第41卷 第4期　　华 中 农 业 大 学 学 报　　Vol.41 No.4
2022年 7月　　Journal of Huazhong Agricultural University　　Jul. 2022,87～95

周檀,张鑫,杨龙元,等.两步水热法处理不同模式病死猪制备的生物油特性研究[J].华中农业大学学报,2022,41(4):87-95.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2022.04.012

两步水热法处理不同模式病死猪制备的生物油特性研究

周檀[1],张鑫[1],杨龙元[2],樊晨昕[1],袁巧霞[1]

1.农业农村部长江中下游农业装备重点实验室/华中农业大学工学院/华中农业大学农业碳中和工程技术与装备研究中心,武汉 430070; 2.湖北理工学院环境科学与工程学院,黄石 435003

摘要　为实现病死畜禽多目标产物高值转化,研究了微波-常规两步水热法处理不同模式病死猪模型化合物制备生物油及其相关特性。结果显示:蛋白质(P)、脂质(L)和碳水化合物(C)比例为5∶20∶1以及20∶5∶1时模型化合物试验组的生物油产率随着终端常规水热温度的升高呈现出先升高后降低的趋势,P∶L∶C为12∶12∶1时模型化合物试验组的生物油产率随着常规水热温度的升高而持续地升高。在相同反应条件下脂质含量较高的模式病死猪模型化合物制备的生物油热值相对较高,三组分对生物油热值的交互作用不仅与组分比例有关也与反应温度有关。3种模式病死猪模型化合物制备的生物油总氮转化率均在260 ℃时达到最大值,水相产物总氮转化率均在280 ℃时达到最大值,调控N元素的迁移提高生物油的品质具有可行性。P∶L∶C为5∶20∶1的模型化合物试验组仅经微波水热处理制备的生物油有最佳的综合燃烧性能,其最大的综合燃烧特性指数为8.22×10^{-7} K^{-3}/min,脂质含量的增加可以提高病死猪水热生物油的综合燃烧性能。

关键词　水热处理; 生物油; 病死猪; 模型化合物; 高值转化; 无害化处理

中图分类号　S216.2; X705　　**文献标识码**　A　　**文章编号**　1000-2421(2022)04-0087-09

中国是畜禽养殖大国,为保障畜牧养殖业的健康稳定发展,病死畜禽无害化处理工作非常重要[1]。病死畜禽尸体携带大量致病病毒又富含能源资源物质,水热处理作为一种绿色环保高效的生物质转化技术对于实现病死畜禽的无害化处理和资源化利用具有广阔的应用前景[2]。

水热处理具有的高温高压可以有效杀灭病死畜禽尸体中的病原菌。加拿大食品检验局和美国食品药品监督管理局已经批准了使用亚临界水解处理感染牛海绵状脑病的动物组织,在180 ℃和1.2 MPa条件下水解40 min可以完全破坏朊病毒蛋白[3]。另一方面,病死畜禽机体是含水率较高的物料,其包含的水分可以作为水热处理过程中的反应剂和催化剂,非常适合采用水热处理技术进行资源化转化。目前已经有学者开展了水热转化制备高值产物的相关研究,Zheng等[4]研究了在碱性条件下水热液化处理病死猪制备生物油,该生物油可替代化石燃料应用于锅炉,且生物油中还含有一定量的羟甲基糠醛等有价值的化学原料成分。王金泽等[5]水热转化鸡、鸭、猪这3种典型的病死畜禽制取生物油,3种生物油均含有高含量的长链烷烃,经提纯后适合用作生物航空煤油。Yang等[6]研究了水热液化处理猪尸体制备生物原油,生物油产率最高为55.6%,其热值最大可达42.5 MJ/kg,几乎与石油原油的热值(42.9 MJ/kg)相当。

上述研究均采用常规的高温高压亚临界水热处理,目前微波加热的水热处理方法因其加热均匀、加热速率快以及操作简便等优点也引起人们关注,特别是其微波辐射能与水分子耦合形成介电加热,可以改善相关目标产物的特性[7]。Zhang等[8]研究发现在相同反应条件下,微波水热处理病死鸡制备生物油比常规水热法更有利于提高生物油产率和改善生物油热值与综合燃烧性能。但是由于微波水热反应器的材料受微波加热特性的影响难耐高温高压,

收稿日期: 2022-02-16
基金项目:国家自然科学基金项目(31872400)
周檀,E-mail:897138913@qq.com
通信作者: 袁巧霞,E-mail:qxyuan@mail.hzau.edu.cn

需要在高温高压条件下转化的组分难以通过微波水热进行完全有效转化，现有相关研究多以微波水热作为预处理方式以提高相关目标产物产率或者改善其产物特性。Dai等[9]发现毛竹屑通过微波水热预处理后可减少其固相产物氧元素含量，提高其热解生物油的品质，Chen等[10]采用同样方法处理城市污泥，也得到类似的结果。也有研究根据蛋白和脂肪组分特点，利用两步水热处理法，在低温段促进蛋白质等组分水解形成水相产物，而在高温段促使脂肪等组分液化转化成高值生物油[11]，但其操作多在两步法之间增加了固液分离步骤，这种实验条件的分离手段难以在实际生产中规模化应用[12]。

为实现病死畜禽多目标产物高值转化以及其可能的推广应用，同时考虑不同畜禽中蛋白质、脂肪等实际组分高度异质性和复杂性，难以揭示其目标组分转化的影响机制，本研究以模型化合物为试验原料，采用无中间分离过程的微波水热-常规水热两步法处理病死猪，研究两步水热终端温度对病死猪模型化合物生物油转化的作用机制，以期实现高附加值生物油的调控制备。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本研究以病死猪的主要组分（蛋白质、脂质、碳水化合物类）的模型化合物作为原料，蛋白质的模型化合物选用牛血清白蛋白（德国Biofroxx有限公司，纯度≥98%），脂质的模型化合物选用甘油和油酸的混合物（二者按1∶3的物质的量比进行混合），碳水化合物以葡萄糖作为模型化合物，甘油、油酸和葡萄糖（分析纯）均购自国药集团化学试剂有限公司。在本研究中选用小猪、育肥猪和瘦肉型育成猪3个饲养阶段的养殖猪作为模式病死猪，其主要组分蛋白质、脂质和糖类的比例（P∶L∶C）分别为20∶5∶1、5∶20∶1以及12∶12∶1，按此3种比例配制混合模型化合物作为不同饲养阶段病死猪试验组原料。

1.2 试验方法

本试验采用两步水热法，第一步为微波水热预处理，各模型化合物试验组均采用相同的处理温度（200 ℃），第二步为常规的高温高压水热法，终端水热温度设计为260、280和300 ℃ 3个处理水平。微波水热试验利用微波反应器（MDS-15，上海新仪微波化学科技有限公司），常规水热试验在间歇式高温高压磁力反应釜（GSH-L，山东威海嘉毅化工机械有限公司）中进行。在微波水热反应开始前，按照料液比5 g∶40 mL准确称量原料与超纯水混合置于微波水热反应罐中，待升温至设定温度（200 ℃）后保温60 min，微波水热处理完成后直接将混合产物转移至高温高压反应釜中进行第二步常规水热处理，设定其反应温度分别为260、280、300 ℃，保温时间仍为60 min，当保温完成后对反应罐进行降温，待其冷却至室温后开盖排出气体，反应后的固液混合物经二氯甲烷洗涤萃取，通过高速离心和真空抽滤分离得到固相和液相产物，前者置于105 ℃烘箱中烘干至恒质量，称质量后干燥密封保存，后者再次通过二氯甲烷萃取得到水相和萃取相产物，用量筒量取水相产物的体积，萃取相经旋转蒸发器蒸发去除二氯甲烷（IKA-RV10 Rota vapor with IKA-HB10，德国IKA）得到油相产物，定义为生物油。生物油和水相产物置于−20 ℃冰箱中密封保存待测。每组试验设置2个重复，试验结果取其平均值。微波-常规两步水热处理制备生物油流程如图1所示。

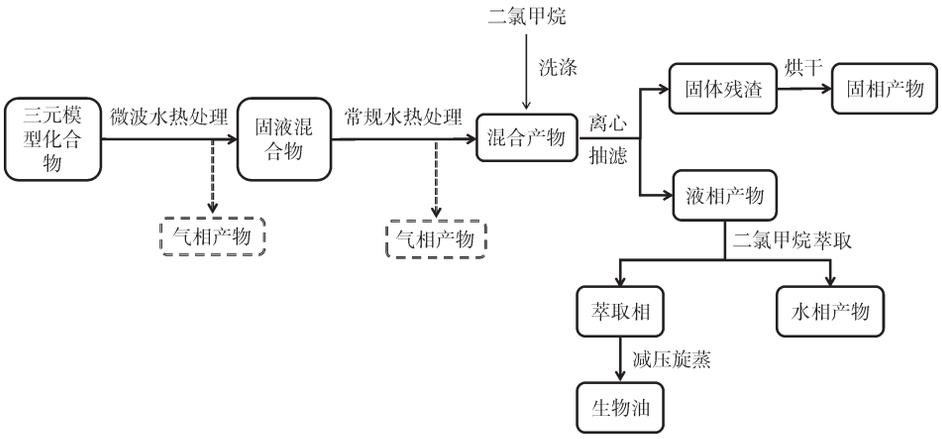


图1 微波-常规水热两步处理制备生物油流程图

Fig.1 The process of producing bio-oil by microwave-conventional hydrothermal

1.3　分析方法

生物油和固相产物产率分别按式(1)和(2)计算：

$$生物油产率=\frac{生物油质量}{原料干物质质量}\times 100\% \tag{1}$$

$$固相产物得率=\frac{固相产物质量}{原料干物质质量}\times 100\% \tag{2}$$

生物油中C、H、O、N元素含量利用Elementar Vario PYRO cube and Isoprime100(德国elementar)元素分析仪进行测定。生物油中的热值则按照Dulong公式[13]进行计算，其表达式如下所示：

$$HHV=0.3383C+1.422(H-O/8) \tag{3}$$

式(3)中，HHV(higher heating value)为生物油的高位热值，MJ/kg；C、H、O分别为生物油中碳、氢、氧元素的含量，%。

生物油和水相产物中总氮(total N，TN)含量的测定：样品经微波消解仪(MARS-6，美国CEM)完成消解后，消解液通过全自动化学分析仪(Smartchem-200，意大利AMS)进行总氮测试。总氮转化率定义如下公式：

$$C_{TN\text{-}A}=\frac{W_{TN\text{-}A}}{W_{TN\text{-}M}}\times 100\% \tag{4}$$

$$C_{TN\text{-}O}=\frac{W_{TN\text{-}D}}{W_{TN\text{-}M}}\times 100\% \tag{5}$$

$$C_{TN\text{-}L}=C_{TN\text{-}A}+C_{TN\text{-}D} \tag{6}$$

$$C_{NH_3\text{-}N}=\frac{W_{NH_3\text{-}N}}{W_{TN\text{-}M}}\times 100\% \tag{7}$$

$$C_{Org\text{-}N}=C_{TN\text{-}A}-C_{NH_3\text{-}N} \tag{8}$$

式(4)～(6)中$C_{TN\text{-}A}$、$C_{TN\text{-}O}$、$C_{TN\text{-}L}$分别为水相产物、生物油和液相产物中总氮的转化率，$W_{TN\text{-}A}$、$W_{TN\text{-}O}$、$W_{TN\text{-}M}$分别为水相产物、生物油和液相产物中总氮的质量。式(7)～(8)中$C_{NH_3\text{-}N}$和$C_{Org\text{-}N}$分别为水相产物中氨氮和有机氮的转化率，$W_{NH_3\text{-}N}$为水相产物中氨氮的质量。

生物油的燃烧热性能采用同步热分析仪(SDTQ600，美国TA公司)进行分析，其具体步骤为：称取(6±0.5) mg生物油样品置于坩埚中，以空气作为载气，气体流量为100 mL/min，升温速率为20 ℃/min，温度范围是从室温升温至650 ℃，然后降温冷却。

根据热重分析(thermogravimetry，TG)结果计算生物油的综合燃烧特性指数S和可燃性指数C_r[14]，其计算公式如下：

$$S=\frac{DTG_{max}\cdot DTG_{mean}}{T_i^2\cdot T_b} \tag{9}$$

$$C_r=\frac{DTG_{max}}{T_i^2} \tag{10}$$

式(9)及(10)中，DTG_{max}为最大燃烧失重速率，%/min；DTG_{mean}为平均燃烧失重速率，%/min；T_i为着火温度，K；T_b为燃尽温度，K。

2　结果与分析

2.1　两步水热终端温度对生物油及固相产物产率的影响

微波-常规两步水热处理模式下不同模型化合物试验组的生物油以及固相产物产率分别如图2A、B所示，P∶L∶C为5∶20∶1及20∶5∶1的模型化合物试验组生物油产率随着终端常规水热温度的升高呈现出先升高后降低的趋势，P∶L∶C为12∶12∶1模型化合物试验组生物油产率随着终端水热温度的升高而持续升高。

从图2中以看出在第一步微波水热处理阶段，生物油的产率随着脂质含量降低而降低，在常规水热阶段，当反应温度为280 ℃和300 ℃时，P∶L∶C为

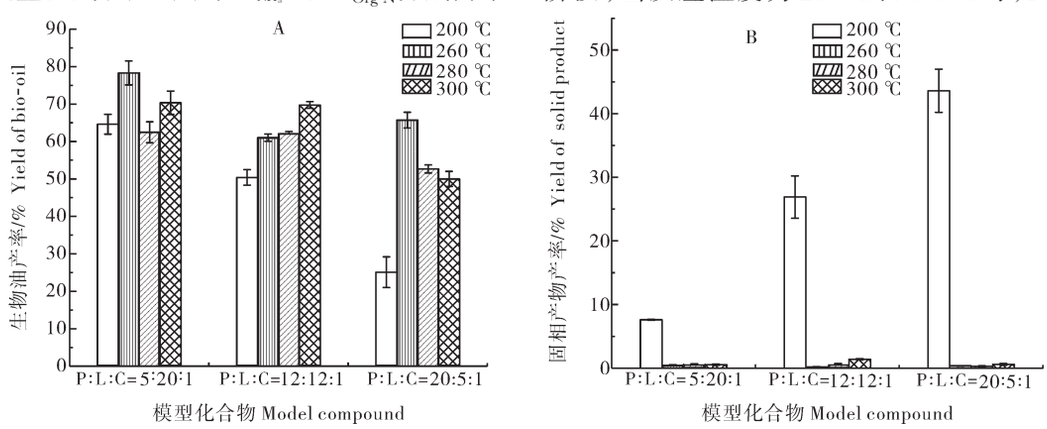


图2　各模型化合物试验组生物油和固相产物产率

Fig.2　Product yield of ternary model compound under microwave-conventional two-step hydrothermal treatment

5:20:1以及12:12:1模型化合物试验组生物油产率几乎相当,以280 ℃为例,P:L:C为5:20:1和12:12:1模型化合物试验组的生物油产率分别为62.45%和62.05%。在微波水热处理阶段,固相产物产率随着蛋白质比例的提升而升高,20:5:1模型化合物试验组固相产物产率高达43.6%,各模型化合物试验组经终端常规水热处理后均仅有较低含量的固相产物残留,随着终端水热温度的升高其产率并未有明显的变化,本研究中固相产率仅为0.2%~1.4%。

2.2 生物油的元素组成

微波-常规水热两步水热处理下各模型化合物试验组生物油元素组成以及高位热值HHV测定结果(表1)显示,各模型化合物试验组生物油中N元素的相对含量均随着反应温度的升高而呈现出先增加后减少的趋势。生物油中的总氮含量也随着温度的升高而先增加后减少,说明适当温度会促进N元素在生物油中富集,更高的温度会促进生物油中含N物质分解迁移到其他产物中。同一反应温度条件下,生物油中N元素的相对含量与原料中蛋白质含量成正比,高含量的N元素不利于生物油开发利用为生物燃料,而且蛋白质比例较高时其生物油热值相对较低,在相同反应温度条件下P:L:C为20:5:1时其生物油热值均最低,脂质含量较高时其生物油热值相对较高,但是三组分在适当的比例下会对生物油热值提升有一定的协同作用,如在260和280 ℃的反应温度条件下,P:L:C为12:12:1时生物油热值分别为38.71和36.35 MJ/kg,而这2个温度条件下,P:L:C为5:20:1时其生物油热值分别为37.55和35.53 MJ/kg,这说明三组分的交互作用既与其组合比例有关也与温度有关,这进一步说明了通过改变相关反应参数和控制投料比例来实现调控生物油品质的可能性。

表1 各模型化合物试验组的生物油元素分析

Table 1 The element analysis of bio-oil obtained from two-step hydrothermal treatment of model compound

模型化合物 Model compound	反应温度/℃ Temperature	高位热值/(MJ/kg) Higher heating value	元素含量/% Content of element					H/C	O/C
			N	C	H	S	O		
P:L:C= 5:20:1	200	39.37±0.02	0.50±0.02	75.13±0.06	11.43±0.03	0	12.95±0.01	1.826	0.129
	260	37.55±0.01	2.69±0.04	72.78±0.44	10.80±0.15	0.11±0.01	13.63±0.32	1.781	0.140
	280	35.53±0.19	2.68±0.04	70.10±0.02	10.39±0.12	0.24±0.02	16.60±0.08	1.779	0.178
	300	39.72±0.04	1.98±0.04	76.23±0.06	11.06±0.04	0.63±0.03	10.10±0.03	1.741	0.099
P:L:C= 12:12:1	200	38.59±0.03	1.63±0.46	73.66±0.27	11.25±0.02	0.43±0.04	13.04±0.17	1.833	0.133
	260	38.71±0.10	4.44±0.39	73.88±0.17	10.94±0.04	0.43±0.01	10.33±0.53	1.777	0.105
	280	36.35±0.58	3.83±0.18	71.24±0.13	10.38±0.35	0.5±0.06	14.07±0.25	1.748	0.148
	300	38.00±1.21	3.45±0.02	71.87±0.13	11.26±0.71	0.42±0.03	13.02±0.84	1.880	0.136
P:L:C =20:5:1	200	33.61±1.21	2.03±0.15	65.04±1.43	10.88±0.31	0.31±0.01	21.75±1.61	2.007	0.251
	260	31.58±0.38	5.12±0.01	65.04±0.04	9.21±0.25	0.89±0.01	19.75±0.24	1.699	0.228
	280	33.97±0.69	5.38±0.35	68.21±0.57	9.66±0.29	0.81±0.04	15.95±0.47	1.699	0.175
	300	33.46±0.42	4.94±0.10	70.85±0.36	8.53±0.37	0.86±0.02	14.83±0.08	1.445	0.157

根据元素分析结果绘制的混合模型化合物Van-Krevelen相图(图3)可以更加直观地展现水热处理过程中发生的相关反应。P:L:C为20:5:1时,随着温度的升高其脱水脱羧反应更强烈,其生物油中氢元素和氧元素的相对含量更低。对于P:L:C为5:20:1的混合模型化合物,在260和280 ℃时主要发生脱水反应使得生物油中氢元素的相对含量降低而氧元素的相对含量仍较高,其生物油的热值也降低。

从图3也能看出,不同阶段的模型化合物在不同反应温度条件下其水热反应也不尽相同,P:L:C为5:20:1的模型化合物试验组在300 ℃时脱水脱羧反应均得以强化,而且脱羧反应进行得更加剧烈,因此,其生物油中氢元素的相对含量略有降低,氧元素的相对含量降低更加明显。此时H/C为1.741,O/C为0.099,在相同反应温度条件下,P:L:C为12:12:1的模型化合物试验组脱水脱羧反应均未见明显加强,因此其生物油中氢元素和氧元素均保持着较高的相对含量,其H/C(1.880)以及O/C(0.136)均较高,但是其生物油热值要低于P:L:C为5:20:1的模型化合物试验组生物油热值。

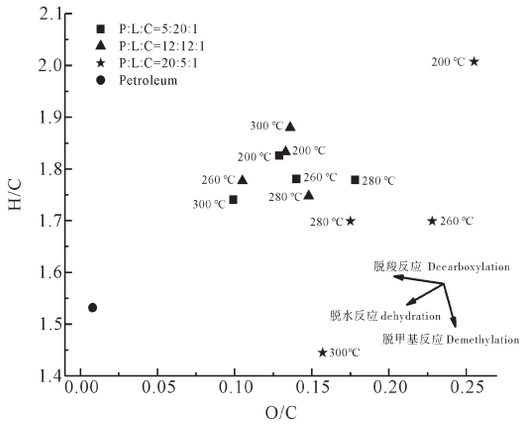


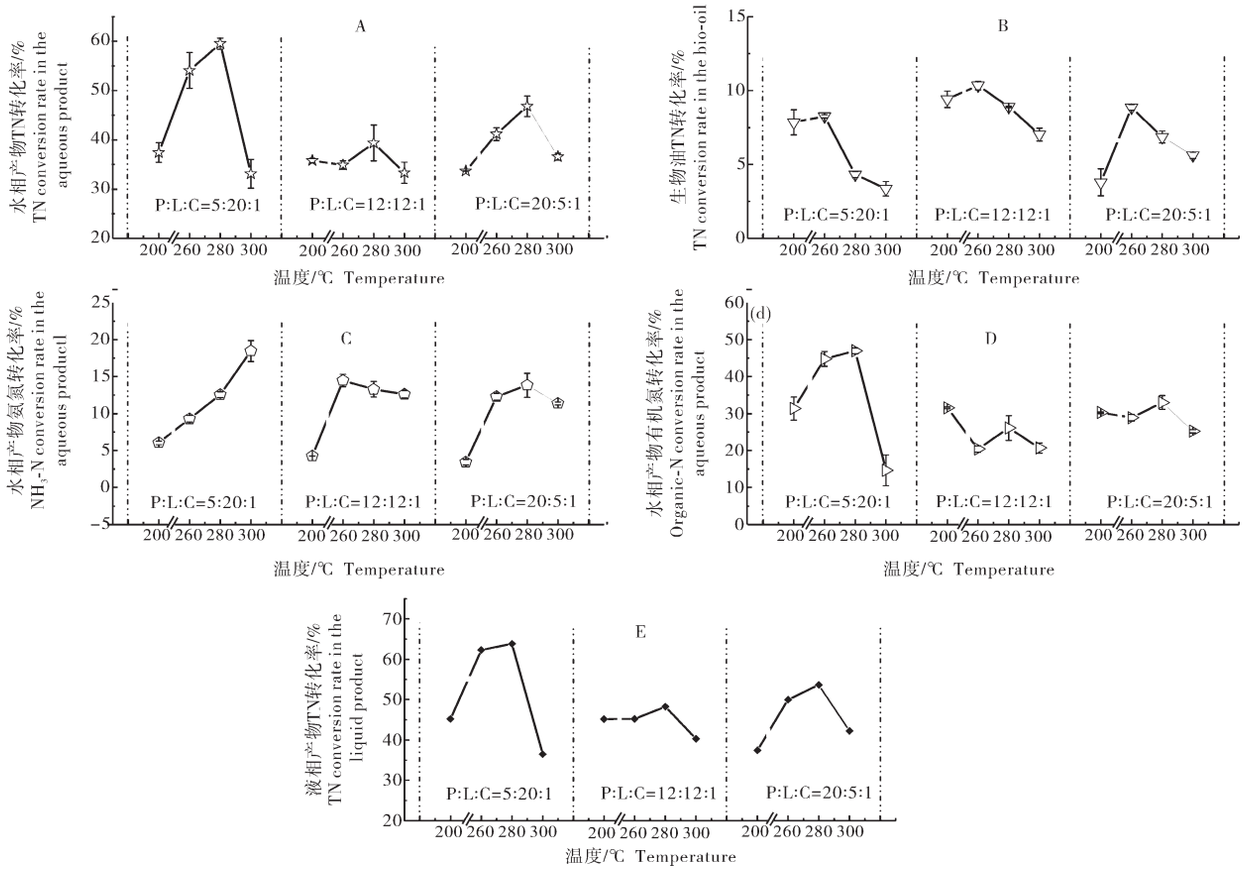
图3　生物油 Van-Krevelen 相图

Fig.3　Van-Krevelen phase diagram of bio-oil

2.3　两步水热终端温度对液相产物中N元素的迁移的影响

各模型化合物试验组的水相产物和生物油的总氮转化率如图4所示。3个模型化合物试验组的水相产物TN转化率均是随着终端水热温度升高而呈现出先增加后减小的趋势，生物油TN转化率呈现出相同的趋势，其也与生物油元素分析的结果相对应。值得注意的是3个模型化合物试验组的生物油TN转化率均在260 ℃时达到最大值，水相产物TN转化率均在280 ℃时达到最大值，因此，改变反应参数调控N元素的迁移具有一定的可操性。

各模型化合物试验组液相产物TN转化率随着常规水热温度升高同样呈现出先增加后减小的变化规律，说明液相产物中N元素随着反应温度的提高迁移到其他相产物中，另外，液相产物最高TN转化率温度为280 ℃，其也与水相产物获得最高TN转化率温度一致，说明了N元素往水相产物中迁移占有主导地位，因此如何减少生物油中N元素含量，促进更高比例的N元素迁移至水相产物中，值得进一步研究。



A：水相产物TN转化率；B：生物油TN转化率；C：水相产物氨氮转化率；D：水相产物有机氮转化率；E：液相产物TN转化率。A：TN conversion rate in the aqueous product；B：TN conversion rate in the bio-oil；C：NH_3-N conversion rate in the aqueous productl；D：Organic-N conversion rate in the aqueous product；E：TN conversion rate in the liquid product.

图4　两步水热处理下液相产物中不同形态N的转化率

Fig.4　Conversion rate of different forms of N in the liquid product from two-step hydrothermal treatment of model compound

水相产物中N的存在形式可以分为无机氮和有机氮，其中无机氮以氨氮为主，所有模型化合物试验组的水相产物中未检测到硝态氮的存在。P:L:C为5:20:1时其水相产物氨氮转化率随着终端水热反应温度的升高而持续增加，P:L:C为12:12:1以及20:5:1时的水相产物氨氮转化率则随着终端水热反应温度的升高而先增加后减少。P:L:C为5:20:1时其水相产物的有机氮转化率则随着终端水热反应温度的升高而先增加后减少，另外，2个模型化合物试验组的有机氮转化率未见规律性的变化，但是总体来看，随着终端反应温度的持续升高，其有机氮转化率均有减小的趋势。

2.4 生物油的燃烧性能

两步水热处理下各模型化合物试验组的生物油TG-DTG曲线如图5所示，3个模型化合物试验组在微波水热处理阶段的生物油在燃烧过程中均只见1个失重速率峰，P:L:C为5:20:1的模型化合物试验组经两步水热处理得到的生物油在燃烧过程中观察到2个失重速率峰（图5A），P:L:C为12:12:1以及20:5:1的三元模型化合物经两步水热处理制备的生物油在燃烧过程中出现3个失重速率峰（图5B、C）。

生物油燃烧的第一阶段（S1）主要发生的是生物油中低分子的轻质组分的蒸发氧化，此阶段（50～320 ℃）在所有反应条件下制备生物油的燃烧过程中均能观察到，从TG-DTG曲线上可以明显看到所有模型化合物在微波水热处理阶段生成的生物油远超常规水热处理阶段生成生物油的失重速率，这说明第二步常规水热处理有利于生物油中重质组分的生成。

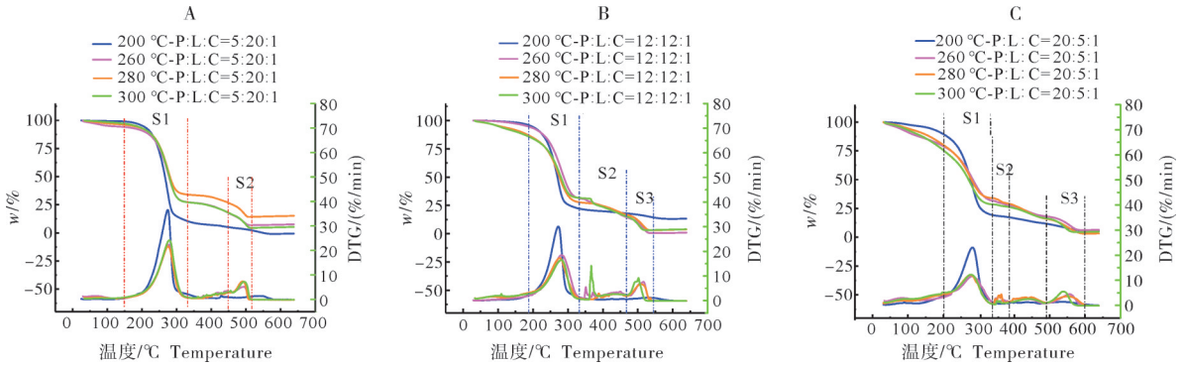


图5 不同模型化合物试验组生物油的TG-DTG曲线

Fig.5 TG-DTG curve of bio-oil

第二阶段（S2）主要是生物油中的重质组分开始分解，此阶段（320～400 ℃）重质组分分解的可挥发性产物发生再聚合反应，最终形成焦炭。P:L:C为5:20:1的模型化合物试验组经两步水热处理生成的生物油均未在此阶段观察到明显的失重速率峰，生物油只发生轻微的失重，说明其在此阶段以再聚合焦化反应生成焦炭为主。而另外2个模型化合物试验组经两步水热处理得到的生物油均在此阶段有明显的失重速率峰，这一方面可能是脂质含量较高的模型化合物抑制了生物油中重质组分的生成，另一方面可能是蛋白质含量的提高促进了生物油中重质组分的形成。

第三阶段（S3）为焦炭的燃烧阶段，所有经两步水热处理制备的生物油在燃烧过程中均有此阶段，该阶段是前2个阶段形成的焦炭在富氧环境中进行燃烧。3个模型化合物中只经第一步微波水热处理制备的生物油在燃烧过程中均未见后2个燃烧阶段，说明仅经过微波水热处理的模型化合物更倾向于形成低分子化合物迁移到生物油中。

根据生物油的TG-DTG曲线分析生物油的燃烧特性评判其作为生物燃料的品质，其相关燃烧特性参数如表2所示。经两步水热处理后的生物油的着火点温度比经仅一步微波水热处理的生物油的着火点温度有所降低，可能是两步水热处理后有些相对分子质量更低的物质迁移到生物油中。生物油的综合燃烧指数越高意味着其具有更佳的综合燃烧特性。从表2中可以看出，同种模型化合物试验组原料只经一步微波水热处理生成的生物油比经两步水热处理制取的生物油有更佳的综合燃烧特性；在相同的处理条件下，脂质含量高的模型化合物试验组的生物油具有更佳的综合燃烧特性，蛋白质含量高的模型化合物制备生物油的综合燃烧特性较差。P:L:C为5:20:1的模型化合物试验组仅经微波水热处理的生物油有最大的综合燃烧特性指数（$8.22\times10^{-7}\ K^{-3}/min$），

表 2　两步水热处理下生物油燃烧特性参数

Table 2　Combustibility characteristic parameters of bio-oil obtained from two-step hydrothermal treatment of model compound

模型化合物 Model compound	反应温度/℃ Temperature	着火点温度/℃ T_i	燃尽温度 /℃ T_b	最大燃烧失重速率/(%/min) DTG_{max}	平均燃烧失重速率/(%/min) DTG_{mean}	可燃性指数/(K^{-2}/min) C_r	综合燃烧特性指数/(K^{-3}/min) S
P:L:C=5:20:1	200	236	576	36.56	4.94	5.65×10^{-6}	8.22×10^{-7}
	260	229	511	22.30	5.97	4.94×10^{-6}	6.71×10^{-7}
	280	231	508	21.66	6.10	4.88×10^{-6}	6.66×10^{-7}
	300	232	514	24.13	6.04	5.26×10^{-6}	7.25×10^{-7}
P:L:C=12:12:1	200	234	589	30.05	4.64	4.33×10^{-6}	6.29×10^{-7}
	260	228	539	18.44	5.65	3.71×10^{-6}	5.10×10^{-7}
	280	213	538	17.28	5.02	3.55×10^{-6}	4.52×10^{-7}
	300	214	523	16.50	5.25	3.61×10^{-6}	4.58×10^{-7}
P:L:C=20:5:1	200	236	621	23.06	4.10	2.74×10^{-6}	4.08×10^{-7}
	260	189	592	11.58	3.94	2.16×10^{-6}	2.47×10^{-7}
	280	191	602	12.09	3.96	2.18×10^{-6}	2.53×10^{-7}
	300	182	575	12.27	4.01	2.57×10^{-6}	2.79×10^{-7}

而且其最大燃烧失重速率 DTG_{max} 同样为最大值(36.56 %/min)。P:L:C 为 20:5:1 的模型化合物试验组经两步水热处理的生物油的综合燃烧特性指数随着常规水热温度的升高而逐渐升高。从表 2 还发现，生物油的综合燃烧特性指数与生物油的最大燃烧失重速率呈现出正相关的趋势；较高的综合燃烧特性指数也对应着较高的可燃性指数。

3　讨　论

本研究结果表明，在常规水热处理阶段，混合模型化合物的生物油产率相比于在微波水热处理阶段的提升可以归因为高温促进原料中固体组分的迅速分解，这也导致了固相产物产率的急剧减少，随着常规反应温度的升高生物油产率继续增加主要是由于水相产物中小分子物质发生再聚合等反应，生成的物质又迁移到生物油中，而继续提高反应温度会加剧生物油的裂解促进气相产物的生成，进而导致生物油产率的降低[15]。郑冀鲁等[16]在 150～400 ℃进行水热液化处理病死猪时也得到相似的结果，其生物油的最大产率于 250 ℃时获得，随后生物油的产率随着温度的升高开始下降。P:L:C 为 12:12:1 时生物油产率在本试验设定的反应温度条件下未出现下降的拐点，一方面可能是该配比下制备的生物油热稳定性更强，另一方面可能是由于该配比下三组分特别是脂质和蛋白质的交互作用更利于生物油的生成，这对于调控生物油的制备具有重要的意义。通过提高微波-常规两步水热的终端处理温度可以明显促进固相产物的分解，提高不同模式病死猪模型化合物的生物油产率。相较于传统化石能源的元素组成[17]，不同模式病死猪模型化合物经两步水热处理后仍含有较高比例的氮氧元素，对其进行脱氮脱氧处理是其燃料化利用的关键。

开发病死畜禽水热生物油作为生物燃料，其含有的氮在燃烧过程中会以 NO_X 等含氮有害气体形式释放出来[18]，对大气环境会造成二次污染，而另一方面氮如果能迁移回收至水相产物中，可以将其开发为液体肥料，有利于实现多元化高值产品的利用，进一步提升水热处理病死畜禽的经济效益。原料中固体组分特别是蛋白质在常规水热处理阶段已经基本水解或者分解，生物油中 N 含量的提升主要来自水相产物中小分子物质的再聚合以及氨基化合物与葡萄糖美拉德反应生成的 N 杂环物质，温度的提升促使生物油中含 N 化合物分解再次溶解到水相产物中使得水相产物中 TN 含量增加，二者存在相互转化的可逆反应[19]。在更高的反应温度条件下水相产物 TN 转化率的下降主要由于水相产物中含 N 物质分解往气相产物中迁移，如蛋白质和氨基酸脱氨反应的加剧使得更多游离氨析出释放到气相产物中，同样高温也会促进生物油含 N 物质的裂解迁移至气相产物中[20]。水相产物中氨氮主要来自氨基酸或者其

他水溶性含N有机物的脱氨作用[18],脂质含量的提高在一定程度上会促进水相产物中的脱氨作用。水相产物中有机氮含量的增加主要来自原料中蛋白质的降解生成的水溶性含N有机物,而其中一些不稳定的含N有机物也会发生降解生成无机态的氨氮,引起有机氮含量的降低[19]。两步水热法通过提高终端处理温度在一定程度上可以减少生物油中N元素的含量,而促进其往水相产物中迁移。通过改变反应参数,调控多元化高值产物的制备具有可行性。

本研究中蛋白质含量较高的模型化合物制备的生物油的综合燃烧性能较差,而脂质含量高的模型化合物制备的生物油的综合燃烧性能较佳,微波-常规两步水热降低了生物油的着火点温度,但未能有效提高其综合燃烧性能。

参考文献 References

[1] 张哲,周晓峰,王会肖,等.新冠疫情期间病死畜禽的无害化处理[J].兽医导刊,2020(5):51,71.ZHANG Z,ZHOU X F,WANG H X,et al.Harmless disposal of dead livestock and poultry during COVID-19[J].Veterinary orientation,2020(5):51,71(in Chinese).

[2] 张鑫,吴可,周檀,等.病死鸡微波水热处理制备生物油及其特性研究[J].太阳能学报,2019,40(11):3196-3203.ZHANG X,WU K,ZHOU T,et al.Characteristics of bio-oil from microwave hydrothermal of dead chicken[J].Acta energiae solaris sinica,2019,40(11):3196-3203(in Chinese with English abstract).

[3] MEKONNEN T H, MUSSONE P G,EL-THAHER N,et al.Subcritical hydrolysis and characterization of waste proteinaceous biomass for value added applications[J].Journal of chemical technology & biotechnology,2015,90(3):476-483.

[4] ZHENG J L,ZHU M Q,WU H T.Alkaline hydrothermal liquefaction of swine carcasses to bio-oil[J].Waste management,2015,43:230-238.

[5] 王金泽,邵敬爱,张雄,等.典型病死畜禽水热转化特性研究[J].可再生能源,2019,37(1):7-12.WANG J Z,SHAO J A,ZHANG X,et al.Study on the characteristics of hydrothermal transformation of dead livestock carcasses[J].Renewable energy resources,2019,37(1):7-12(in Chinese with English abstract).

[6] YANG C,WANG S Z,REN M M,et al.Hydrothermal liquefaction of an animal carcass for biocrude oil[J].Energy & fuels,2019,33(11):11302-11309.

[7] AFOLABI O D, SOHAIL M A. Microwaving human faecal sludge as a viable sanitation technology option for treatment and value recovery: a critical review[J]. Journal of environmental management,2017,187:401-415.

[8] ZHANG X, WU K, YUAN Q X.Comparative study of microwave and conventional hydrothermal treatment of chicken carcasses: bio-oil yields and properties[J/OL]. Energy, 2020, 200(22): 117539[2022-02-16]. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115877.

[9] DAI L L,HE C,WANG Y P,et al.Comparative study on microwave and conventional hydrothermal pretreatment of bamboo sawdust:hydrochar properties and its pyrolysis behaviors[J].Energy conversion & management,2017,146:1-7.

[10] CHEN G Y,HU M T,DU G Y,et al.Hydrothermal liquefaction of sewage sludge by microwave pretreatment[J].Energy & fuels,2019,34(2):1145-1152.

[11] 庄修政,黄艳琴,阴秀丽,等.高蛋白藻类两步水热液化制备生物油的研究进展[J].石油学报(石油加工),2017,33(5):1007-1016.ZHUANG X Z,HUANG Y Q,YIN X L,et al.Research on bio-oil production from high-protein algae via two-step hydrothermal liquefaction[J].Acta petrolei sinica (petroleum processing section),2017,33(5):1007-1016(in Chinese with English abstract).

[12] GAO Y,REMON J,MATHARU A S.Microwave-assisted hydrothermal treatments for biomass valorisation:a critical review[J].Green Chem,2021,23:3502-3525.

[13] SESHASAYEE M S,SAVAGE P E.Oil from plastic via hydrothermal liquefaction:production and characterization[J/OL].Applied energy,2020,278:115673[2022-02-16].https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115673.

[14] 李世博,蒋恩臣,王明峰,等.油茶果壳连续热解挥发物多级冷凝生物油燃烧特性[J].农机化研究,2017,39(6):245-249.LI S B,JIANG E C,WANG M F,et al.Combustion characteristics of bio-oil from multistage condensation of *Camellia oleifera* shells continual pyrolysis volatiles[J].Journal of agricultural mechanization research,2017,39(6):245-249(in Chinese with English abstract).

[15] ZHU Z,ROSENDAHL L,TOOR S S,et al.Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil:effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation[J]. Applied energy,2015,137:183-192.

[16] 郑冀鲁,孔永平.肉质废物水热液化制备液体燃料[J].化工学报,2014,65(10):4150-4156. ZHENG J L,KONG Y P.Hydrothermal liquefaction of waste meat for liquid fuel[J].CIESC journal, 2014, 65(10): 4150-4156(in Chinese with English abstract).

[17] HONG C,WANG Z Q,SI Y X,et al.Preparation of bio-oils by hydrothermal liquefaction (HTL) of penicillin fermentation residue (PR):optimization of conditions and mechanistic studies[J/OL]. The science of the total environment, 2020, 761: 143216[2022-02-16].https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143216.

[18] PARSA M,JALILZADEH H,PAZOKI M,et al.Hydrothermal liquefaction of *Gracilaria gracilis* and *Cladophora glomerata* macro-algae for biocrude production[J].Bioresource technology,

2018,250:26-34.

[19] POSMANIK R,CANTERO D A,MALKANI A,et al.Biomass conversion to bio-oil using sub-critical water:study of model compounds for food processing waste[J].Journal of supercritical fluids,2017,119:26-35.

[20] ZHUANG X Z,HUANG Y Q,SONG Y P,et al.The transformation pathways of nitrogen in sewage sludge during hydrothermal treatment[J].Bioresource technology,2017,245:463-470.

Characteristics of bio-oil prepared from different models of sick and dead pigs by two-step hydrothermal treatment

ZHOU Tan[1],ZHANG Xin[1],YANG Longyuan[2],FAN Chenxin[1],YUAN Qiaoxia[1]

1.*Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-Lower Yangtze River*, *Ministry of Agriculture and Rural Affairs/College of Engineering*, *Huazhong Agricultural University/Technology & Equipment Center for Carbon Neutrality in Agriculture*, *Huazhong Agricultural University*, *Wuhan* 430070,*China*;
2.*School of Environmental Science and Engineering*, *Hubei Polytechnic University*, *Huangshi* 435003, *China*

Abstract The preparation of bio-oil from different models of sick and dead pigs with microwave-conventional two-step hydrothermal treatment and its related characteristics were studied to realize the high-value transformation of multi-target products of sick and dead livestock and poultry. The results showed that the bio-oil yield of the experiment group showed a trend of first increasing and then decreasing with the increase of the conventional hydrothermal temperature of the terminal when the ratio of protein(P), lipid(L) and carbohydrate(C) was 5:20:1 and 20:5:1. When P:L:C was 12:12:1, the bio-oil yield of the experiment group continued to increase with the increase of conventional hydrothermal temperature of the terminal. In general, the higher heating value (HHV) of bio-oil in model pigs with higher lipid content was relatively higher under the same reaction conditions. The interaction of the three components on the HHV of bio-oil was related not only to the proportion of components but also to the reaction temperature. The total-nitrogen (TN) conversion rate of bio-oils of the three models of sick and dead pigs reached the maximum value at 260 ℃, and that of aqueous phase products reached the maximum value at 280 ℃. It was feasible to regulate the migration of N element to improve the quality of bio-oil. The bio-oil prepared only by microwave hydrothermal treatment in the experiment group with P:L:C of 5:20:1 had the largest comprehensive combustion characteristic index of 8.22×10^{-7} K^{-3}/min. It is indicated that the increase of lipid content can improve the comprehensive combustion performance of hydrothermal bio-oil from sick and dead pigs.

Keywords hydrothermal treatment; bio-oil; sick and dead pig; model compound; high-value transformation; harmless treatment

（责任编辑：陆文昌，张志钰）