

碱木质素热解制备冶金还原剂研究进展

肖书卫 张声洲

赣州职业技术学院, 中国·江西 赣州 341500

摘要: 冶金行业亟需绿色替代还原剂以缓解焦炭高能耗、高污染及资源枯竭压力。碱木质素作为碱法制浆副产物, 年产量达数千万吨, 目前多被废弃, 造成资源浪费与环境负担。近年研究发现, 其热解过程可分为三阶段(100 - 300℃脱水脱挥、300 - 500℃大分子裂解、500℃以上碳化缩聚); 添加 Fe_2O_3 等催化剂可提升固定碳含量与还原活性。热解产物具备一定碳含量、转化率和反应活性, 可在高炉喷吹或直接还原铁工艺中部分替代焦炭, 降低碳排放与生产成本。该技术兼具资源循环利用与绿色低碳价值, 但尚处实验室及中试阶段, 需突破工艺优化与产物性能稳定性瓶颈, 方能实现规模化工业应用。

关键词: 冶金行业; 冶金还原剂; 降低碳排放; 碱木质素

Research progress on the preparation of metallurgical reducing agents by alkaline lignin pyrolysis

Xiao Shuwei, Zhang Shengzhou

Ganzhou Vocational and Technical College, China Jiangxi Ganzhou 341500

Abstract: The metallurgical industry urgently needs green alternative reducing agents to alleviate the pressure of high energy consumption, high pollution, and resource depletion of coke. Alkali lignin, as a byproduct of alkaline pulping, has an annual output of tens of millions of tons and is currently mostly discarded, causing resource waste and environmental burden. In recent years, research has found that the pyrolysis process can be divided into three stages: dehydration and devolatilization at 100-300 °C, macromolecular cracking at 300-500 °C, and carbonization and condensation at temperatures above 500 °C; Adding catalysts such as Fe_2O_3 can enhance the fixed carbon content and reduction activity. The pyrolysis products have a certain carbon content, conversion rate, and reactivity, which can partially replace coke in blast furnace injection or direct reduction of iron processes, reducing carbon emissions and production costs. This technology combines resource recycling and green low-carbon value, but it is still in the laboratory and pilot stage, and needs to break through the bottleneck of process optimization and product performance stability in order to achieve large-scale industrial applications.

Keywords: Metallurgical industry; Metallurgical reducing agent; Reduce carbon emissions; Alkali lignin

0 引言

冶金还原剂是金属氧化物还原为单质的关键介质, 当前主要依赖焦炭和无烟煤等化石燃料。焦炭虽具高固定碳含量、良好热强度与反应性, 但其生产伴生大量 SO_2 、 NO_x 及粉尘, 且优质炼焦煤日益稀缺、成本攀升; 无烟煤价格较低但反应性差、高温还原效率低, 亦存在环保压力。在全球强化环保监管与资源枯竭背景下, 开发绿色、可持续替代还原剂已成迫切需求。木质素作为仅次于纤维素的第二大天然可再生高分子, 年产量约 5000 万吨(主要来自造纸碱法制浆), 但利用率不足 2%, 多被低值燃烧或排放, 造成资源浪费与污染。其高含碳量、广谱来源及可再生性, 使其成为极具潜力的生物质基还原剂前驱体。经热解等转化所得木质素基生物炭, 兼具较高固定碳含量与反应活性, 有望替代传统还原剂。其中, 碱木质素系碱法制

浆中以 NaOH 溶出所得, 由愈创木基、紫丁香基和对 - 羟基苯基等苯丙烷单元通过醚键与 C—C 键交联构成三维网状结构; 富含酚羟基、甲氧基、羰基等官能团, 显著影响其热解行为与反应性; 分子量分布宽(数千至数十万), 小分子量组分溶解性与活性更优, 大分子量则热稳定性更高; 其结构还受原料种类及制浆条件(如温度、碱浓度)调控, 易发生降解或缩合, 进而影响后续功能化应用。

1 碱木质素来源与预处理

1.1 工业碱法制浆副产物

碱木质素主要源于碱法制浆过程, 即植物原料在 NaOH 与 Na_2S 混合液中高温高压蒸煮, 使木质素发生碱解反应而溶出, 实现与纤维素、半纤维素的分离。全球造纸工业每年通过该法产生大量含碱木质素的黑液, 每吨化学浆约副产 1.5 - 2 吨碱木质素; 若直接排放, 既污染环境又

浪费资源。但因其结构复杂、性质不稳定，高效利用仍具挑战。不同原料所得碱木质素结构存在差异：针叶木以愈创木基丙烷单元为主，阔叶木则兼有愈创木基和紫丁香基丙烷单元，这种结构差异显著影响其在冶金还原剂等下游应用中的热解性能。

1.2 分离纯化方法

为获得高纯度碱木质素，常采用酸沉淀法从碱法制浆黑液中初步分离：加硫酸或盐酸调 pH 至 2-3，使碱木质素因酚羟基质子化而析出。但所得产物纯度仅约 70%，含无机盐、半纤维素等杂质。为此需进一步纯化，常用有机溶剂（如乙醇、丙酮）萃取去除部分杂质，再结合超滤——选用合适孔径膜截留碱木质素、透过小分子杂质。经酸沉淀—萃取—超滤联用，碱木质素纯度可提升至 90% 以上，满足冶金还原剂等高端应用要求。

1.3 物化性质表征

对碱木质素进行物化性质表征，可为其结构认知与应用开发提供依据。元素分析表明其主要含 C（约 60%）、H（约 6%）、O（约 30%），并含少量 N（约 0.5%）和 S（约 0.3%）。FT-IR 谱图中 1270 cm^{-1} 附近吸收峰对应酚羟基， 1600 cm^{-1} 附近峰源于苯环振动，可有效识别甲氧基、羰基等官能团。热重分析（TGA）显示其热解主要集中于 $200-400^{\circ}\text{C}$ ，质量损失源于挥发分释放及化学键断裂，据此可确定热解起始温度与最大失重速率温度。扫描电子显微镜（SEM）则用于观察其颗粒形貌、尺寸及表面特征，为在冶金还原剂等领域的应用提供形貌学支撑。

2 热解机理与反应路径

2.1 热解温度影响规律

热解温度是影响碱木质素热解行为的关键因素。 $200-300^{\circ}\text{C}$ 时，以脱水、脱羧为主，释放少量水和 CO_2 ，生成甲酸、乙酸等小分子挥发物； $300-500^{\circ}\text{C}$ 时，醚键与 C-C 键大量断裂，酚类、醛类、酮类等挥发性产物显著增加，尤以 400°C 时酚类含量突出，同时形成可进一步转化为焦炭和气体的中间体；当温度超过 500°C ，热解加剧，焦炭产率上升，挥发分深度裂解， H_2 、 CH_4 等小分子气体产量明显提高（如 600°C 时氢气显著增多），焦炭结构更致密，固定碳含量和反应活性提升，利于冶金还原剂制备^[1]。

2.2 升温速率与停留时间

升温速率与停留时间显著影响碱木质素热解产物分布。较快升温速率（如 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）使物料迅速达热解温度，分子链快速断裂，挥发性产物增多、焦炭产率降低，其含量较 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时高约 20%；而慢速升温（如 $5^{\circ}\text{C}/$

min ）则利于分子重排与中间反应，焦炭结构更稳定，固定碳含量可达 80% 以上。停留时间同样关键：短停留（如 5min ）导致部分挥发物未及裂解即逸出，挥发性成分较 15min 时高约 15%；延长停留时间则促进二次反应，提升焦炭质量与产量，使热解更趋充分。

2.3 自由基反应与断键行为

碱木质素热解中，自由基反应起关键作用：高温使分子内化学键断裂，生成高活性自由基。其中 $\beta\text{-O-4}$ 等醚键最易断裂，产生较稳定的苯氧自由基（可结合或重排）和活泼的烷基自由基（易引发链断裂与重组，如加氢生成烷烃，氧化生成醛、酮）。此外，高温下（尤以 500°C 以上显著）碳-碳键亦发生断裂，导致苯丙烷单元解聚，生成芳香族与脂肪族小分子化合物。这些断键行为不仅决定热解产物的种类与分布，也深刻影响过程的动力学与热力学特性。深入理解自由基演化及断键路径，有助于阐明热解机理，为优化工艺与提升产物质量提供理论支撑。

3 热解产物调控策略

3.1 催化剂类型与作用机制

在碱木质素热解中，催化剂对产物分布与性质具有关键调控作用。金属催化剂（如 Ni、Fe、Co）可有效断裂醚键与 C-C 键、降低活化能、加速反应；其中 Ni 显著脱氧，使生物油含氧量由约 30% 降至 20%，热值从 20 MJ/kg 升至 25 MJ/kg 以上。金属氧化物催化剂（如 ZnO、CuO）亦具重要影响：ZnO 促进脱羧，抑制 CO_2 生成，提升生物油产率 10%-15%、生物炭产率 5%-10%。分子筛催化剂（如 HZSM-5）凭借规整孔道与酸性中心实现选择性催化，尤其强化芳构化反应，使生物油中芳烃含量由 20% 增至 30% 以上。三类催化剂作用机制各异——金属侧断键与脱氧，金属氧化物偏重脱羧与产率调控，分子筛则主司定向芳构化——共同拓展了碱木质素高值化利用路径^[2]。

3.2 气氛环境调控效应

气氛环境显著调控碱木质素热解产物的生成。惰性气氛（如氮气）抑制氧化，促进热裂解，所得生物油富含酚类（30%-40%）、醛类和酮类化合物；氧化性气氛（如空气或氧气）引发氧化反应，适量氧气（5%-10%）可提升反应活性并小幅提高生物油产率，但过量（ $>15\%$ ）则导致过度氧化，显著降低生物油与生物炭产率；还原性气氛（如氢气）促使加氢反应，有效降低产物含氧量（ $<15\%$ ），提升生物油稳定性与热值，同时醚键、羰基等官能团被选择性还原。

3.3 共热解协同增效

共热解是将碱木质素与生物质、塑料或煤炭等物质混合热解的过程，可实现协同增效，优化产物性质与产率。与纤维素含量高的生物质（如玉米秸秆）共热解时，其低温热解产生的自由基可促进碱木质素分解；以 1:1 比例共热解时，生物油产率较单独碱木质素热解提高 15% - 20%。与塑料（如聚乙烯）共热解时，塑料提供氢源，促进加氢反应，降低生物油含氧量 5% - 10%，并改善其流动性与稳定性。与煤炭共热解时，煤炭中 Fe、Ca 等金属元素发挥催化作用，加速木质素化学键断裂；以 3:1 比例共热解可提升生物炭产率与质量，使其比表面积增大、孔隙结构更发达，适合作为吸附剂或电极材料^[3]。

4 还原性能评价体系

4.1 碳含量与固定碳转化率

碳含量是评估碱木质素热解产物作为冶金还原剂性能的关键指标，其高低直接决定还原能力；高碳含量（如特定条件下可达 70% 以上）显著提升还原效果。固定碳转化率则表征碳在还原反应中的实际利用效率，受热解温度、气氛等因素影响，例如热解温度从 500℃ 升至 700℃ 时，转化率由 60% 提高至 75%，源于高温促进碳活化。准确测定碳含量与固定碳转化率对性能评价至关重要，常用方法包括元素分析法（精确测定 C、H、O 等元素含量）和热重分析法（通过加热过程中的质量变化计算固定碳含量及转化率）。

4.2 反应活性与还原动力学

反应活性是评价碱木质素热解产物作为冶金还原剂性能的关键指标，高活性产物可在较低温度下快速还原金属氧化物，提升冶金效率。其活性主要受热解产物结构与表面性质影响：丰富孔隙结构和高比表面积可提供充足活性位点，促进反应物吸附与界面反应。还原动力学研究则揭示反应过程与速率规律，常用模型包括收缩核模型与随机孔模型；其中收缩核模型假设反应由颗粒表面向内渐进，通过监测颗粒尺寸变化及产物生成量，可求取速率常数与活化能等关键参数。研究表明，还原速率随温度升高和反应物浓度增大而加快——例如温度从 800℃ 升至 900℃ 时，速率提升约 50%，源于分子热运动增强、更易克服活化能垒^[4]。

4.3 灰分及杂质影响分析

灰分（主要含 SiO₂、Al₂O₃、CaO 等）和杂质（如 S、P）是碱木质素热解产物中影响其冶金还原性能的关键因素：灰分易与金属氧化物反应生成高熔点硅酸盐，增大炉

渣粘度，阻碍金属分离；硫可致金属热脆，磷亦损害韧性与强度。因此，须严格控制灰分与杂质含量。可通过水洗、酸洗等预处理去除部分无机成分；同时优化热解工艺——如调控温度与采用惰性气氛（如 N₂），可有效抑制灰分富集及杂质生成，从而提升热解产物的还原活性与冶金适用性。

5 冶金应用适配性

5.1 高炉喷吹兼容性

高炉喷吹是降低焦比、提升产量与降低成本的关键技术。碱木质素热解制备的冶金还原剂在物理与化学性能上均具备高炉喷吹兼容性：其粒度经筛分等处理后可控制在适宜范围，保障均匀喷吹；含碳量超 70%，挥发分 20% - 30%，既提供充足还原能力与热量，又利于快速燃烧与气化；实验表明，该还原剂燃烧速度快、效率高，能迅速释放能量，优化炉内温度分布与反应进程，减少能源浪费^[5]。

5.2 直接还原铁工艺匹配

直接还原铁工艺是在低温下不依赖高炉将铁矿石还原为金属铁的技术。碱木质素热解制备的冶金还原剂与其高度匹配：还原能力强，可在适宜温压及气氛下高效将 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 等铁氧化物还原为单质铁；反应动力学性能优异，得益于大比表面积与高活性，反应速率快，在同等条件下较传统还原剂缩短反应时间 10% - 15%；工艺适应性广，既可用于气基工艺，与还原气体协同提升效率，亦可应用于煤基工艺，作为部分替代煤的还原剂，降低生产成本。

5.3 冶金焦替代潜力评估

冶金焦是高炉炼铁的关键燃料与还原剂，但其生产污染大、资源受限，因而探索替代品意义重大。碱木质素（碱法制浆副产物）热解制备的还原剂在性能上具潜力：固定碳含量达 70% - 80%，与冶金焦相当；高温下反应活性良好，可高效还原铁矿石。成本方面优势明显，原料来源广、价格低，热解工艺简单，某钢企试验表明，部分替代冶金焦可降低炼铁成本 5% - 8%。然而，其强度与耐磨性较差，高炉内易破碎粉化，影响透气性；灰分组成差异也可能干扰高炉渣性能。因此，需进一步优化其物理化学性能，提升替代比例，推动规模化应用。

6 结语

当前碱木质素热解制备冶金还原剂研究仍存三方面局限：热解机理不明，尤其自由基反应与断键行为缺乏系统解析，且多集中于单一来源碱木质素，普适性不足；产

物调控盲目，催化剂作用机制、再生利用及气氛影响规律尚不清晰，难实现精准调控；还原性能评价偏重实验室指标（如碳含量、反应活性），缺乏对实际冶金中还原效率、设备腐蚀等工况的验证。未来需突破方向包括：结合量子计算与原位表征深化机理研究，建立多源碱木质素通用热解模型；开发高效可回收催化剂，优化气氛（如 O_2/H_2 调控）以定向调控制品组成；构建涵盖矿石还原率、设备兼容性等的全链条评价体系，并开展中试验证。产业化依托碱木质素来源广、成本低及冶金绿色转型需求，亟需产学研协同推进示范工程，并辅以政策支持。

参考文献：

- [1] 周雨奇，喻吉，陈洋等. 农业废弃物稻壳合成 SiC 和 Si_3N_4/SiC 纳米粉体的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2026, 31(01): 24-36. DOI: 10.19976/j.cnki.43-1448/TF. 2025067.
- [2] 黄睿，庄军平. 木质素多孔碳材料制备及其在超级电容器电极中的应用[J]. 化工新型材料, 2025, 53(12): 13-18. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536. 2025. 12. 023.
- [3] 孙正帅. 生物质 / 铁催化热解体系中石墨碳的演变机理及四环素去除潜力研究[D]. 华中农业大学, 2025. DOI: 10.27158/d.cnki.ghznu. 2025. 000030.
- [4] 倪小雪. 碳点复合碳酸氧铈的制备及光催化 CO_2 还原性能研究[D]. 哈尔滨理工大学, 2025. DOI: 10.27063/d.cnki.ghlgu. 2025. 001244.
- [5] 宋锦湘. 木质素碳热还原制备过渡金属硫化物 / 炭负极及储锂 / 钠机理研究[D]. 广东工业大学, 2025. DOI: 10.27029/d.cnki.ggdgu. 2025. 003138.

基金项目：赣州职业技术学院 2025 年度科学技术研究类项目“碱木质素热解制备冶金还原剂研究”（课题编号 X-2025-KXJS-38）。