

木质包装废弃物快速热解过程中的氮迁移机制

刘惠, 苟进胜

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: **目的** 考察原料氮在木质包装材料中的分配规律。**方法** 在固定床反应器装置上进行快速热解实验, 研究胶黏剂、实木木材和刨花板在不同温度下的热解产物分布和气相产物成分分布; 在热裂解气相色谱质谱联用系统上研究氮在各相产物之间, 以及液相产物各组分之间的分布情况。**结果** 原料中氮的含量和热解温度是影响氮在各相产物中分配的主要因素, 且温度越高, 热解气相氮产量上升, 炭氮和焦油氮的含量降低; 热解过程中, 刨花板中氮通过自身裂解和木材组分发生交互反应生成小分子和杂环氮结构, 杂环氮结构在高温下会继续裂解生成小分子, 同时也会聚合生成多杂环氮结构。**结论** 温度和施胶量是影响氮化合物成分分布的 2 个最主要因素。废弃刨花板中的氮来源于脲醛树脂和木材。在原料氮的裂解和聚合反应方面有 2 条迁移路径, 一条路径会通过裂解产生氨气和炭氮, 另一条路径会生成可挥发的杂环氮。

关键词: 废弃物; 木质包装; 快速热解; 刨花板; 氮迁移

中图分类号: TB484.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)23-0066-07

Nitrogen Transformation Mechanisms during Fast Pyrolysis of Wooden Package Waste

LIU Hui, GOU Jin-sheng

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to study the distribution law of raw nitrogen in wooden packing material. Fast pyrolysis experiments were conducted on a fixed bed reactor to study distribution law of pyrolysis products and gaseous product components in adhesive, solid wood and particle board at different temperatures. Distribution law of nitrogen among products in all phases and all gaseous product components was studied by using integral pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry system. Nitrogen content and pyrolysis temperature were the main factors influencing nitrogen distribution among products in all phases. As the temperature increased, pyrolysis gaseous nitrogen yield increased while carbon nitrogen and tar-N decreased. During the process of pyrolysis, micromolecules and heterocyclic nitrogen structure were produced by nitrogen in particle board through self-pyrolysis and cross reaction among wood components. Heterocyclic nitrogen structure continued producing micromolecules by pyrolysis and multi-nitrogen heterocycle structure by aggregation at high temperature. In conclusion, temperature and resin consumption are the two main factors influencing composition distribution of nitrogen compounds. Nitrogen in waste particle board comes from urea formaldehyde resin and wood. And there are two transformation paths in pyrolysis and polymerization reaction of raw nitrogen. One is to produce NH_3 and Char-N by pyrolysis, and the other to produce volatile heterocyclic nitrogen.

KEY WORDS: waste material; wood packing; fast pyrolysis; particle board; nitrogen transformation

收稿日期: 2016-05-12

作者简介: 刘惠 (1991—), 女, 山东人, 北京林业大学硕士生, 主攻包装废弃物利用。

通讯作者: 苟进胜 (1979—), 男, 甘肃人, 博士, 北京林业大学副教授, 主要研究方向为包装废弃物资源化利用。

包装是商品不可缺少的组成部分，它在商品储运、销售等方面起着重要作用。随着人们生活水平的不断提高，垃圾和废物的排放量也越来越大，包装废弃物就是其中的重要组成部分^[1-8]。木材是主要的包装材料之一，可以用来制作托盘和各种形式的运输包装箱。大量木质包装废弃物的随意丢弃，造成了木材的大量浪费，其中的化学物质也给环境造成了严重的危害。

快速热解技术可将木质生物质材料转化为高值产品^[9-13]，是实现废弃木质包装资源再生利用的有效途径。现阶段，针对废弃人造板的能源化利用方面的研究相对较少^[14]。目前，已经有学者进行了胶黏剂对木质包装材料快速热解特性影响的研究^[15-17]，并证明了胶黏剂对刨花板热解油的生成有促进作用^[18-21]。文中以常见的落叶松脲醛树脂刨花板为对象，研究了刨花板快速热解过程中氮的迁移路线和含氮化合物的释放规律，得到了废弃脲醛树脂快速热解液相产物中含氮化合物的分布，其研究结果可为包装行业人造板废弃物的再生利用提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 材料

采用包装行业常用的落叶松刨花板(PBL)、落叶松实木木材(Larch)、杨木木材和脲醛树脂胶黏剂(UF)为实验材料,其中落叶松木材产地为内蒙古大兴安岭北麓，树龄为 30 年。胶黏剂由北京泰尔化工有限公司提供，甲醛和尿素的物质的量之比为 1.1：1，固含量为 53%，刨花板由实验室自制。实验材料的元素分析结果见表 1，其中落叶松刨花板的施胶量为 10%，测试结果为空气干燥基，氧元素值通过差减法得到。材料的组分分析结果见表 2，测试结果为空气干燥基，半纤维素值通过差减法得到。

表 1 原料元素分析
Tab.1 Element analysis of materials

样品	质量分数/%			
	碳	氢	氧	氮
落叶松实木木材	46.15	6.31	47.36	0.12
脲醛树脂胶黏剂	33.45	5.02	29.31	32.22
落叶松刨花板	44.15	6.11	46.28	3.46

表 2 原料组分分析
Tab.2 Component analysis of samples

样品	质量分数/%						pH 值
	纤维素	半纤维素	综纤维素	木质素	灰分	苯醇提取物	
落叶松木材	42.76	20.79	63.55	24.03	0.905	3.26	4.90
杨木木材	45.87	28.44	74.31	19.12	1.169	5.89	5.01

1.2 设备与方法

快速热解实验分别在热解气质联用(Py-GC/MS)仪器和固定床快速热解装置中进行；产物由气相色谱质谱联用分析系统(GC/MS)进行定性和定量分析。热解气质联用仪器的裂解器为美国 CDS 公司生产的 CDS5150，气相色谱质谱联用分析系统为日本岛津公司生产的 Shimadzu GCMS-QP2010Plus，色谱柱类型为 M-5，色谱柱规格为 60 m×0.25 mm×0.25 μm。热解气质联用实验条件及参数：裂解条件的升温速率为 20 ℃/ms，裂解温度为 400，500，600 ℃，裂解时间为 15 s，载气流量为 100 mL/min；气相色谱条件的进样口温度为 280 ℃，载气为 He，载气流速为 1.0 mL/min，分流比为 100：1，升温程序为 50 ℃时恒温 5 min，再以 10 ℃/min 的速率升温至 280 ℃，恒温 15 min；质谱条件的接口温度为 280 ℃，离子源温度为 250 ℃，EI 源电子能量为 70 eV，扫描方式为 SCAN，扫描范围为 20 ~ 450 u。实验过程中依次在 CDS5150 裂解器石英管中放入精确称量的原料以及少许石英棉，热裂解仪以高纯氮气为载气进行吹扫，以设定的升温速率、热解时间和热解温度进行热解，并用 GC/MS 对产物进行实验在线分析。对于每次试验所得到的谱图，采用 NIST 谱库，进行分析，记录产物的绝对峰面积和相对峰面积，用于结果分析。在用 NIST 谱库进行分析时，能够分辨并确认其中大部分谱峰，但也有少量的谱峰无法确定（检索时与谱库提供的标准物质相似度太低），因此，相关实验结果中，GC/MS 所确定的产物相对峰面积含量相加得到的总和都不到 100%，未检测到的部分即为未知产物，但这部分的量很小，在结果分析中以其他类表示。

固定床快速热解装置为自制装置，见图 1，整个装置由供气系统、进样系统、热解系统、产物吸收及计量系统等组成。供气系统由氮气瓶、流量计

和三通阀等构成,氮气瓶带有安全阀,氮气纯度为99.999%。进样系统由进样管路及振动进样装置构成,可实现少量物料(小于5 g)的连续均匀进样。热解系统由自动控温电加热炉、石英管反应器及接口等构成,其中石英管反应器长度为500 mm,内径为20 mm,管中间位置设置一石英烧结板以过滤热解产生的热解炭,石英管两端是特制的方便安装拆卸的金属快接头,通过快接头再与不锈钢管路连接。产物吸收系统由两级气体吸收装置、冰浴冷凝装置和尾气收集计量装置构成。固定床快速热解条件中的进样量为3 g,流量为0.16 m³/h,热解时间为5 min,热解温度为450, 500, 550, 600 ℃。

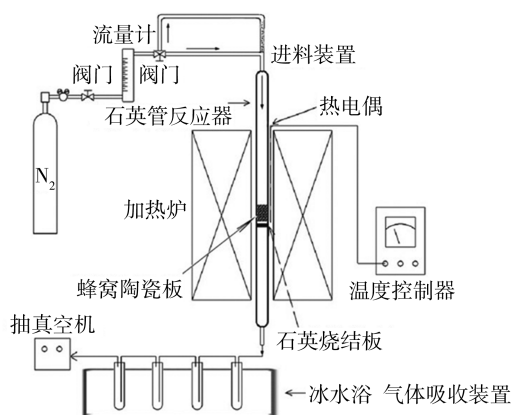


图1 固定床热解设备
Fig.1 Scheme of fixed-bed reactor

快速热解气相产物中含氮成分的吸收和分析方法:采用溶液吸收的方法对NH₃和HCN进行吸收,并使用高精度离子色谱仪进行分析。NH₃和HCN的吸收液分别是浓度为0.02 mol/L的稀硫酸溶液和浓度为0.1 mol/L的氢氧化钠溶液,NH₃和HCN的吸收分2次平行实验进行,以避免NH₃和HCN之间的相互影响。每次试验所用吸收液均为200 mL,采用两级吸收,以保证NH₃和HCN的全部吸收。实验结束后将2个吸收试管中的吸收液混合均匀后转移到容量瓶中存放,并吸取少量液体用离子色谱仪进行分析。

1) 氢根离子的测定。使用Dionex ICS-5000离子色谱仪、电化学检测器、Dionex IonPacAs7型分离柱(250 mm×4 mm)、IonPacAG7型保护柱(50 mm×4 mm)进行测定;使用100 mmol/L的NaOH,300 mmol/L的NaAc和质量分数为0.5%的乙二胺的混合溶液进行等度淋洗,流速为1.5 mL/min,进样量为200 μL,分析时间为10 min。

2) 铵根离子的测定。使用Dionex ICS-1000离

子色谱仪、电导检测器Dionex IonPacCs12型分离柱(250 mm×4 mm)、IonPacCG12型保护柱(50 mm×4 mm)、20 mmol/L 甲烷磺酸等度淋洗,流速为1.0 mL/min,进样量为25 μL,分析时间为10 min。

在测试前先对仪器进行了标定,标定标准物为从北京标准物质研究所购买的水中氰化物标样及配制的铵根离子标样。

2 结果与讨论

2.1 氮在快速热解产物中的分配

通过实验发现,原料中的氮在快速热解过程中会转化为气体产物和液体产物,还有一部分会留在热解炭中。气相氮含量(NH₃-N和HCN-N)采用离子色谱仪检测,炭氮含量(Char-N)采用元素分析仪检测,焦油氮含量(Tar-N)通过差减法得到。氮在产物中的分配为换算后的摩尔分数。

落叶松和杨木木材、脲醛树脂、落叶松和杨木刨花板在不同温度下快速热解产物中氮的分配情况见图2。由图2a—b可以看出,较低的温度下,在快速热解过程中,木材原料中的氮近一半转化为焦油氮,另一部分还保留在热解炭中,只有少部分转化生成了气相氮,气相含氮产物主要包括NH₃和HCN,其中HCN的量非常小。随着温度的升高,气相氮和焦油氮的含量有所提高而炭氮下降。这与原料在更高的温度下裂解反应将更加剧烈有关。另外,NH₃在较低的温度便产生,而HCN在高温下才开始生成,随着温度的升高,HCN的增长量要大于NH₃的增长量。

由图2a—b也可看出,落叶松比杨木在快速热解过程中氮的转化率稍高些。由于2种材料的含氮量相差不大,而氮转化率的不同主要与原料的组成及结构有关。另外,较高的木质素含量可能会促进氮的转化,热解产生的H自由基会有更多的机会与炭发生反应而提高HCN的产量。

由于脲醛树脂中氮含量高且结构相对简单,因此,脲醛树脂氮转化率比木材原料要高很多,其中气相氮(NH₃+HCN)的摩尔分数接近50%,焦油氮相对要少,而炭氮与木材相当,如图2c。主要原因在于脲醛树脂的热稳定性较差,在较高的温度和快速热解条件下,脲醛树脂的一次裂解和产物的二次裂解都很剧烈,有相当部分的焦油氮在二次反应中转化为了气相氮,从而使气相氮转化率远高于焦

油氮。另外,在脲醛树脂快速热解过程中,HCN 在较低的温度便有生成,说明 HCN 也可由原料的一次反应产生,生物质快速热解过程中,在较低温度下没有生成 HCN 的原因可能与其原料氮含量太

低有关。HCN 增长量随着温度的升高而大于 NH_3 增长量的趋势与木材原料相同。落叶松和杨木刨花板快速热解过程中,氮的分配与相应木材原料相似,如图 2d—e。

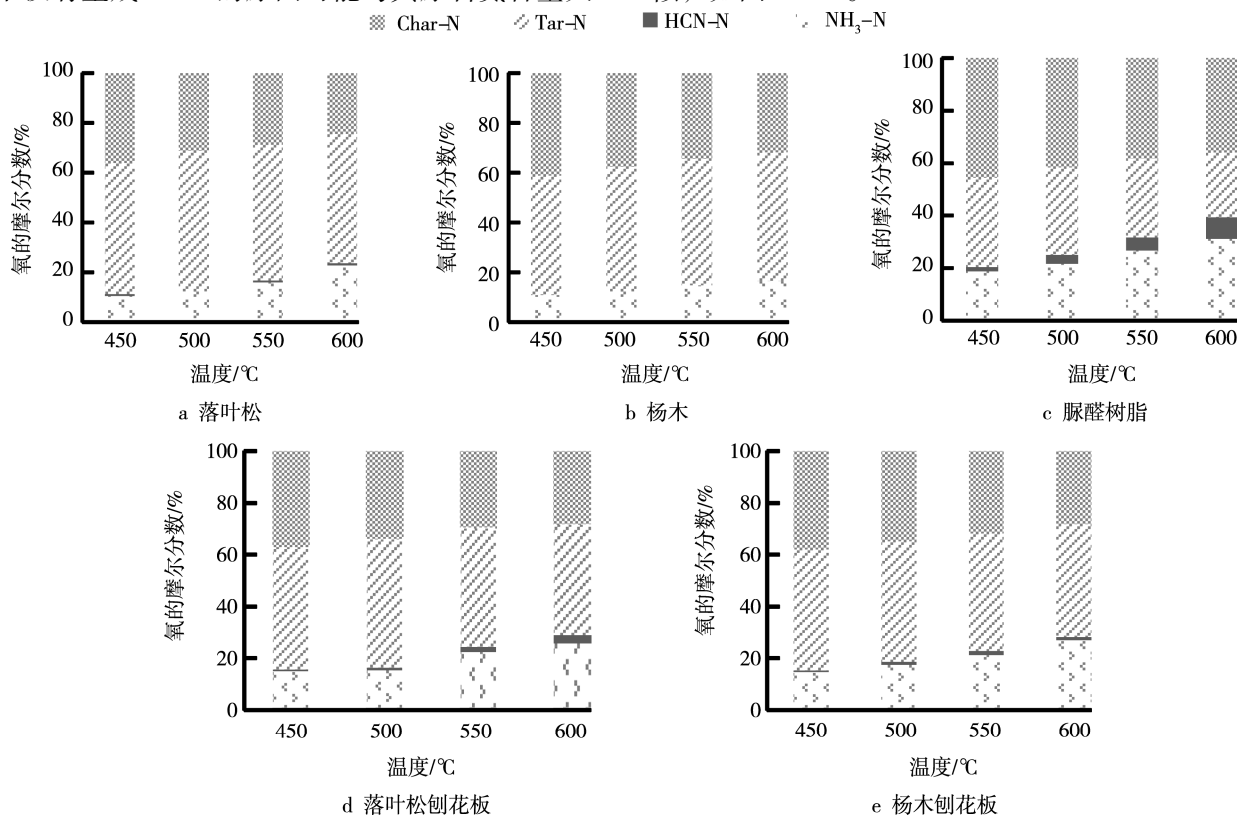


图 2 不同温度下氮在快速热解产物中的分配

Fig.2 Nitrogen distribution in fast pyrolysis products at different temperatures

2.2 温度

脲醛树脂(UF)和落叶松脲醛树脂刨花板(PBL)在不同温度下液相产物中含氮化合物的比较见图 3,其中面积比值为相对峰面积与绝对峰面积的比值。由图 3 可以看出,脲醛树脂快速热解产物中的含氮化合物随着温度的升高先升高后降低,在 500 °C 时的含量最大,说明温度有利于原料氮向焦油氮的转化,但更高的温度会导致大量挥发,发生二次裂解,生成更多的小分子气相氮。图 3 中落叶松刨花板在 500 °C 时的氮含量比 400 和 600 °C 都要低,这一反常现象是因为在 500 °C 时原料热解油产率出现最大值,使得氮的相对含量有所降低。

产物中的直链氮和单杂环氮随温度变化的趋势与含氮物总量趋势一致,而产物中双杂环氮随温度的升高有所增加,说明在更高的温度下,直链氮和单杂环结构在二次裂解的过程中会形成更加稳定的双杂环化合物。

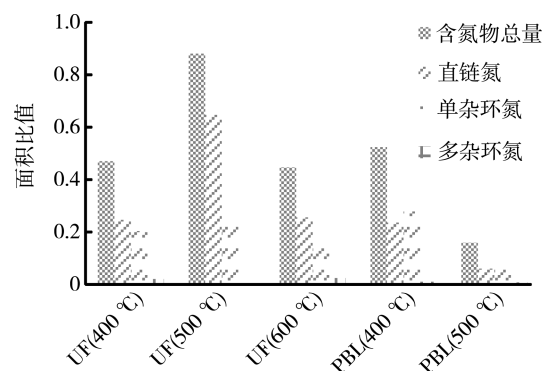


图 3 原料在不同温度下液相产物中含氮化合物的比较

Fig.3 Nitrogen compounds in fast pyrolysis products at different temperature

2.3 施胶量

在温度为 500 °C 时,不同施胶量落叶松刨花板液相产物中含氮化合物的比较见图 4。由图 4 可以看出,随着施胶量的提高,产物中氮化合物总量呈上升趋势,其中以直链氮和单杂环化合物居多。这是因为刨花板本身结构主要以直链氮和单杂环化

合物为主。

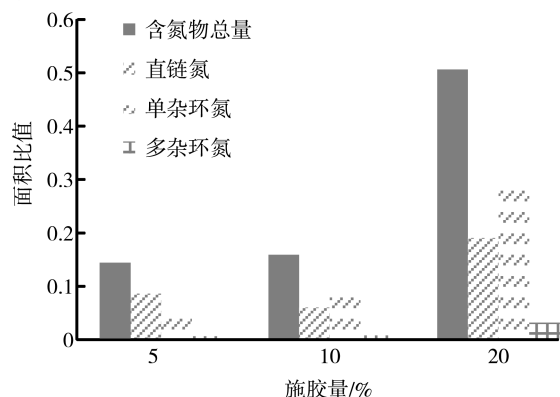


图4 不同施胶量落叶松刨花板液相产物中含氮化合物的比较

Fig.4 Nitrogen compounds in fast pyrolysis products with different adhesive amount of PBL

2.4 废弃刨花板热解过程中氮迁移机制

废弃刨花板中氮来源于脲醛树脂和木材,热解过程中发生的反应主要有两大类:自身的裂解与聚合反应;与木材组分(主要是纤维素,半纤维素和木质素)的反应。生物质中一部分氮会与细胞壁紧密结合,由于纤维素和半纤维素是细胞壁的主要成分,这部分氮在热解过程中可能也会与细胞壁的纤维素和半纤维素发生聚合反应而生成杂环氮。

该实验研究得出刨花板热解产物中的杂环结构比脲醛树脂热解产物中的更多。虽然脲醛树脂中氮的摩尔分数(32%)比刨花板中氮的摩尔分数(3.5%)高很多,但由于刨花板中的纤维素、半纤维素和木质素与原料氮发生了化学反应,促进了聚合反应,使得落叶松刨花板热解产物中的杂环结构化合物的摩尔分数(62.2%)比脲醛树脂热解产物中的杂环结构化合物的(26.5%)要高许多。

吕雪松等^[10]研究认为原料氮与纤维素和半纤维素的反应主要是与糖结构发生了 Maillard 反应,主要产物为二酮哌嗪(DKP)。原料氮与木质素的反应,使氨基酸发生了结构的重构,氨基酸的中间胺产物也易与木质素发生亲电反应,促进脱胺,释放出 NH_3 。

通过实验可以得出,在原料氮的裂解和聚合反应方面有 2 条迁移路径,一条路径会通过裂解产生 NH_3 和炭氮,另一条路径会生成可挥发的杂环氮,这些杂环氮在热解过程中会进一步裂解生成 HCN , HNCO 等小分子含氮化合物及胺类产物。这里以聚 L 亮氨酸(poly-L-leucine)为模型化合物给出聚合反应生成 DKP,及 DKP 裂解生成小分子的反应机理,见图 5—6。

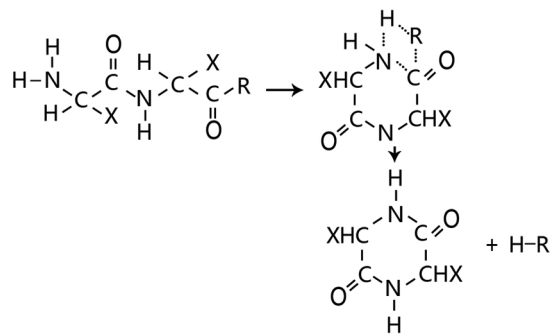


图5 缩氨酸在温和条件下的聚合反应机理

Fig.5 Reaction mechanism under mild paralysis condition for peptides

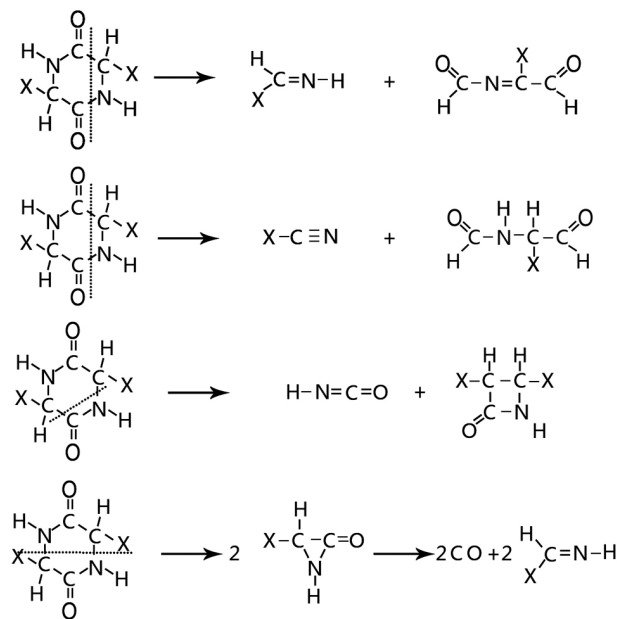


图6 DKP 的裂解反应过程

Fig.6 Pyrolytic reactions for DKP

原料中氨基氮在受热生成 DKP 后,一方面会裂解生成小分子物质,另一方面会继续聚合生成更加稳定的多环结构物质。DKP 聚合为双环氮杂环结构的反应过程,见图 7。

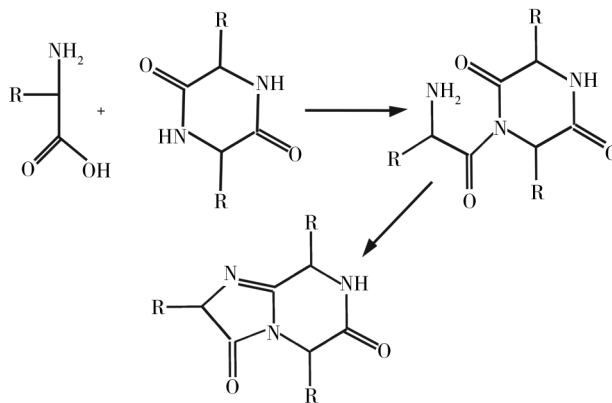


图7 双环氮杂环结构形成过程

Fig.7 Formation of bicyclic amide

3 结语

1) 刨花板在实验温度区间快速热解时, 随着温度的升高, 热解气相氮产量上升, 炭氮和焦油氮降低。低温下主要生成 NH_3 , 高温下更容易生成 HCN, 随着温度升高, HCN 的增加量要大于 NH_3 的增加量。

2) 热解过程中, 刨花板中的氮通过自身裂解和木材组分发生交互反应生成小分子和杂环氮结构, 杂环氮结构在高温下会继续裂解生成小分子, 同时也会聚合生成多杂环氮结构。

3) 温度和施胶量是影响氮化合物成分分布的 2 个最主要因素。

4) 在原料氮的裂解和聚合反应方面有 2 条迁移路径, 一条路径会通过裂解产生 NH_3 和炭氮, 另一条路径会生成可挥发的杂环氮。

参考文献:

- [1] 于鑫, 高欣宝, 宣兆龙. 包装废弃物的回收利用与包装设计改进[J]. 包装工程, 2000, 31(1): 48—50.
YU Xin, GAO Xin-bao, XUAN Zhao-long. Packaging Waste Recycling and Packaging Design Improvements[J]. Packaging Engineering, 2000, 31(1): 48—50.
- [2] 盛忠谊. 包装废弃物回收利用的经验与建议[J]. 包装世界, 2010(1): 1—6.
SHENG Zhong-yi. Packaging Waste Recycling Experience and Advice[J]. Packaging World, 2010(1): 1—6.
- [3] 杜婷婷. 产品包装废弃物的可再生设计研究[D]. 沈阳: 沈阳航空工业学院, 2009.
DU Ting-ting. Renewable Design of Product Packaging Waste[D]. Shenyang: Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, 2009.
- [4] 王仁祺, 戴铁军. 包装废弃物再生利用的成本效益组成分析[J]. 再生资源与循环经济, 2013(2): 29—32.
WANG Ren-qi, DAI Tie-jun. Cost-benefit Composition Analysis of Packaging Waste Recycling[J]. Recyclable Resources and Cyclular Economy, 2013(2): 29—32.
- [5] 苟进胜, 郭婷婷, 常建民. 包装废塑料热解特性实验研究[J]. 包装工程, 2008, 29(12): 62—63.
GOU Jin-sheng, GUO Ting-ting, CHANG Jian-min. Experiment Study on Pyrolysis Behavior of Packaging Waste Plastic[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(12): 62—63.
- [6] 苟进胜, 惠飞飞, 钱杨, 等. 纸塑铝复合包装材料各组分共热解行为分析[J]. 包装工程, 2012, 33(23): 30—34.
GOU Jin-sheng, HUI Fei-fei, QIAN Yang, et al. Analysis on Copyrolysis Products of Paper-PE-Al Composite Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(23): 30—34.
- [7] 苟进胜, 钱杨, 任学勇, 等. 纸塑铝复合包装材料各组分共热解行为研究[J]. 包装工程, 2012, 33(17): 10—14.
GOU Jin-sheng, QIAN Yang, REN Xue-yong, et al. Study on Co-pyrolysis of Laminated Paper-PE-Al Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(17): 10—14.
- [8] 徐长妍, 李大纲. 木质包装废弃物的能源化利用[J]. 中国包装, 2003(1): 27—28.
XUE Chang-yan, LI Da-gang. Energy Utilization of Waste Wood[J]. Chinese Packaging, 2003(1): 27—28.
- [9] 苗真勇, 厉伟, 顾永琴. 生物质快速热解技术研究进展[J]. 节能与环保, 2005(2): 13—15.
MIAO Zhen-yong, LI Wei, GU Yong-qin. Rapid Thermal Biomass Research Advances Solutions[J]. Conservation and Environmental Protection, 2005(2): 13—15.
- [10] 吕雪松, 杨昌炎, 姚建中, 等. 生物质热解过程中含氮污染物前驱体的转化规律[C]// 郑州: 中国生物质能技术与可持续发展研讨会论文集, 2004.
LYU Xue-song, YANG Chang-yan, YAO Jian-zhong, et al. Biomass Pyrolysis Process and Transformation of Pollutants Nitrogen Precursor[C]// Zhengzhou: China Biomass Energy Technology and Sustainable Development Symposium, 2004.
- [11] DAI X W, WU C Z, LI H B, et al. The Fast Pyrolysis of Biomass in CFB Reactor[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(3): 552—557.
- [12] KRUSE J, ECKHARDT K U, REGIER T, et al. TG-FTIR, LC/MS, XANES and Py-FIMS to Disclose the Thermal Decomposition Pathways and Aromatic N Formation during Dipeptide Pyrolysis in a Soil Matrix[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 90(2): 164—173.
- [13] LOPEZ A, MARCO I, CABALLERO B M, et al. Pyrolysis of Municipal Plastic Wastes: Influence of Raw Material Composition[J]. Waste Management, 2010, 30(4): 620—627.
- [14] 母军, 于志明, 张德荣, 等. 废弃人造板热解特性及其产物性质的研究[J]. 北京林业大学学报, 2011(1): 125—128.
MU Jun, YU Zhi-ming, ZHANG De-rong, et al. Research on Pyrolysis Characteristics of Waste Wood-based Panels and the Nature of the Product[J]. Beijing Forestry University, 2011(1): 125—128.
- [15] REN Q, ZHAO C, CHEN X, et al. NO_x and N_2O Precursors (NH_3 and HCN) from Biomass Pyrolysis: Co-pyrolysis of Amino Acids and Cellulose, Hemicellulose and Lignin[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(2): 1715—722.
- [16] YUAN S, ZHOU Z J, LI J, et al. HCN and NH_3 (NO_x Precursors) Released under Rapid Pyrolysis of Biomass/coal Blends[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92(2): 463—469.
- [17] DARVELL L I, BRINDLEY C, BAXTER X C, et al. Nitrogen in Biomass Char and Its Fate during Com-

- bustion: A Model Compound Approach[J]. Energy Fuels, 2012, 26(11): 82—91.
- [18] 任强强, 赵长遂. 基于 TGA-FTIR 研究生物质热解过程中氮化物的生成[J]. 工程热物理学报, 2009(1): 175—178.
- REN Qiang-qiang, ZHAO Chang-sui. Based on the Generated Pyrolysis of Biomass in the Process of TG-FTIR Nitride[J]. Engineering Thermophysics, 2009(1): 175—178.
- [19] 王宗华, 张军营, 赵永椿, 等. 生物质热解过程中 NO, NH₃ 和 HCN 的释放特性[J]. 燃料化学学报, 2011(2): 99—102.
- WANG Zong-hua, ZHANG Jun-ying, ZHAO Yong-chun, et al. Pyrolysis of Biomass in the Release Characteristics of NO, NH₃ and HCN[J]. Fuel Chemistry and Technology, 2011(2): 99—102.
- [20] 王磊, 沈胜强, 师新广, 等. 生物质气化过程中燃料氮迁移影响因素实验研究[J]. 太阳能学报, 2007(12): 1365—1369.
- WANG Lei, SHEN Sheng-qiang, SHI Xin-guang, et al. Experimental Study of Biomass Gasification Process Fuel Nitrogen Migration Factors Influenced[J]. Solar, 2007(12): 1365—1369.
- [21] 袁帅. 煤、生物质及其混合物的快速热解及过程中氮的迁移[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- YUAN Shuai. Fast Pyrolysis Process and Coal, Biomass and Mixtures Thereof Nitrogen Migration[D]. Shanghai: East China University of Technology, 2012.