

5 种生物质基本性质分析

胡 敏,于凤文,洪机剑,计建炳*

(浙江工业大学 化学工程学院,浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室,浙江 杭州 310014)

摘 要:以铜藻、羊栖菜(海洋植物)、小麦秸秆(草本植物)、毛竹、杉木(木本植物)为研究对象,对其进行元素分析、化学组成分析、工业分析、金属元素含量分析以及热重分析。结果表明:铜藻、羊栖菜中氮和硫的含量较高;竹子的纤维素和半纤维素含量最高,分别为 49.36%、16.35%;杉木木质素含量最高为 34.27%;铜藻和羊栖菜的灰分含量较高,分别为 16.59%和12.40%。TG 和 DTG 结果显示,杉木和竹子的热解速率快,与两者挥发分含量较高的结果相吻合。分析结果可为不同资源化方法利用不同生物质提供指导。

关键词:生物质;元素分析;化学组成分析;工业分析;金属元素含量测定;热重分析
中图分类号:S718.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2017)03-0052-04

Basic Properties of Five Kinds of Biomass

HU Min, YU Feng-wen, HONG Ji-jian, JI Jian-bing*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Zhejiang Provincial
Key Laboratory of Biofuel, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)

Abstract: Five different kinds of biomass were used materials to conduct elemental analysis, composition analysis, industry analysis, metal content analysis and thermal gravimetric analysis, including marine plants, *Sargassum horueri* and *S. fusiforme*, herbal plant, *Triticum aestivum*, woody plants, *Phyllostachys edulis* and *Cunninghamia lanceolata* (woody plants), to found a solid basis for their further utilization in the future. The results showed that *S. horueri* and *S. fusiforme* contained higher contents of nitrogen and sulfur than the other three. Bamboo contained the highest cellulose and hemicellulose: 49.36% and 16.35%, respectively, while *C. lanceolata* was found the highest content of lignin (34.27%). *S. horueri* and *S. fusiforme* had high ash content due to their outstanding accessibility to the metal ion in environment. TG and DTG results indicated remarkable pyrolysis rate of *C. lanceolata* and bamboo, resulting in high volatile content. The work reinforced the basic knowledge of biomass and provided different pathways for biomass utilization, depending on their characteristics separately.

Key words: biomass; element analysis; chemical composition analysis; industry analysis; determination of metal elements content; gravimetric analysis

世界对不可再生化石燃料的依赖度接近 90%,不断增加的人口需要新的能源来保证人类的持续活动^[1]。生物质作为一类可再生资源受到广泛关注^[2],国内外研究者对生物质的成分进行分析以便其高效转化利用。J. P. S. Veiga^[3]等针对木薯作为

能源原料的潜力开展了相关研究,测定了 3 个品种木薯废物中的元素含量、工业组成和化学组成。S. Darmawan^[4]等对不同木质纤维素生物质的化学成分和含量进行分析,挥发分含量较高、纤维素结构较少的生物质最有潜力产生多孔碳。L. Wang^[5]等测

收稿日期:2016-10-26 修回日期:2016-11-23
基金项目:浙江省海洋经济创新发展区域示范成果转化及产业化项目(2015-83)。
作者简介:胡 敏,男,在读硕士,研究方向:生物质裂解。E-mail:867842892@qq.com
*通信作者:于凤文,女,博士,教授,研究方向:生物质裂解和资源化。E-mail:yufw@zjut.edu.cn

试了 3 种玉米秸秆的物理、化学特性。成聘睿^[6]等对龙竹秆材的化学成分进行测定,考察其作为制浆造纸原料的可行性。吴向文^[7]等对竹柳材化学性质进行了研究,认为竹柳材可作为人造板材料。但鲜见对铜藻和羊栖菜基本性质及其后续催化裂解生成液体能源的研究。我国生物质种类众多,分析生物质的基本性质,选择恰当的方法实现不同性质生物质的转化利用具有科学意义。

1 材料与方法

1.1 主要材料和仪器

铜藻(*Sargassum horneri*)、羊栖菜(*Sargassum fusiforme*,浙江温州)、小麦(*Triticum* spp.) 秸秆(山东枣庄)、毛竹(*Phyllostachys edulis*,浙江绍兴)、杉木(*Cunninghamia lanceolata*) 屑(湖南怀化),所有原材料均粉碎至 0.15~0.18 mm 备用。

冰醋酸、乙醚、乙醇、淀粉、碘化钾、重铬酸钾、65%硝酸、浓硫酸、硫代硫酸钠、氢氧化钠、3,5-二硝基水杨酸、酒石酸钾钠、苯酚、无水亚硫酸钠、葡萄糖均为市售分析纯试剂。

Lambda 35 型紫外分光光度计(PerkinElmer 公司);vario MACRO 元素分析仪(德国 Elementar 公司);725ES 电感耦合等离子质谱仪(美国瓦里安);METZSCH TG209F3 型热重仪(德国耐驰);P330 型马弗炉(德国纳博热);METTLER TOLEDO XS205DU 型电子分析天平(瑞士梅特勒)。

1.2 方法

生物质元素分析主要测定原料中 C、H、O、N、S 的含量,采用 vario MACRO elementar 测定 5 种生物质原料中 C、H、O、N、S 的含量;生物质化学组成分析主要测定原料中纤维素、半纤维素和木质素的含量,采用 72%硫酸法测定木质素含量^[8],酸水解法测定纤维素含量^[9],比色法测定半纤维素含量^[10];生物质工业分析主要测定 5 种生物质原料中水分、灰分、挥发分和固定碳的含量,结合 GB/T28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》^[11]和 GB/T212—2008《煤的工业分析方法》^[12]测定 5 种生物质原料中的水分、灰分、挥发分和固定碳的含量;采用 Varian 725ES 电感耦合等离子体质谱测定 5 种生物质原料中的金属元素含量。采用 METZSCH TG209F3 型热重仪对 5 种生物质原料进行热重分析。

2 结果与分析

2.1 元素分析、化学组成分析、工业分析和金属元素分析

铜藻和羊栖菜的 N 含量分别为 2.10% 和 2.47%,而杉木、小麦秸秆和毛竹的 N 含量分别为 0.09%、0.94% 和 0.29%。

铜藻和羊栖菜的 S 含量分别为 1.39% 和 1.54%,杉木、小麦秸秆和毛竹的 S 含量分别为 0.11%、0.39% 和 0.11%(表 1)。

表 1 5 种生物质的基本性质分析结果
Table 1 Analysis results of the basic properties of five kinds of biomass

样品名称		铜藻 (<i>Sargassum horneri</i>)	羊栖菜 (<i>Sargassum fusiforme</i>)	杉木 (<i>Cunninghamia lanceolata</i>)	小麦秸秆 (<i>Triticum</i> spp.)	毛竹 (<i>Phyllostachys edulis</i>)
元素分析/%	C	34.74	39.95	47.38	42.11	47.13
	H	4.93	5.37	6.29	5.81	6.02
	O	46.51	45.34	43.52	43.12	42.56
	N	2.10	2.47	0.09	0.94	0.29
	S	1.39	1.54	0.11	0.39	0.11
化学组成分析/%	纤维素	47.40	40.57	34.16	43.09	49.36
	半纤维素	12.33	12.16	15.07	16.23	16.35
	木质素	17.42	15.50	34.27	11.84	24.07
工业分析/%	水分	17.56	21.47	4.29	5.76	5.07
	灰分	16.59	12.40	1.33	8.33	2.01
	挥发分	59.45	63.79	87.25	79.63	87.36
	固定碳	6.40	2.34	7.13	6.55	5.56
金属元素分析 (mg·kg ⁻¹)	铝	51.5	49.8	12.0	44.8	88.5
	铜	1.4	5.0	0.9	4.1	3.8
	钾	23 645.6	2 375.0	1 279.8	21 320.0	3 316.5
	钠	4 881.9	15 572.9	201.8	248.0	63.3
	锰	18.9	6.6	14.4	31.4	32.5
	锌	9.8	5.7	4.1	11.3	12.1
	钡	30.4	24.5	5.5	32.0	5.1
	铬	2.3	7.9	6.9	14.2	8.0

铜藻和羊栖菜的水分含量较高接近 20%，灰分含量 10%~20%。杉木和毛竹的灰分较低，分别仅 1.33% 和 2.01%，两者的挥发分较高达到 87%。各种生物质中的灰分含量从小到大依次为：木本植物<草本植物<海洋植物，挥发分的含量从小到大依次为：海洋植物<草本植物<木本植物。

同一海域铜藻和羊栖菜中 K 元素含量分别为 23 645.6 mg·kg⁻¹ 和 2 375.0 mg·kg⁻¹；Na 元素含量分别为 4 881.9 mg·kg⁻¹ 和 15 572.9 mg·kg⁻¹。铜藻和羊栖菜中其他元素含量具较大差异。

2.2 热重分析

5 种生物质的主要失重峰在 200~400℃ 之间，其中铜藻和羊栖菜出现了双峰(图 1、图 2)。200~400℃ 温度区间内 5 种生物质挥发分析出量约占整个温度区间挥发分析出量的 70%~90%，400℃ 以后，曲线从上到下依次是羊栖菜、铜藻、小麦秸秆、竹子、杉木，说明羊栖菜的灰分含量最高，杉木灰分含量最低。

竹的 C 含量较高，可能是因为杉木、毛竹中木质素含量较高。海洋植物体内的氧含量稍高于陆生植物，可能因为空气中的氧气主要来自藻类的光合作用。生物质的 3 种主要成分为纤维素、半纤维素和木质素，其中半纤维素最易热解，纤维素次之，木质素最难热解且耗时最长，半纤维素、纤维素分解后主要生成挥发物，木质素热解后主要生成碳。所以，较高的半纤维素、纤维素含量与较低的木质素含量的生物质适合作为热解的原料。

一般而言，金属元素含量越高，灰分含量越高，海洋植物的灰分含量明显高于陆生植物，与金属元素含量测定结果相吻合。生物质的灰分含量与其碳含量呈负相关关系，碳含量越高，灰分含量越低；挥发分含量与灰分含量呈负相关关系，灰分含量越高，挥发分含量越低。

各种生物质原料中金属元素的含量存在较大差异，这主要与它们的生长环境有关。各种植物对金属离子的吸收具有选择性^[13]，导致了不同生物质中金属元素的含量存在较大差异。

同一海域的铜藻和羊栖菜元素含量差异可能因为不同的水生植物对不同金属选择性富集的结果。3 种陆生植物收集自不同的地方，它们的金属离子含量也存在差异，与它们生存的土壤环境以及各自对金属元素的选择性富集有关，与文献报道相一致^[14-15]。

对 5 种生物质进行了热重分析，TG 曲线和 DTG 曲线，生物质热解主要分为 3 个阶段^[16]，首先，水及一些抽出物的析出阶段；然后是半纤维素和纤维素大量分解以及木质素的软化和分解，在该阶段热解速率很快，生物质 TG 曲线急剧下滑，DTG 曲线出现峰值；最后为木质素缓慢分解过程，热失重曲线及热解速率趋于平缓。

5 种生物质的主要失重曲线与生物质中木质素、纤维素、半纤维素等组成有关。杉木的损失峰相对于小麦秸秆和竹子有点滞后，可能是它的内部结构较为致密所导致的。TG 曲线显示生物质挥发分含量越高，其热解速率越快，热解结束后总失重率越大。5 种生物质挥发分析与工业分析结果吻合。

高纤维素、半纤维素含量，低木质素含量的铜藻和羊栖菜适合作为热解气化或液化的原料。毛竹的纤维素、半纤维素的含量之和达到了 65.71%，且纤维素结构较为致密，较适合作为生物炭原料。杉木中纤维素和半纤维素的含量较低，木质素含量较高，较高的木质素含量利于提取酚类物质，但裂解过程中易产生结焦。秸秆灰分中硅含量较高，致使产油率较低，生物炭品质较差，而其制沼气的技术已经比

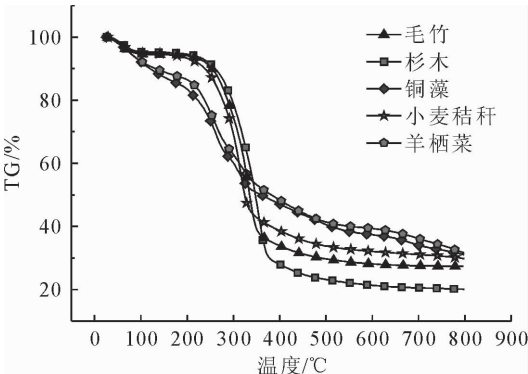


图 1 生物质失重曲线

Fig. 1 Weight loss curves of biomass

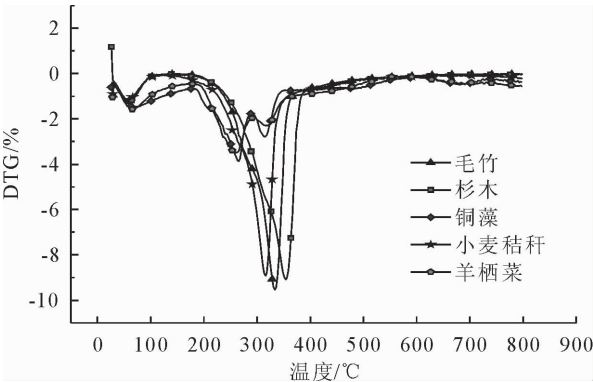


图 2 生物质失重速率曲线

Fig. 2 Weight loss rate curve of biomass

3 结论与讨论

铜藻、羊栖菜的 N 和 S 含量高于 3 种陆生植物可能是因为海洋植物中蛋白质含量较高。杉木、毛

较成熟,所以,小麦秸秆一般通过生化转化来制取沼气。

参考文献:

[1] KIM S K. Springer handbook of marine biotechnology[M]. Berlin Heidelberg:Springer-Verlag Berlin Heidelberg,2015.

[2] 赵蒙蒙,姜曼,周祚万. 几种农作物秸秆的成分分析[J]. 材料导报,2011,25(16):122-125.

ZHAO M M,YAN M,ZHOU Z W. The components analysis of several kinds of agricultural residues[J]. Materials Review, 2011,25(16):122-125. (in Chinese)

[3] VEIGA J P S,VALLE T L,FELTRAN J C,*et al.* Characterization and productivity of cassava wasteand its use as an energy source[J]. Renewable Energy,2016,93:691-699.

[4] DARMAWAN S,WISTARA N J,PARI G,*et al.* Characterization of lignocellulosic biomass as raw material for the production of Porous carbon-based materials[J]. Bioresources,2016,11(2):3561-3574.

[5] WANG L,LIU R,SUN C,*et al.* Classification and comparison of physical and chemical properties of corn stalk from three regions in China[J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering,2014,7(6):98-106.

[6] 成聘睿,史正军,刘瑞华,等. 龙竹秆材化学成分分析[J]. 西北林学院学报,2015,30(4):236-239.

CHENG D R,SHI Z J,LIU R H,*et al.* Chemical composition of *Dendrocalamus giganteus*[J]. Journal of Northwest Forestry University,2015,30(4):236-239. (in Chinese)

[7] 吴向文,赵智强,王喜明,等. 竹柳材化学性质及其变异性研究[J]. 西北林学院学报,2016,31(2):239-243.

WU X W,ZHAO Z Q,WANG X M,*et al.* Chemical properties and variations of salix discolor[J]. Journal of Northwest Forestry University,2016,31(2):239-243. (in Chinese)

[8] 沈琦,王敏,艾宁,等. 农林废弃物成分分析及其综合利用前景展望[J]. 可再生能源,2009,27(1):58-61.

SHEN Q,WANG M,AI N,*et al.* Component analysis and prospects for comprehensive utilization of agricultural and for-

estry wasters[J]. Renewable Energy Resources,2009,27(1):58-61. (in Chinese)

[9] 梁冬. 椰棕丝中纤维素及木质素含量的测定方法[J]. 轻纺工业与技术,2014,43(4):127-128.

[10] 王金主,王元秀,李峰等. 玉米秸秆中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. 山东食品发酵,2010(3):44-47.

WANG J Z,WANG Y X,LI F,*et al.* Determination of cellulose,hemicellulose and lignin in corn stalk[J]. Shandong Food Fermentation,2010(3):44-47. (in Chinese)

[11] GB/T 28731-2012. 固体生物质燃料工业分析方法[S]. 2012

[12] GB/T 212-2008 煤的工业分析方法[S]. 2008

[13] 黄灵芝,曾光明,黄国和,等. 黑藻对铅离子的生物吸附[J]. 化工环保,2008,28(4):288-291.

HUANG L Z,ZENG G M,HUANG G H,*et al.* Adsorption of Pb²⁺ in water onto *Hydrilla verticillata*[J]. Environment Protection of Chemical Industry,2008,28(4)288-291. (in Chinese)

[14] 潘义宏,王宏锭,谷兆萍,等. 大型水生植物对金属的富集与转移[J]. 生态学报,2010,30(23):6430-6441.

PAN Y H,WANG H B,GU Z P,*et al.* Accumulation and translocation of heavy metals by macrophytes[J]. Acta Ecologica Sinica,2010,30(23):6430-6441. (in Chinese)

[15] 朱维晃,杨元根,毕华,等. 海南土壤中 Zn、Pb、Cu、Cd 4 种重金属含量及其生物有效性的研究[J]. 矿物学报,2004,24(3):239-244.

ZHU W H,YANG Y G,BI H,*et al.* Research on hte total bioavailable concentrations and bioabail ability of Zn,Pb,Cu, and Cd in soils in Hainan Province[J]. Acta Mineralogica Sinica,2004,24(3):239-244. (in Chinese)

[16] 朱恂,李刚,冯云鹏,等. 重庆地区 7 种生物质的成分分析及热重实验[J]. 重庆大学学报:自然科学版,2006,29(8):44-48.

ZHU X,LI G,FENG Y P,*et al.* Thermogravimetric experiments and component analysis of biomass in Chongqing[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2006,29(8):44-48. (in Chinese)