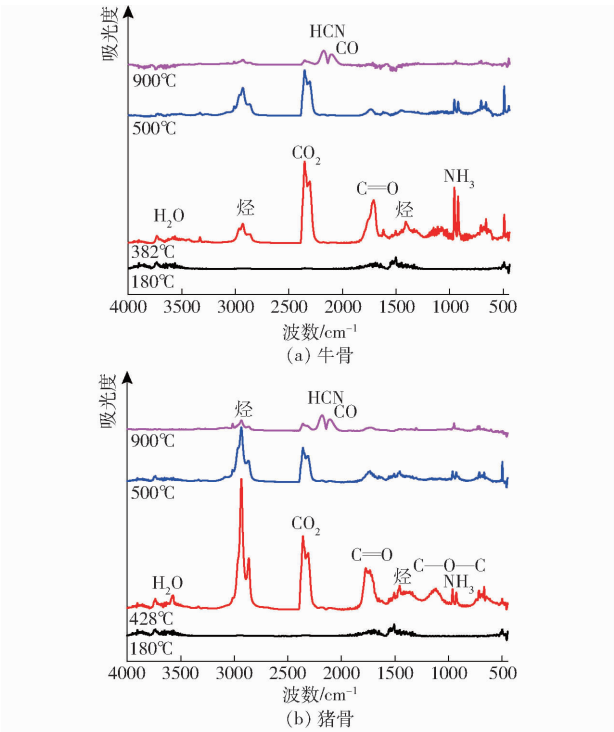

图 3 不同反应温度下两种动物骨的气态热解产物的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of gaseous pyrolysis products of bovine and porcine bones at different temperatures

两种动物骨的气态热解产物主要包括无机气体 CO_2、CO、NH_3和有机气体 CH_4、C_2H_4、C_2H_6等。为进一步分析升温过程中气体的释放特性,提取特定波长点下的红外光谱如图 4 所示。选取的特征波数如下:烷烃为 2 938 cm^{-1},CO_2 为 2 360 cm^{-1},CO 为 2 176 cm^{-1},C═O 有机官能团为 1 758 cm^{-1},NH_3 为 964 cm^{-1}。由于两种样品的取样质量及 TGA - FTIR - MS 测定过程操作一致,可以通过比较红外

光谱强度以分析气体浓度的变化规律。200℃时，虽然图 1 中的热重曲线无明显质量变化，但图 4 中的部分气体产物已经开始释放，由于蛋白质在 60℃左右就会开始变性，对应此阶段部分小分子物质随之挥发。动物骨中的一部分蛋白质通过脱氨作用形成 NH_3，其峰值温度位于 380℃左右。另一部分蛋白质通过脱羧反应生成 CO_2，CO_2 的释放主要在 600℃之前的主要热解阶段，600℃之后伴随着炭化过程及碳酸盐分解而持续缓慢释放。CO 的释放峰在热解后期的炭化阶段逐渐形成，可能是 CO_2 与炭在高温下发生了化学反应[22]。猪骨由于含有更多的脂肪，在热解过程中会产生大量长链脂肪酸，尤其是不饱和脂肪酸会进一步经裂解反应生成 CH_4 等短链烃类[23]，因此其热解过程中明显比牛骨产生了更多的有机气体，与其较高的挥发分含量一致。烃类物质释放主要集中在 300 ~ 600℃，且具有两个部分重合的特征峰。猪骨的烃类释放主峰对应其 DTG 峰值温度 428℃，而牛骨的气态热解产物峰位置多集中于 400℃以前，造成了其 DTG 峰值温度 382℃明显低于猪骨。猪骨的 C ═O 有机官能团释放峰相比猪骨有一个小幅度的攀升，对应的热解温度随之也到达了 DTG 峰值温度，与烃类主峰一致。

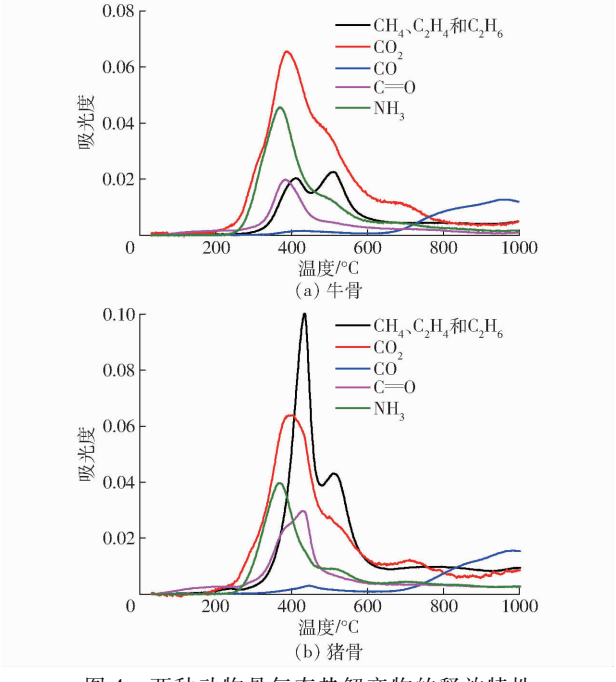

图 4　两种动物骨气态热解产物的释放特性

Fig. 4　Release characteristics of gaseous pyrolysis products of bovine and porcine bones

2.4　动物骨热解过程中骨炭的理化特性变化规律

2.4.1　炭产率及化学特性分析

在 500 ~ 900℃（间隔 100℃）不同热解温度下得到两种动物骨的热解固体产物即骨炭，分析其产率及灰分含量变化趋势，如图 5 所示。在图 5 中的温度范围内，随着热解温度逐渐升高，两种动物骨的炭产率总体均呈下降趋势，产率变化相对平稳。牛骨的炭产率始终在 60% 以上，猪骨的炭产率也保持在 50% 以上。在相同热解温度下，牛骨的炭产率均明显高于猪骨，对应猪骨较高的挥发分及热解过程中更多的气态产物释放。两种动物骨灰分含量的变化趋势大致相同。在热解温度达到 700℃以后，两种骨炭灰分质量分数均呈线性增长且幅度一致，在 900℃时达到 90%。热解温度 600℃即进入炭化阶段以后，牛骨炭的灰分含量高于猪骨炭，说明牛骨炭中的无机物质含量更高，对应原料的工业分析中牛骨比猪骨更高的灰分含量。

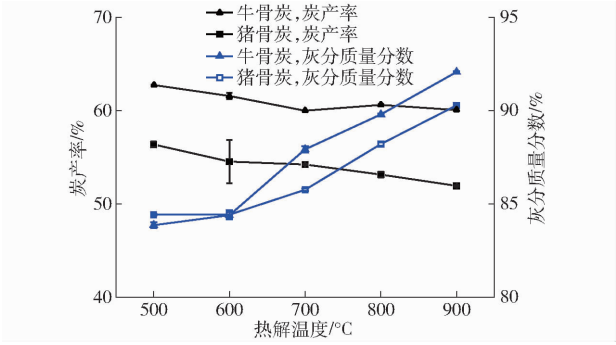

图 5　不同热解温度下两种动物骨的炭产率及骨炭的灰分含量变化

Fig. 5　Changes in yield and ash content of bovine and porcine bone chars at different pyrolysis temperatures

根据两种动物骨及骨炭的元素分析数据计算各样品的 H/C、O/C 和（O + N）/C 原子比，并绘制范式图如图 6 所示。骨炭与骨粉原样相比，H/C 原子比显著降低，且骨炭的 H/C 原子比相比常规生物炭较低，说明 500℃热解生成的牛、猪骨炭芳香性程度已经处于较高水平，有较强的稳定性。在主要热解阶段，两种骨炭的 H/C 和 O/C 原子比随温度增加而降低，此趋势与植物基生物炭类似[24]。相同热解温度下，猪骨炭的 O/C 和（O + N）/C 原子比均高于牛骨炭，表明了猪骨炭具有更丰富的极性官能团。

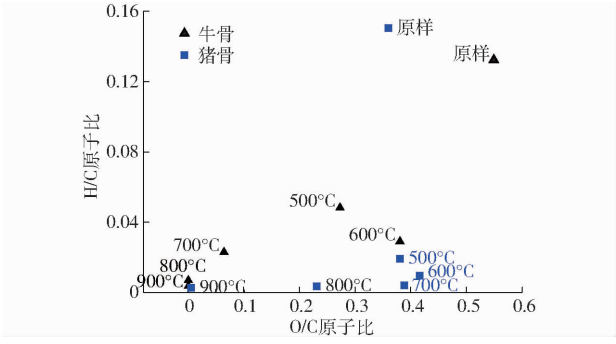

图 6　两种动物骨及热解固体产物的范式图

Fig. 6　Van Krevelen diagram of bovine and porcine bone chars at different pyrolysis temperatures

进一步测定分析两种骨炭的表面含氧官能团含量,结果如图 7 所示。猪骨炭的碱性官能团含量持续高于牛骨炭。在炭化阶段(600 ~ 900℃),猪骨炭的酸性官能团含量也显著高于牛骨炭,与原子比分析一致。表 1 中对原料的化学特性分析表明,动物骨为中性材料,而热解后的骨炭呈碱性,与常规生物炭的性质一致。在热解温度 600 ~ 900℃范围内,随着热解温度逐渐升高,两种骨炭的 pH 值均显著升高,对应的酸性官能团含量呈与之相反的下降趋势。这是由于在高温下,羧酸等酸性官能团降解,矿物质形成[25-26]。计算测得牛骨炭的羧基、内酯基质量摩尔浓度均由 500℃时的 0.21 mmol/g 降至 900℃时完全消失。牛骨炭的 pH 值显著高于猪骨炭,这可能与牛骨炭相对更高的灰分含量相关。

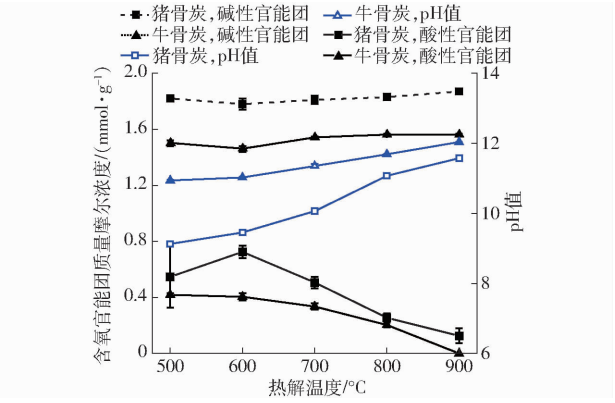

图 7 不同热解温度下两种动物骨的热解固体产物的含氧官能团含量与 pH 值变化

Fig. 7 Changes in pH value and oxygen-containing functional groups content of bone chars at different pyrolysis temperatures

2.4.2 红外光谱分析

为明确热解过程中固体产物的结构演变,获取两种动物骨及骨炭的红外光谱,如图 8 所示。对于热解前的猪骨样品,其在 2 924 cm^{-1}和 2 854 cm^{-1}处有明显的双峰及 1 461 cm^{-1}处的特征峰,对应 C—H 的伸缩振动,代表了脂肪中的—CH_3基团。牛骨样品在这 3 个特征波数处的吸收峰相对较弱。到 500℃时,动物骨中的脂肪族化合物已经完全降解,对应图 3 中气体产物中 C—O—C 的同步消失。1 745 cm^{-1}处对应 C ═O 的伸缩振动,表明了猪骨中存在甲酯类物质[3]。1 650 cm^{-1}和 1 546 cm^{-1}处分别证明了猪骨中存在酮类和酰胺类物质[27],这些酰胺多为小分子多肽,表明了蛋白质的存在。牛骨样品的红外光谱在这一段波数范围内也有所波动。两种骨炭样品最强的吸收峰位于 1 030 cm^{-1}处,对应 P—O 的伸缩振动。加之 604 cm^{-1}和 561 cm^{-1}处对应 P—O 的弯曲振动,均归属于动物骨骼中的主要无机成分羟基磷灰石($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)中的PO_4^{3-}基团。且同一热解温度下,牛骨炭的PO_4^{3-}特征峰更尖锐,说明牛骨炭中有更多的羟基磷灰石,与其较高的灰分含量对应。热解温度为 500℃时,1 544、1 464、871 cm^{-1}处的吸收峰对应 C—O 的伸缩振动,表明了动物骨热解过程中生成了CO_3^{2-}基团。热解温度为 900℃时,羟基磷灰石的 3 个特征峰仍保持在较高水平,而CO_3^{2-}基团在热解后期逐渐减少。在两种动物骨的炭化阶段,2 000 cm^{-1}处均出现了明显的吸收峰。由于 CO 几乎可以和全部过渡金属形成稳定的配合物,如 $Fe(CO)_5$,结合热解过程气态产物 CO 在此阶段逐渐释放的特性,以及动物骨中的金属元素分析,在热解后期可能新生成了含有金属羰基的物质。

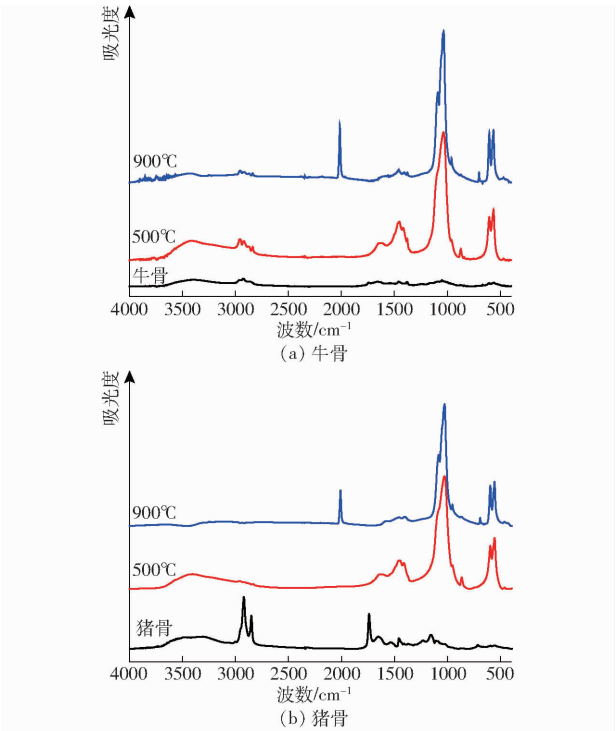

图 8 两种动物骨及其热解固体产物的红外光谱图

Fig. 8 Infrared spectra of bovine and porcine bones before and after pyrolysis

2.4.3 表面微观形貌与孔隙结构特征分析

在放大 1 000 倍的扫描电镜下观察热解前后动物骨的微观形貌,如图 9 所示。热解前的动物骨表面被脂质等物质包裹而呈现圆滑的形态。热解之后,牛骨炭表面粗糙致密,纸屑状结构较为明显。挥发分的析出有利于多孔结构的形成,因此猪骨炭的表面孔隙结构更为发达。结合 EDX 进一步分析了骨炭表面的主要元素信息,结果如表 2 所示。牛骨炭和猪骨炭含有较高的 Ca 和 P 元素,但 C 含量低于热解前的牛骨和猪骨,主要由于 C 元素在热解过

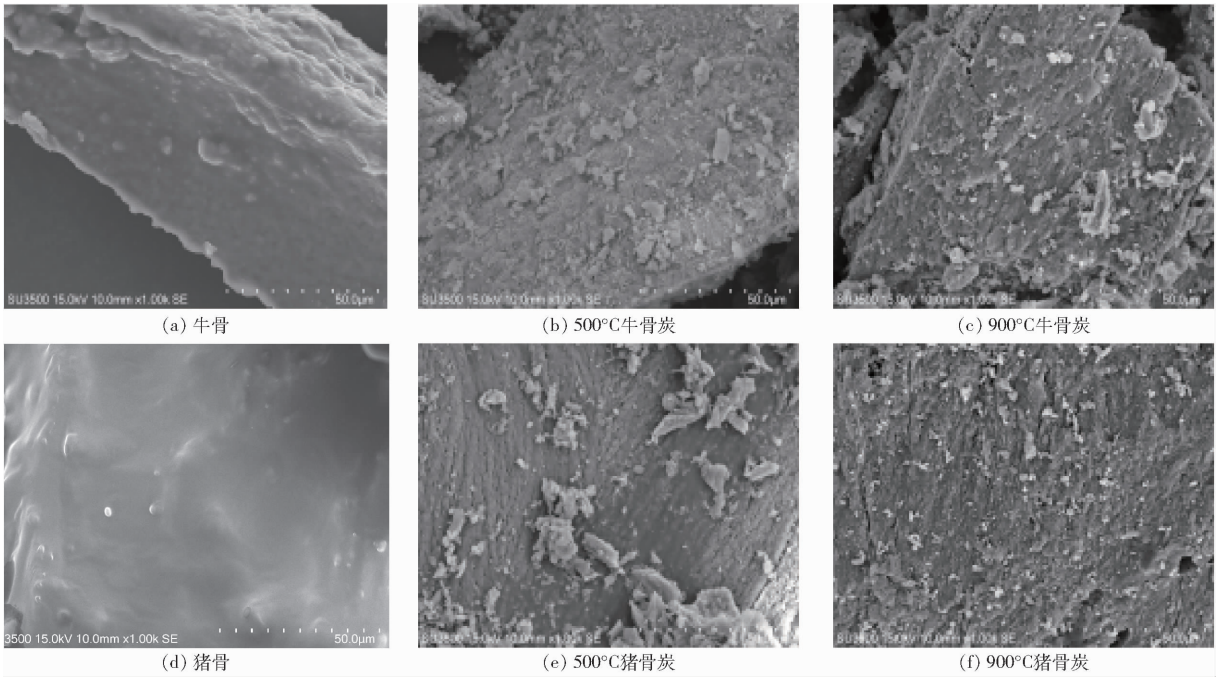

图 9　两种动物骨及其热解固体产物的扫描电镜图

Fig. 9　SEM images of bovine and porcine bones before and after pyrolysis

表 2　骨炭表面元素的质量分数

Tab. 2　Percentage of surface elements of bone chars

%

元素	牛骨炭			猪骨炭		
	500℃	700℃	900℃	500℃	700℃	900℃
C	10.64	9.88	7.76	9.84	9.43	8.41
N	1.07	1.14	1.24	1.09	1.95	1.79
O	3.86	2.60	2.03	4.78	3.55	2.87
Na	0.44	0.57	0.33	0.43	0.56	0.37
Mg	0.55	0.71	0.67	0.74	0.83	0.61
Al	0.40	0.14	0.09	0.21	0.11	0.10
Si	0.64	0.31	0.27	0.51	0.32	0.53
P	18.30	17.79	17.90	18.31	17.55	20.36
K	0.14	0.13	0.06	0.32	0.08	0.07
Ca	38.39	31.75	30.28	32.93	29.98	37.33
Fe	0.23	0.19	0.04	0.10	0.08	0.10
Zn	0.58	0.08	0.14	0.18	0.16	0.17

程中以多种有机和无机气体的形式损失，而 Ca 和 P 元素在热解过程中积累，保留于羟基磷灰石等无机成分中。随热解温度升高，O 含量降低，可能是键能较弱的化学键在高温下断裂而有所损失[28]。

不同热解温度下两种动物骨的热解固体产物的比表面积、孔容和平均孔径变化如图 10 所示。热解温度 500℃时，牛骨炭的比表面积为 172 m^2/g，明显高于猪骨炭。热解温度 600～900℃的炭化阶段内，牛骨炭和猪骨炭的比表面积趋于一致。在图 10 温度范围内，牛骨炭的孔容均高于猪骨炭。热解温度 500℃时，牛骨炭和猪骨炭的平均孔径一致，而后随热解温度升高，二者的平均孔径均逐渐增大，且牛骨

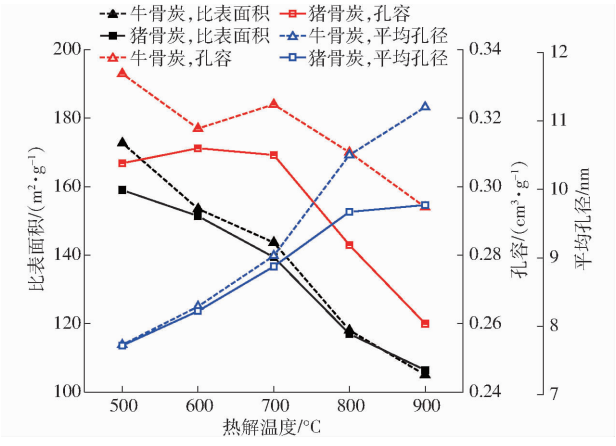

图 10　不同热解温度下两种动物骨的热解固体产物的比表面积、孔容及平均孔径变化

Fig. 10　Changes in BET specific surface area, pore volume and average pore diameter of bone chars at different temperatures

炭的孔径较大。结合孔径分布及 N_2 吸附特征可知，两种样品均为介孔吸附，且猪骨炭相比牛骨炭具有更多的微孔。作为吸附材料，500℃热解牛骨炭较高的比表面积和孔容有助于对重金属离子的物理吸附作用[29]。

3　结论

(1) TG－FTIR－MS 联用技术可有效模拟研究动物骨的热解特性及气体释放动态特征。TG－DTG 分析表明，牛骨和猪骨的热解峰值温度、峰值速率、残留量等存在明显差异。动物骨的主要热解阶段在 350～600℃，期间产生了 CO_2、NH_3 等无机气

体和 CH_4、C_2H_4、C_2H_6等有机气体,猪骨产生的有机气体更多。炭化阶段新生成了 CO,骨炭中随之生成了含有金属羰基的物质。在热解设备设计时,可考虑将排气管返回热解系统以可燃气体的二次燃烧为反应提供部分能量。

(2)动物骨热解后由中性转化为碱性,且牛骨炭的 pH 值显著高于猪骨炭,猪骨炭的极性官能团更丰富。随着热解温度升高,骨炭的孔容降低,孔径增大。针对吸附利用评价,低温制备的牛骨炭对物理吸附更有贡献作用。

参 考 文 献

[1] 黄丽娟,李海朝. 骨炭的应用和研究进展[J]. 应用化工,2018, 47(9):1 - 8.
HUANG Lijuan, LI Haichao. Application and research progress of bone char[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(9): 1 - 8. (in Chinese)

[2] PAG N J, IBARZ A, FALGUERA V, et al. Enzymatic hydrolysis kinetics and nitrogen recovery in the protein hydrolysate production from pig bones[J]. J. Food Eng., 2013, 119(3): 655 - 659.

[3] 张艺颗. 热解法处置以猪肉猪骨为代表的动物类生物质的机理研究[D]. 杭州: 浙江大学,2016.
ZHANG Yike. Mechanism study on pyrolytic disposal of animal biomass by using pork and pig bone as the representatives[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016. (in Chinese)

[4] DIBLASI C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis[J]. Prog. Energy Combust. Sci., 2008, 34(1): 47 - 90.

[5] WANG M, HAN L, YANG Z, et al. Species discrimination of terrestrial processed animal proteins by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) based on elemental characteristics[J]. Biotechnologie Agronomie Societe Et Environment, 2019, 23(3): 137 - 146.

[6] CASCAROSA E, GEA G, ARAUZO J. Thermochemical processing of meat and bone meal:a review[J]. Renewable Sustainable Energy Rev., 2012, 16(1): 942 - 957.

[7] KANTOREK M, JESIONEK K, POLESEK-KARCZEWSKA S, et al. Thermal utilization of meat and bone meals. Performance analysis in terms of drying process, pyrolysis and kinetics of volatiles combustion[J]. Fuel, 2019, 254: 115548.

[8] PUREVSUREN B, AVID B, NARANGEREL J, et al. Investigation on the pyrolysis products from animal bone[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(2): 737 - 740.

[9] PUREVSUREN B, AVID B, GERELMAA T, et al. The characterisation of tar from the pyrolysis of animal bones[J]. Fuel, 2004, 83(7 - 8): 799 - 805.

[10] OLADIPO A A, IFEBAJO A O. Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: two-stage adsorber analysis[J]. J. Environ. Manage., 2018, 209(1): 9 - 16.

[11] WANG M, LIU Y, YAO Y, et al. Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: physicochemical properties and copper sorption behavior[J]. Sci. Total Environ., 2020, 700(40): 134470.

[12] MORSHEDIZAD M, PANTEN K, KLYSUBUN W, et al. Bone char effects on soil: sequential fractionations and XANES spectroscopy[J]. Soil, 2018, 4(1): 23 - 35.

[13] ZWETSLOOT M J, LEHMANN J, SOLOMON D. Recycling slaughterhouse waste into fertilizer: how do pyrolysis temperature and biomass additions affect phosphorus availability and chemistry? [J]. J. Sci. Food Agric., 2015, 95(2): 281 - 288.

[14] DIMOVIC S, SMICIKLAS I, PLECAS I, et al. Comparative study of differently treated animal bones for Co(2 +) removal [J]. J. Hazard. Mater., 2009, 164(1): 279 - 287.

[15] ROJAS-MAYORGA C K, BONILLA-PETRICIOLET A, AGUAYO-VILLARREAL I A, et al. Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water[J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2013, 104: 10 - 18.

[16] Standard test methods for analysis of wood fuels: ASTM E870 - 82[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019.

[17] LI Y, LIU X, ZHANG P, et al. Qualitative and quantitative correlation of physicochemical characteristics and lead sorption behaviors of crop residue-derived chars[J]. Bioresour. Technol., 2018, 270: 545 - 553.

[18] 刘烨. 牛骨炭与猪骨炭的理化特性研究[D]. 北京:中国农业大学,2019.
LIU Ye. Study on the physicochemical properties of bovine bone and porcine bone char[D]. Beijing: China Agricultural University, 2019. (in Chinese)

[19] ZHANG Y, MA Z, YAN J. Effect of water, fat, and protein in raw pork from swine carcasses on the pyrolytic gaseous and liquid product distribution[J]. Fuel Process Technol., 2018, 171: 45 - 53.

[20] 马秋林,韩鲁佳,黄光群. 油菜秸秆燃烧特性及其主要气体产物表征分析[J]. 农业机械学报,2014,45(增刊):196 - 201.
MA Qiulin, HAN Lujia, HUANG Guangqun. Quantitative characterization of rape straw combustion and gas emissions using TG/DSC - FTIR - MS technology[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(Supp.): 196 - 201. (in Chinese)

[21] HANSSON K M, SAMUELSSON J, TULLIN C, et al. Formation of HNCO, HCN, and NH_3 from the pyrolysis of bark and

nitrogen-containing model compounds[J]. Combust. Flame, 2004, 137(3): 265 – 277.

[22] 周思邈.基于热解和水热碳化的不同畜禽粪便及其生物炭特性研究[D].北京：中国农业大学, 2019.
ZHOU Simiao. The characterization of livestock and poultry manures and their biochars based on pyrolysis and hydrothermal carbonization[D]. Beijing: China Agricultural University, 2019. (in Chinese)

[23] ITO T, SAKURAI Y, KAKUTA Y, et al. Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method[J]. Fuel Process. Technol., 2012, 94(1): 47 – 52.

[24] 韦思业.不同生物质原料和制备温度对生物炭物理化学特征的影响[D].广州：中国科学院大学(地球化学研究所), 2017.
WEI Siye. Influence of biomass feedstocks and pyrolysis temperatures on physical and chemical properties of biochar[D]. Guangzhou: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2017. (in Chinese)

[25] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresour. Technol., 2011, 102(3): 3488 – 3497.

[26] WANG Y, HU Y, ZHAO X, et al. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times[J]. Energy Fuels, 2013, 27(10): 5890 – 5899.

[27] ZHANG Y, MA Z, YAN J. Influence of pork and bone on product characteristics during the fast pyrolysis of pig carcasses[J]. Waste Management, 2018, 75(6): 352 – 360.

[28] DEMIRBAS A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues[J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2004, 72(2): 243 – 248.

[29] 韩鲁佳,李彦霏,刘贤,等.生物炭吸附水体中重金属机理与工艺研究进展[J].农业机械学报,2017,48(11):1 – 11.
HAN Lujia, LI Yanfei, LIU Xian, et al. Review of biochar as adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2017, 48(11): 1 – 11. (in Chinese)

(上接第 356 页)

[21] YU Haitao, LYU Qian, CHEN Xueli, et al. Nylon membranes modified by gold nanoparticles as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for several pesticides detection[J]. RSC Advances, 2021, 11(39): 24183 – 24189.

[22] HAISS W, THANH N T K, AVEYARD J, et al. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV – Vis spectra[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(11): 4215 – 4221.

[23] ZHONG Lubin, LIU Qing, WU Peng, et al. Facile on-site aqueous pollutant monitoring using a flexible, ultralight, and robust surface-enhanced Raman spectroscopy substrate: interface self-assembly of Au@ Ag nanocubes on a polyvinyl chloride template[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5812 – 5820.

[24] BEHRAVESH E, ERÄNEN K, KUMAR N, et al. Microreactor coating with Au/Al_2O_3 catalyst for gas-phase partial oxidation of ethanol: physico-chemical characterization and evaluation of catalytic properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122179.

[25] TANG L G, HON D N S, ZHU Y Q. Polymorphic transformations of cellulose acetates prepared by solution acetylation at an elevated temperature[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 1996, 33(2): 203 – 208.

[26] FAN Xiushan, LIU Zhongwen, LU Jian, et al. Cellulose triacetate optical film preparation from ramie fiber[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(13): 6212 – 6215.

[27] PHAM X H, HAHM E, HUYNH K H, et al. Sensitive and selective detection of 4-aminophenol in the presence of acetaminophen using gold-silver core-shell nanoparticles embedded in silica nanostructures[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 83: 208 – 213.

[28] SAUTE B, NARAYANAN R. Solution-based direct readout surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of ultra-low levels of thiram with dogbone shaped gold nanoparticles[J]. Analyst, 2011, 136(3): 527 – 532.

[29] YANG Nan, YOU Tingting, GAO Yukun, et al. Fabrication of a flexible gold nanorod polymer metafilm via a phase transfer method as a SERS substrate for detecting food contaminants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(26): 6889 – 6896.

[30] 蒋化,陈万喜,徐铸德. 亚甲基蓝化学吸附动力学的 SERS 研究[J]. 化学物理学报, 1998, 11(1): 82 – 86.
JIANG Hua, CHEN Wanxi, XU Zhude. SERS study on the chemisorption kinetics of methylene blue[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 1998, 11(1): 82 – 86. (in Chinese)

[31] 陈婵娟,宗铖,刘国坤,等. 银表面罗丹明 6G 的电化学表面增强拉曼光谱研究[J]. 电化学, 2016, 22(1): 32 – 36.
CHEN Chanjuan, ZONG Cheng, LIU Guokun, et al. Adsorption behavior of rhodamine 6G on silver surfaces studied by electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Electrochemistry, 2016, 22(1): 32 – 36. (in Chinese)