张艺颗,马增益,严建华.采用热重红外联用技术研究猪肉的热解特征[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(9): 2052-2060. ZHANG Yi-ke, MA Zeng-yi, YAN Jian-hua. Pyrolysis characteristics of pork by thermogravimetry and fourier-transform infrared spectroscopy[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9): 2052-2060.

采用热重红外联用技术研究猪肉的热解特征

张艺颗,马增益*,严建华

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室,杭州 310027)

摘 要:为了了解病害牲畜在回转窑内的热解失重过程,以猪肉为代表,采用TG-FTIR技术来研究猪肉的热解特性。结果表明,猪 肉热解过程中,水分在蒸发的同时伴随有少量的小分子多肽、脂肪酸与酯类的挥发。蛋白质的热解活化能为80.8 kJ·mol⁻¹,其热解 过程开始于180℃左右,并主导了热解过程的低温阶段(180~300℃)。而脂肪的热解活化能为206 kJ·mol⁻¹,其热解过程开始于 280℃左右,主要处于热解过程的高温阶段(300~500℃)。两者的热解产物存在显著差异,蛋白质主要生成无机气体,包括CO₂、 NH₃和HCN,还会生成一些酰胺、羧酸和芳香烃。而脂肪主要生成有机气体,包括烃类、醛类、脂肪酸和芳香烃。另外,脂肪与蛋白 质之间会产生相互反应,生成酰胺类物质,并加速热解进程。通过该研究,能够帮助病害牲畜回转窑热解焚烧炉的设计,并为随后 利用该焚烧炉实现病害牲畜尸体的大规模处理提供理论依据。

关键词:热解;猪肉;脂肪;蛋白质;热重分析;红外分析

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)09-2052-09 doi:10.11654/jaes.2017-1614

Pyrolysis characteristics of pork by thermogravimetry and fourier-transform infrared spectroscopy

ZHANG Yi-ke, MA Zeng-yi*, YAN Jian-hua

(State Key Lab of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to understand the pyrolysis of livestock carcass in rotary kiln, pork was selected as a typical carcass and its pyrolysis characteristics were studied by thermogravimetry and fourier-transform infrared spectroscopy. During pyrolysis, the evaporation of water was accompanied by the volatilization of small molecules, such as peptides, fatty acids, and esters. The activation energy of protein was 80.8 kJ·mol⁻¹, and protein began to decompose at around 180 °C. Protein decomposition was dominant during the low temperature stage (180~300 °C) of pyrolysis. Further, the activation energy of fat was 206 kJ·mol⁻¹, and it began to pyrolyze at 280 °C. Fat was pyrolyzed the most during the high temperature stage (300~500 °C) of pyrolysis. Significant differences were observed between the pyrolytic products of fat and protein. The main products during the pyrolysis of protein were inorganic gases, including carbon dioxide (CO₂), ammonia (NH₃) and hydrogen cyanide (HCN); and some organic compounds, such as amides, carboxylic acids, and aromatic hydrocarbons. The pyrolysis of fat produced high amounts of organic compounds, such as hydrocarbons, aldehydes, fatty acids, and aromatics. In addition, the interaction between fat and protein generated high amounts of amides, and it accelerated the pyrolysis process. The results of the present study will help the future designing of rotary kilns, and also provide information on the large–scale pyrolytic disposal of livestock carcass in the rotary kilns. **Keywords**: pyrolysis; pork; fat; protein; thermogravimetry analysis; fourier–transform infrared spectroscopy analysis

收稿日期:2017-11-25 录用日期:2018-02-08

作者简介:张艺颗(1991—),男,河南洛阳人,博士研究生,从事病害禽畜尸体无害化处理研究。E-mail:kekeyike@163.com

^{*}通信作者:马增益 E-mail:mazy@zju.edu.cn

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(2012FZA4013);浙江省科技计划项目(2014C33018)

Project supported: The Fundamental Research Funds for the Central Universities(2012FZA4013); Zhejiang Science and Technology Plan Project (2014C33018)

2018年9月 张艺颗,等:采用热重红外联用技术研究猪肉的热解特征

随着牲畜养殖业规模的扩大,集约化和机械化程度的提高,牲畜养殖过程中产生的废弃物,尤其是病害牲畜尸体将会日益增多。截至2015年,我国牲畜养殖量已达8.7亿头(包括猪、牛、山羊、绵羊等)^[1],按照正常的病死率3%~5%计算,每年就有约3480万头病死牲畜需要处理。而当牲畜疫病(如疯牛病、口蹄疫、猪瘟等)爆发时,会有更多的牲畜尸体产生。这些病害牲畜尸体若不妥善处理,会引起严重的环境污染事件,如2013年的"黄浦江死猪漂浮"事件。该事件中,大量未经处理的病死猪被随意抛弃于河道中,这些死猪身上所携带的病原体与致病微生物会混入水体,造成河流的严重污染^[2],引发了环境公共危机。因此,做好病害牲畜尸体无害化处置,不仅能够保证牲畜养殖业的可持续发展,还能够保护人类健康与维持社会稳定。

目前,关于病害牲畜尸体处理的研究包括填埋³³、 焚烧4、堆肥/厌氧分解15-61、高温蒸煮71和提炼生物 油^[8-9]。而作为一种高温条件下的热处理方法,热解 法不但能够有效地缩短处理时间,杀灭病菌,而且还 会产生可再利用的生物炭、热解油和热解气,具有良 好的应用前景。作为病害牲畜尸体的主要组成成分, 脂肪的热解会产生大量的烃类、羧酸、酯类等物质,并 可用作生物柴油^[10]。而蛋白质的热解则会依据氨基 酸种类的不同,通过不同的反应路径产生不同种类的 含氮物质(如腈类、酰胺、肟类以及含氮杂环等物 质)¹¹¹。此外,尸体当中水分的存在也会影响热解产 物的构成[12]。但是关于这三类物质的研究均不能准 确地代表病害牲畜尸体的热解过程,目针对于病害牲 畜尸体本身的研究较少[13]。因此,本文着重于研究病 害牲畜尸体本身的热解特征,为以后的回转窑-二燃 室相结合的两段式焚烧炉的设计提供依据。该两段 式焚烧炉的原理是在回转窑内营造缺氧氛围,使得病 害牲畜尸体在其中经历热解和气化过程,产生的热解 产物随后进入富氧的二燃室内继续焚烧,从而实现热 解产物的利用。

为了更好地进行上述焚烧炉中回转窑部分设计, 并利用回转窑热解焚烧炉实现对病害牲畜尸体的大 规模处理,需要对病害牲畜尸体的热解特征有比较全 面的了解。为此,本文采用TG-FTIR法来深入了解 牲畜尸体的热解特性^[14]。TG-FTIR方法既可以求得 热解原料的动力学参数,如活化能与指前因子,又能 够了解热解产物随着温度不断变化的特征,在物质热 解特性研究中应用非常广泛。早先的研究已经利用 该方法对煤粉^{II5-I61}、生物质^{II7-I91}、藻类^{I20-211}、生活垃圾与 工业垃圾^{I22-241}等物质的热解特征做了比较全面的分 析。本文中,考虑到我国牲畜养殖业主要以养猪业为 主,选择猪肉作为牲畜尸体的代表,通过TG-FTIR法 研究猪肉的热解过程,来反映病害牲畜尸体的热解特 征。虽然死猪不同的器官组织的形貌有很大差异,但 是其化学物质的组成差异不大,主要为水、脂肪与蛋 白质。因此通过研究这三者,尤其是脂肪和蛋白质的 热解特性,进而根据不同组织部位这三者的含量,可 以推出不同死猪不同部位肉类的热解特性。所以,将 猪肉分为水、脂肪与蛋白质来进行研究十分有必要。

为了能够更真实地反映出脂肪和蛋白质在热解 过程中的影响,本次研究把脂肪与蛋白质从猪肉样 品中分离出来。通过比对猪肉原样,脱水猪肉以及 分离出来的脂肪与蛋白质的TG-FTIR试验结果,来 分析水、脂肪与蛋白质三个主要成分对猪肉热解特 性的影响。

1 材料与方法

1.1 热解原料的制备

本次研究采用的猪肉样品取自死猪的腹部与腿 部。将样品预先切碎混合,在液氮中研磨至粉状,得 到猪肉原样。液氮的作用主要体现在快速冷冻样品 中的水分,使样品变得坚硬易磨。

将研磨后的猪肉原样放置于冷冻干燥机中, 在-25 ℃、0.63 mbar(1 mbar=100 Pa)的条件下干燥 24 h,采用冷冻干燥可以保护蛋白质和脂肪的结构, 不在脱水过程中发生变性。

采用索氏提取法从冻干样品中提取脂肪。每2g 冻干样品用150 mL正己烷来萃取脂肪,控制提取温 度在70℃左右,保持12h。萃取后的溶液在50℃、 370 mbar(1 mbar=100 Pa)的条件下旋转蒸发,得到最 后的脂肪样品。

采用三氯乙酸(TCA)/丙酮沉淀法提取冻干样品 中的蛋白质^[25]。具体方法如下:

(1)制备TCA/丙酮溶液[含10%(m/V)TCA的丙酮溶液,使用前加入二硫苏糖醇(DTT)至0.01 mol·L⁻¹]。每0.04g冻干样品溶入1.5 mLTCA/丙酮溶液,并于-20℃低温静置1h。

(2)静置后的溶液在4℃,15000×g的条件下离 心5min,弃上清,保留沉淀。

(3)重复步骤(1)和(2)直到沉淀变为白色。

(4)将步骤(3)中的沉淀用1.5 mL冷丙酮溶液清

农业环境科学学报 第37卷第9期

洗,并在4℃,15000×g的条件下离心5min,除去蛋白质分子中的TCA。

(5)重复步骤(4)三次,最后的沉淀在空气中自然风干,得到纯净的蛋白质样品。

根据上述方法分别制得的猪肉原样、冻干猪肉、 脂肪和蛋白质样品,对应的工业分析、元素分析、热值 以及水、脂肪和蛋白质在猪肉原样中的含量见表1。

表1 猪肉原样的成分构成以及猪肉原样、冻干猪肉、脂肪和蛋 白质的工业分析、元素分析与热值

Table 1 Component analysis and corresponding proximate analysis, ultimate analysis and calorific values of raw pork, freezedried pork, fat, and protein

		_	_		
		猪肉原样	冻干猪肉	脂肪	蛋白质
成分构成 (m/m)/%	水	54.2	—	—	—
	脂肪	29.2	63.8	100°	—
	蛋白质	15.6	34.0		100°
工业分析	水分	54.2	0.172	1.02×10 ⁻²	0.463
$(m/m)/\%^{*}$	灰分	0.725	1.58	2.86×10 ⁻²	4.61
	挥发分	43.4	94.6	99.9	86.7
	固定碳	1.66	3.63	4.17×10 ⁻²	8.26
元素分析 (<i>m/m</i>)/% [*]	С	30.2	65.8	73.2	48.1
	Н	4.68	10.2	11.6	7.00
	0	2.00	4.37	1.32	11.4
	S	0.265	0.578	0.143	1.14
	O^{b}	7.93	17.3	13.7	27.3
热值/J・g ^{-1a}		1.53×10 ³	3.30×10 ³	3.83×10 ³	2.06×10 ³

注:a. 收到基;b. 通过差减法求得;c. 假定脂肪与蛋白质为单一物质。

Note: a. in as received basis; b. calculated by difference; c. assume that the sample is clear from impurities.

1.2 TG-FTIR 分析

TG-FTIR 系统由 NETZSCH 公司的 STA 499 F3 Jupiter 热分析仪与 Bruker Tensor 27 光谱仪构成。热 重实验中,样品质量分别为 10 mg 左右,以5 ℃・min⁻¹ 的升温速率从室温加热至 800 ℃。热解载气为高纯 氮,流量为 70 mL·min⁻¹。FTIR 仪器的分辨率设定为 4 cm⁻¹,扫描频率为 20 次·min⁻¹,扫描的光谱范围为 4000~650 cm⁻¹。

1.3 热解动力学参数求取

一般认为,样品的热解失重过程遵循式(1):

$$\beta \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = A \exp(-\frac{E}{RT}) f(\alpha) \tag{1}$$

式中, β 为升温速率,K·min⁻¹; α 为转化率,表示为 α = (m_0-m_1)/(m_0-m_{α}), m_0 、 m_1 、 m_{α} 分别为初始质量、当前质 量和结束质量,mg;T为温度,K;A为指前因子,min⁻¹; E为样品的活化能,kJ·mol⁻¹;R为理想气体常数, 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; $f(\alpha)$ 为热解的反应模型。热解动力 学分析就是根据实验得到的TG数据与DTG数据来 求得最能够描述样品热解过程的反应模型 $f(\alpha)$,以及 相应的反应活化能*E*和指前因子*A*。

对于热解反应过程,反应模型可由式(2)表示:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{2}$$

把式(2)带入式(1)中,移项,两边取对数可得式(3):

$$\ln(\beta \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}) - n\ln(1 - \alpha) = \ln(A) \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$
(3)

根据线性模型拟合方法(Linear model-fitting methods)^[26],不同的n值决定了式(3)左侧多项式与1/ T线性相关程度 r^2 。当 r^2 最接近于1时,对应的n值为 最优解。考虑到在不同热解样品热解区域段的不同, 对于猪肉原样,较大和较小 α 下可能带来的误差,本 次 α 选取的范围在0.10~0.90之间,最优的n值采用 Matlab中的 patternsearch 函数求得。之后,根据 Coats-Redfern 近似法^[19],可以得到转化率 α 与热解温 度T的关系。

$$\frac{A}{\beta} \frac{RT^{2}}{E} \exp(-\frac{E}{RT}) = \begin{cases} -ln(1-\alpha) & n=1\\ \frac{1}{n-1} [(1-\alpha)^{1-n}-1] & n \neq 1 \end{cases}$$
(4)

1.4 干燥与水分蒸发模型

考虑到热重实验样品质量仅为10 mg,且均匀分 布在坩埚中。该过程模型可以考虑薄层干燥数学模型,本次选用的干燥模型为改良的 Page 模型^[27],由式 (5)表示:

$$MR = \exp(-kt^m + b) \tag{5}$$

式中, MR为归一化的含水率, 表示为 $MR=M_1/M_0, M_1, M_0$ 分别表示当前含水率与初始含水率, t为时间, min; k, m, b为 Page 模型的相关参数, 最优的 k, m, b 值采用 Matlab 中的 Curve Fitting Tool 求得。

2 结果与讨论

2.1 样品的热重分析

图1展示了猪肉原样、冻干猪肉、脂肪和蛋白质 样品在5℃·min⁻¹下的热解TG与DTG曲线,主要的热 解数据归纳总结在表2中。结合图1(a)和表2可以看 出,蛋白质的热解温度范围较宽,热解过程中会产生 残炭,失重率仅有71.7%。与蛋白质相反,脂肪的热 解过程比较集中,由于脂肪含有99.9%的挥发分(见 表1),热解后只有约0.9%的残渣剩余。作为脂肪和 蛋白质自然混合的物质,冻干猪肉的主要热解温度段



图1 猪肉原样、冻干猪肉、脂肪和蛋白质样品在5 ℃·min⁻¹下的热解曲线

Figure 1 Pyrolytic curves of raw pork, freeze-dried pork, fat, and protein at 5 °C·min⁻¹

表2 猪肉原样、冻干猪肉、脂肪和蛋白质在5 ℃·min⁻¹下的主要热解数据

Table 2 Thermal analysis data of raw pork, freeze-dried pork, fat, and protein at 5 °C • min⁻¹

	主要热解温度段/℃	失重率(m/m)/%	失重速率峰温度/°C				失重速率峰值/%·min ⁻¹			
猪肉原样	180~500	90.1ª	50(峰1)	108(峰2)	309(峰6)	396(峰9)	2.80(峰1)	3.63(峰2)	0.751(峰6)	3.24(峰9)
冻干猪肉	150~520	92.3			308(峰5)	388(峰8)			1.38(峰5)	6.31(峰8)
脂肪	280~480	99.1				406(峰7)				9.23(峰7)
蛋白质	140~560	71.7	56(峰3)		301(峰4)		0.912(峰3)		2.88(峰4)	

注:a. 该失重率是以干物质为基底折算的数值。

Note: a. the weight loss value is calculated based on dry basis.

与失重率均介于脂肪和蛋白质之间。因为脂肪热解 后几乎没有焦炭的产生,所以冻干猪肉热解后产生 的焦炭可以看成全部由蛋白质产生。通过对比猪肉 原样与冻干猪肉可以发现,水的存在并不会减少猪 肉原样的焦炭产量并因此增加猪肉原样的失重率。 这与之前文献中提到的热解过程中水的参与会减少 焦炭产量[28-29]是相违背的。具体原因是因为实验中 较低的升温速率(5℃·min⁻¹)使得水蒸气在热解低温 区(<180 ℃)有足够的时间蒸发并被载气带走,剩余 物质仍以蛋白质或脂肪的形式存在着。而当温度升 高开始形成焦炭时(>500℃),热解气氛中水蒸气含 量很低,并不会有大量的焦炭以焦炭气化反应(char gasification reaction, C+H₂O→CO+H₂)的形式被消耗 掉,从而猪肉原样的失重率与冻干猪肉相仿。研究表 明^[30],虽然该热解焦炭的比表面积较低,并不适合于 用作活性吸收剂,但焦炭中含有较高含量的N、P与 K元素(N含量4%~7%;P含量26mg·kg⁻¹;K含量 529 mg·kg⁻¹),可以用作肥料从而提高土壤肥力。

结合图 1(b)和表 2 可以看出,在 50~60 ℃范围 内,可以观察到猪肉原样与蛋白质有明显的失重峰。 该失重主要是干燥过程,样品放入热解装置内时,由

于N2载气含水量极低,样品中的水会扩散至载气中, 造成样品质量的减少。猪肉原样因为本身含水,所以 能在该温度区间观察到此峰。而蛋白质也能观察到 此峰则是因为蛋白质作为极性物质,是容易吸附少量 空气中的水分的。但这些水分存在的形式不稳定,在 干燥环境中又容易脱附。除了水分之外,蛋白质高温 下变性也会造成少量小分子多肽,氨基酸的挥发,进 一步促进蛋白质在热解前段的失重过程。因此,对于 猪肉原样来说,该阶段的失重不仅有水分的蒸发,还 有蛋白质变性带来的小分子多肽的挥发过程。在 110℃左右,只有猪肉原样能观察到失重峰,说明该 峰主要是由于肉中水分的蒸发而形成的。当温度继 续上升到300~310℃时,蛋白质的热解失重速率达到 最高,为2.88%·min⁻¹。与此同时,在冻干猪肉与猪肉 原样的DTG曲线上也能够观察到此峰,说明这两种 样品在该温度下失重是由蛋白质的热解造成的。当 温度继续上升至390~410℃时,脂肪的热解速率达到 最大,为9.23%·min⁻¹。冻干猪肉同样也达到最大失 重速率,为6.31%·min⁻¹。而且,猪肉原样在该温度范 围内也有一个失重峰值。这说明脂肪的热解是冻干 猪肉与猪肉原样该段温度下失重的主要因素。

农业环境科学学报 第37卷第9期

综合上述分析,根据总结的水、脂肪与蛋白质在 猪肉原样热解过程中所起到的作用,将猪肉热解的过 程分为干燥与小分子有机物挥发过程(初始至70℃), 水分蒸发过程(70~180℃),蛋白质热解过程(180~ 500℃)、脂肪热解过程(280~480℃)和碳化过程 (500℃及以上)。其中,脂肪热解过程与蛋白质热解

a. 50 °C 0.02 猪肉原样 0.02 2.4.5 6,13,16 0.01 0.01 0 0 冻干猪肉 0.02 0.02 2,4,5 6,13,16 0.01 0.01 0 0 吸光度 吸光度 0.02 脂肪 0.02 13 0.01 0.01 ,16 0 0 0.02 0.02 蛋白质 2,4,5 6,13 0.01 0.01 0 0 2500 2000 4000 3500 3000 1500 1000 500 波数/cm⁻¹ c. 309 °C 0.008 6.13 0.12 猪肉原样 0.08 0.004 0.04 0 0 13 冻干猪肉 0.008 0.12 14 0.08 0.004 0.04 0 圆光度 0.008 0 吸光度 脂肪 0.12 13 0.08 1 10 0.004 0.04 0 0 613 17 蛋白质 0.12 0.008 12^{4} 0.08 0.004 0.04 0 0 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 4000 4000 波数/cm⁻¹

过程相重叠,构成了猪肉的主要有机物挥发分解阶段,蛋白质的分解主要发生在热解低温阶段(180~300℃),而脂肪的分解主要发生在热解的高温阶段(300~500℃)。因此,在焚烧炉的设计运行过程中, 应保证回转窑内部的烟气温度不低于500℃,才能保证病害牲畜尸体的完全热解。



图2 猪肉原样、冻干猪肉、脂肪和蛋白质在不同温度的 FTIR 图

Figure 2 FTIR spectrums of raw pork, freeze-dried pork, fat, and protein at different temperature

2.2 样品的FTIR分析

根据猪肉原样的DTG曲线,特意选取了上述四 种样品在50、108、309℃和396℃下的FTIR图(图2)。 图2中每个峰编号对应的产物如表3所示。

在热解的开始阶段,当温度达到50℃时(图2a)。 热解气体中只有猪肉原样在4000~3500 cm⁻¹和1875~ 1275 cm⁻¹左右出现较强的吸收峰,说明此时有大量的 水分从样品中蒸发出来。此外,对于蛋白质来说,在 1875~1130 cm⁻¹这一区间段有微弱的吸收峰,除了表 明热解气体中含有少量的水之外,还有少部分的酰 胺,这些酰胺多为易挥发的小分子多肽,说明蛋白质 的变性已经开始。这与图1中蛋白质的TG与DTG相 吻合。而对于脂肪,吸收峰15、16的存在则说明少量 的易挥发游离脂肪酸与酯类已经开始产生,但是该反 应造成的失重现象在脂肪的热解 TG 与 DTG 曲线上 表现很不明显(如图1),说明这些易挥发的游离脂肪 酸与酯类含量相对于脂肪较低。总的来说,上述现象 表示当猪肉原样热解温度达到50℃时,不仅仅是水 分的蒸发过程,还有少量的小分子多肽、脂肪酸与酯 类的挥发过程。

当热解温度升至108 ℃时(图 2b),除了50 ℃时 能观察到的吸收峰外,还能观察到较弱的CO2吸收峰 9(2400~2200 cm⁻¹)。说明热解过程在此时已经开始 有 CO₂的生成。

当热解温度到达猪肉原样的第三个失重峰温度 309 ℃时,除了脂肪以外,其他三种样品的FTIR 图谱 均有大量的吸收峰(图2c)。对于猪肉原样来说,相较 于其他的吸收峰,水的吸收峰已经不明显,而最突出 的是CO2的吸收峰9与10。除此之外,还有较强的对 应着酰胺、羧酸、芳香烃、酯类、NH₃和HCN的约12个 吸收峰。而这12个吸收峰中,除了酯类造成的峰16, 其他的主要是由原样中的蛋白质造成的。这是因为 在 309 ℃时,猪肉原样热解气体的 FTIR 光谱与原样 中提取的蛋白质的FTIR 光谱有高度的一致性。尤其 是NH₃和HCN这两个蛋白质热解产物中所独有物质 的吸收峰(966 cm⁻¹和714 cm⁻¹),同时在蛋白质和猪 肉原样中被观察到,说明蛋白质的热解是造成猪肉原 样第三个失重峰的主要原因。另外,在该温度下,开 始有少量的烃类和醛类物质生成,并在FTIR图谱上 反应出较弱的吸收峰7和8。值得一提的是,蛋白质 热解时生成的HNCO(峰11,2251 cm⁻¹)并没有在冻干 猪肉和猪肉原样的热解中观察到,说明脂肪的存在抑 制了HNCO的生成。

除此之外,脂肪与蛋白质之间的相互反应也不可

编号	波数/cm ⁻¹	官能团	对应物质	参考文献
1	4000~3500	υ Ο-Η ;υ _{as} Ο-Η	H ₂ O	[31-33]
2	1875~1275	δΟ-Η	H_2O	[31-33]
3	3400~3325	υ N-H	酰胺	[32-34]
4	1652	υ C=O	酰胺	[32-34]
5	1560	δ N-H	酰胺	[32-34]
6	1360~1130	υ C-N	酰胺	[32-34]
7	3100~2850	υС-Н	烃类	[31,34]
8	2860~2770	υ C=O	醛类	[34]
9	2400~2240	v _{as} C=O	CO_2	[31,33-34]
10	780~560	$v_{as} C=O$	CO_2	[31,33-34]
11	2251		HNCO	[33-34]
12	1760~1685	υ C=O	羧酸,脂肪酸	[32,34-36]
13	1120~1097	δ С-Н	羧酸,脂肪酸	[32,34-36]
14	913	ү О–Н	羧酸,脂肪酸	[32,34-36]
15	1500~1300	δ С-Н	芳香烃	[32,34]
16	1300~1100	υ C-O	酯类	[35-36]
17	966		NH_3	[33-34]
18	714		HCN	[33-34]

表3 参考文献中不同官能团的红外谱带对照表 Table 3 Functional groups of the main identified bands according to published FTIR data

注:υ-伸缩振动;υ_a-不对称伸缩振动;δ-弯曲振动;γ-面外弯曲振动。

Note: v- stretching vibration; v_{as} - asymmetric stretching vibration; δ - bending vibration; γ - out-of-plane bending vibration.

忽略。文献[11,37]指出,在热解过程中,脂肪会通过 水解作用生成大量的羧酸(峰13.1120~1097 cm⁻¹). 蛋白质则会通过脱羧作用生成胺类物质,或者通过脱 氨作用生成NH₃(峰17,966 cm⁻¹)。这些羧酸与胺类 物质(或氨气)会发生反应形成酰胺。因而在图2c 中,猪肉原样与冻干猪肉FTIR关于酰胺物质的峰(尤 其是峰4,1652 cm⁻¹ 与峰5,1560 cm⁻¹)相比蛋白质更 宽。说明在猪肉原样与冻干猪肉热解过程中,除了蛋 白质自身产生的酰胺类物质之外,还存在部分蛋白质 与脂肪相互反应生成酰胺物质。

当热解温度升到 396 ℃时,在蛋白质的 FTIR 图 上已经观察不到明显的吸收峰了,只有极少量的CO2 吸收峰9和羧酸的吸收峰13。此时,影响猪肉原样热 解的主要因素集中在脂肪上。从图2d可以看出,猪 肉原样的FTIR 图上的吸收峰与脂肪FTIR 的吸收峰 高度吻合,主要包括烃类物质(峰7)、醛类物质(峰 8)、脂肪酸(峰12,13)与芳香烃(峰15),还包括少量 的CO₂(峰9,10)和酯类(峰16)。

通过上述分析可以看出,猪肉热解的过程首先是 水分的蒸发,此时伴随着少量的小分子多肽、脂肪酸 与酯类的挥发。当温度达到108℃时,水分蒸发速率 达到峰值,此时开始有CO2的生成。当水分蒸发结束 后,蛋白质率先开始热解,产生大量的CO₂,并生成如 酰胺、羧酸、芳香烃、NH3和HCN等热解产物,蛋白质 的热解在309℃时达到峰值。在此阶段,部分蛋白质 已经开始与脂肪发生反应,生成一些酰胺类物质。随 后,脂肪开始超越蛋白质成为影响猪肉热解的关键因 素,其热解产物的产量,如烃类、醛类、脂肪酸与芳香 烃等物质,也跟随着脂肪的热解在不断地增长。当温 度达到396℃时,脂肪的热解达到最高峰,而后热解 过程逐渐结束。可以预见,焚烧炉的运行过程中,回 转窑的出口烟气中不仅含有大量的可燃有机气体,为 二燃室进一步焚烧提供原料,还含有如NH₃和HCN 这样的NOx的前驱物质,这需要焚烧炉中添加脱硝装 置以保证烟气的达标排放。

农业环境科学学报 第37卷第9期

2.3 样品的热解动力学分析

根据章节2.1中的分析,本文将猪肉原样热解过 程分为四个阶段,分别为干燥阶段(0.10<α<0.18),水 分蒸发阶段(0.18<α<0.50),热解阶段1(0.50<α<0.59) 和热解阶段2(0.59< α <0.90)。其中,于燥阶段与水分 蒸发阶段的动力学参数按照章节1.4中的方法求取。 热解阶段1与2的动力学参数则按照章节1.3中的热 解动力学参数方法求取。此外,由于冻干猪肉、脂肪 和蛋白质中不含水分,这三者的热解动力学参数也按 照章节1.3中的方法求取。求得的参数结果总结于表 4中。

对脂肪与蛋白质来说,线性拟合度良好,可以分 别达到0.993 与0.975。蛋白质的活化能为80.8 kJ· mol⁻¹,小于脂肪的206 kJ·mol⁻¹。说明蛋白质相比脂 肪而言,更容易分解。对于冻干猪肉来说,线性拟合 度仅有0.902。这表明作为由脂肪与蛋白质所构成的 混合物,冻干猪肉的热解过程并不能使用单一的反应 模型 $f(\alpha) = (1-\alpha)^{0.931}$ 来表示。

同理,猪肉原样也不能用单一的反应模型表示。 本次研究将猪肉原样的热解过程分为上述提到的四 个阶段,对每个阶段分别求取相关的动力学参数,采 用分段拟合,最后归纳出一条完整的拟合曲线,见图 3中实线部分。此外,通过表4可以看出,水分的干燥 和蒸发阶段的动力学参数是不同的,这表明控制猪肉 原样中水分的干燥和蒸发的机理是不同的,前者的水 分是被动地扩散到环境中,而后者则是由温度的升高 而导致的主动失水过程。这与2.1章中热重分析的结 果相一致。

此后,观察两个热阶段的动力学参数数据可以发 现,阶段1中所求得的活化能与指前因子的数值与蛋 白质的相近,说明此时的热解过程由蛋白质主导。而

表4 猪	皆肉原样。	冻干猪肉。	、脂肪与蛋白	质失重过程	星中相关的]动力学参数
------	-------	-------	--------	-------	-------	--------

Table 4	Kinetic	narameters	of raw	pork.	freeze-	dried	pork	. fat . a	nd	proteir
I able 4	KINCHC	parameters	01 1 a w	purk	, IICCZC	uneu	PULK	, 1ai , a	nu	protein

	项目	k	m		n	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	$\ln (A) / \min^{-1}$	r^2
猪肉原样	干燥阶段(0.10<α<0.18)	-6.35×10 ⁻²	1.00	8.24×10 ⁻²	_	_	_	0.999
	水分蒸发阶段(0.18<α<0.50)	-1.45×10 ⁻⁵	4.13	-0.348	—	—	—	0.995
	热解阶段1(0.50<α<0.59)	—		—	4.73	80.2	15.6	0.994
	热解阶段2(0.59<α<0.90)	—	_		0.558	98.1	15.2	0.989
冻干练	者肉(0.10<α<0.90)	—	_		0.931	86.6	13.7	0.902
眉眉	方(0.10<α<0.90)	—		—	1.40	206	35.1	0.993
蛋白	质(0.10<α<0.90)	—		_	3.18	80.8	15.4	0.975







阶段2相应的数值与脂肪相差较多,这说明阶段2中 不单单是脂肪的热解过程,还受到未反应完毕的蛋白 质的影响。

考虑到猪肉原样是由水、脂肪与蛋白质三者所构成。因此根据表1中水、脂肪和蛋白质在猪肉原样中的含量,可以将水的失重曲线和脂肪、蛋白质的失重曲线根据式(6)相叠加,从而推算出猪肉原样的失重过程,见图3中虚线部分。

 $\alpha_r = c_w \alpha_w + c_r \alpha_r + c_p \alpha_p$ (6) 式中, c 代表物质的组分含量, F 代表热解过程中的物 质最后剩余的含量, 而下标 r, w, f, p 分别代表猪肉原 样、水、脂肪与蛋白质, **∞**则代表了结束状态。

但是,通过叠加的方法获得的模拟数据从热解阶段2开始出现模拟结果普遍小于实验值。这说明在 猪肉原样热解时,内部的脂肪与蛋白质热解过程并不 是简单叠加,两者的相互反应加剧了彼此的热解。这 也从质量损失的角度印证了脂肪与蛋白质之间存在 着生成酰胺的相互反应。所以,在同样温度下,叠加 法获得的理论值小于实验值。与此同时,脂肪与蛋白 质存在的相互反应使得猪肉原样的热解过程比脂肪 单独热解变得迅速,由此带来的猪肉原样在热解阶段 2失重峰相较脂肪来说,向低温段移动,该情况在图1 (b)中也可以观察到。

3 结论

本文以猪肉为代表,通过比对猪肉原样、冻干猪肉、脂肪和蛋白质的TG-FTIR实验结果,从而归纳总结出水、脂肪与蛋白质在猪肉热解过程中分别起到的作用。

(1)热解开始阶段(<180 ℃)不仅存在水分的蒸

发,还伴随着脂肪与蛋白质的初步分解,尤其是小分 子多肽、脂肪酸与酯类的挥发。

(2)蛋白质的分解集中于热解过程低温阶段(180~ 300 ℃),并伴随着 CO₂、NH₃和 HCN 等无机气体的释 放,以及酰胺、羧酸和芳香类等有机物质的产生。

(3)脂肪的热解主要集中于热解高温阶段(300~500 ℃),并产生烃类、醛类、脂肪酸与芳香烃等可燃有机气体。

(4)热解过程中,脂肪与蛋白质之间也会发生反 应,生成大量酰胺类物质,并加速病死猪的热解过程。

通过此次研究,可以获得病害牲畜尸体在回转窑 内的热解特征,为后续回转窑热解焚烧炉的设计,以 及利用该焚烧炉实现对病害牲畜尸体的大规模处理 提供理论依据。

参考文献:

- [1] 国家统计局. 牲畜饲养年度数据[EB/OL].[2016-07-07]. http://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=C01
 National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. Annual data of livestock breeding[EB/OL].[2016-07-07]. http://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=C01
- [2] Hu Y, Feng Y, Huang C, et al. Occurrence, source, and human infection potential of Cryptosporidium and Enterocytozoon bieneusi in drinking source water in Shanghai, China, during a pig carcass disposal incident[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48 (24) : 14219– 14227.
- [3] Gwyther C L, Jones D L, Golyshin P N, et al. Bioreduction of sheep carcasses effectively contains and reduces pathogen levels under operational and simulated breakdown conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10):5267-5275.
- [4] Staroń P, Kowalski Z, Staroń A, et al. Thermal treatment of waste from the meat industry in high scale rotary kiln[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(6):1-12.
- [5] Jie W, Du X, Zhang Y, et al. Effect of substrate on identification of microbial communities in poultry carcass composting and microorganisms associated with poultry carcass decomposition[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2016, 64(36):6838–6847.
- [6] Rodríguez-abalde Á, Flotats X, Fernández B. Optimization of the anaerobic co-digestion of pasteurized slaughterhouse waste, pig slurry and glycerine[J]. Waste Management, 2017, 61:521-528.
- [7] Ramirez A D, Humphries A C, Woodgate S L, et al. Greenhouse gas life cycle assessment of products arising from the rendering of mammalian animal byproducts in the UK[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(1):447-453.
- [8] Zheng J, Zhu M, Wu H. Alkaline hydrothermal liquefaction of swine carcasses to bio-oil[J]. Waste Management, 2015, 43:230–238.
- [9] Zhang Z, Ji J. Waste pig carcasses as a renewable resource for production of biofuels[J]. Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(2):

204-209.

- [10] Hassen-Trabelsi A B, Kraiem T, Naoui S, et al. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char[J]. Waste Management, 2014, 34(1):210-218.
- [11] Debono O, Villot A. Nitrogen products and reaction pathway of nitrogen compounds during the pyrolysis of various organic wastes[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015, 114:222-234.
- [12] Demirbas A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(2):803-815.
- [13] Gwyther C L, Williams A P, Golyshin P N, et al. The environmental and biosecurity characteristics of livestock carcass disposal methods: A review[J]. Waste Management, 2011, 31(4):767-778.
- [14] Zhu H, Yan J, Jiang X, et al. Study on pyrolysis of typical medical waste materials by using TG-FTIR analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1/2):670-676.
- [15] Song H, Liu G, Zhang J, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 156:454-460.
- [16] Yang J, Chen H, Zhao W, et al. TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2016, 117(1):296-309.
- [17] Meng A, Zhou H, Qin L, et al. Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis[J]. *Journal of Analyti*cal & Applied Pyrolysis, 2013, 104(11):28-37.
- [18] Liu Q, Zhong Z, Wang S, et al. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2011, 90(2):213-218.
- [19] 彭云云,武书彬.TG-FTIR 联用研究半纤维素的热裂解特性[J]. 化 工进展, 2009, 28(8):1478-1484.
 PENG Yun-yun, WU Shu-bin. Characteristics and kinetics of sugarcana bagasse hemicellulose pyrolysis by TG-FTIR[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(8):1478-1484.
- [20] Ma Y, Wang J, Zhang Y. TG-FTIR study on pyrolysis of Enteromorpha prolifera[J]. Biomass Conversion & Biorefinery, 2017:1-7.
- [21] Peng X W, Ma X Q, Lin Y S, et al. Co-pyrolysis between microalgae and textile dyeing sludge by TG-FTIR: Kinetics and products[J]. Energy Conversion & Management, 2015, 100(2):391-402.
- [22] Hao J, Che Y, Tian Y, et al. Study on thermal cracking characteristics and kinetics of oil sand bitumen and its SARA fractions by TG-FTIR [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(2):1295-1309.
- [23] Ma Y, Wang J, Zhang Y. TG-FTIR study on pyrolysis of waste printing paper[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2017: 129 (2):1125-1232.
- [24] Tian L, Shen B, Xu H, et al. Thermal behavior of waste tea pyrolysis

by TG-FTIR analysis[J]. *Energy*, 2016, 103:533-542.

- [25] Wu X, Xiong E, Wang W, et al. Universal sample preparation method integrating trichloroacetic acid/acetone precipitation with phenol extraction for crop proteomic analysis[J]. *Nature Protocol*, 2014, 9(2): 362–374.
- [26] Vyazovkin S, Burnham A K, Criado J M, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520(1/2):1–19.
- [27] 郭泗勇. 炼焦煤流化床干燥动力学研究及数值模拟[D]. 武汉:华中 科技大学, 2016.

GUO Si-yong. The coking coal in fluidized bed drying dynamics research and numerical simulation[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2016.

- [28] Li C, Suzuki K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13:594-604.
- [29] Shahbaz M, Yusup S, Inayat A, et al. The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review[J]. *Renewable & Sustainable En*ergy Reviews, 2017, 73:468–476.
- [30] Cascarosa E, Gea G, Arauzo J. Thermochemical processing of meat and bone meal: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Re*views, 2012, 16:942–957.
- [31] Fang S, Yu Z, Ma X, et al. Co-pyrolysis characters between combustible solid waste and paper mill sludge by TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Energy Conversion & Management*, 2017, 144:114-122.
- [32] Fan H, He K, Wang J. Study of sewage sludge pyrolysis liquids using comprehensive two-dimensional gas chromatography / time-of-flight mass spectrometry[J]. Fuel, 2016, 185:281-288.
- [33] Gómez-siurana A, Marcilla A, Beltrún M, et al. TGA/FTIR study of tobacco and glycerol-tobacco mixtures[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 573:146-157.
- [34] Lazdovica K, Liepina L, Kampars V. Catalytic pyrolysis of wheat bran for hydrocarbons production in the presence of zeolites and noble-metals by using TGA-FTIR method[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 207:126-133.
- [35] Rohman A, Sismindari, Erwanto Y, et al. Analysis of pork adulteration in beef meatball using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy [J]. Meat Science, 2011, 88(1):91–95.
- [36] Kraiem T, Hassen-trabelsi A B, Naoui S, et al. Characterization of the liquid products obtained from Tunisian waste fish fats using the pyrolysis process[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138:404-410.
- [37] Douda J, Basiuk V A. Pyrolysis of amino acids: Recovery of starting materials and yields of condensation products[J]. *Journal of Analyti*cal & Applied Pyrolysis, 2000, 56(1):113-121.