

人造板废弃物烘焙热解特性研究

王南涛^{1,2}, 詹昊³, 庄修政^{1,2}, 宋艳培^{1,2}, 阴秀丽¹, 吴创之^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室,
广东省环境保护与资源利用重点实验室, 广州 510640)

摘要: 以具有代表性的两类人造板废弃物——胶合板(PW)和纤维板(FB)为原料开展烘焙实验, 结合元素、热值、傅里叶红外(FTIR)、二维相关红外(2D-PCIS)、X射线光电子能谱(XPS)等分析表征手段, 探究烘焙预处理对人造板废弃物化学结构及其燃料品质的影响。结果表明, 在200℃和250℃下, PW和FB烘焙固体产物化学结构变化并不明显, 但在300℃下, 发生明显变化。随着烘焙温度的升高, 人造板废弃物中低能态的“—C—H/—C—O/—C=O”键向高能态的“芳香族—C—C/—C=C”键转变, 燃料热值显著提高, 并在300℃下, PW和FB获得最大脱氮效率, 分别为75.04%和72.48%。

关键词: 生物质废弃物; 烘焙; 化学结构; 预处理

中图分类号: TK6

文献标志码: A

0 引言

随着中国社会经济的发展, 人造板广泛应用于家具制造业、建筑业、装饰装修以及包装业等领域^[1]。每年约有10%的人造板被淘汰, 产生大量废弃物^[2]。相较于垃圾填埋和回收再生, 热化学转化(热解、气化、燃烧)是人造板废弃物实现能源化利用的最直接有效的方式。由于人造板在制作过程中使用树脂作为胶黏剂, 其中约90%为脲醛树脂及其改性产物, 导致人造板含氮量较高(1%~7%, 本文中如无特别指出均为质量分数)。在人造板废弃物清洁高效热能利用过程中, 需着重解决其燃料氮转化产生的NO_x前驱物(NH₃、HCN、HNCO)和燃料品质较低这两方面问题^[3]。烘焙预处理是指在无氧情况下, 物质在相对较低的温度(200~300℃)下发生热解的过程^[4-5]。目前已有学者进行烘焙预处理人造板废弃物的相关研究。Girods等^[6-7]和Lemonon等^[8]通过对不同人造板废弃物开展烘焙实验, 均达到65%及以上的氮脱除效率。冯宜鹏等^[9]通过对人造板废弃物在265℃、10.7 min下烘焙固体产物的气化实验表明, 气化产气中的NO_x前驱物含量显著降低, 其中NH₃浓度降低50.8%, HCN浓度降低27%。

人造板废弃物除氮含量较高外, 燃料品质较低同样是制约其热能高效利用的关键。由于人造板主要以木材及非木材植物为原料压制而成, 人造板废弃物具有与生物质相似的属性, 如较高的O/C原子比会在燃烧过程中产生大量烟^[10]; 一定含水量以及疏水性差会导致人造板容易吸水并发生生

物降解, 增加运输及存储成本^[5]; 同时人造板废弃物中木质纤维结构的存在使得可研磨性较差, 相较于煤, 人造板废弃物达到相似粒径所需的能量更多, 限制了人造板废弃物在锅炉和气化炉中的使用^[11]。烘焙作为一种有效的预处理手段, 通过改变原料内部化学结构, 可显著降低原料的O/C原子比、提高热值, 同时降低其含水率, 改善疏水性及可研磨性。但如何优化人造板废弃物烘焙工艺条件, 在提高脱氮效率的同时改善人造板废弃物的燃料品质, 这就需要对烘焙过程中人造板废弃物中木质纤维化学结构的演变规律有深入了解。

本文选取2种不同施胶量的人造板废弃物——纤维板(FB)和胶合板(PW)进行烘焙预处理实验。纤维板施胶量约为10.6%, 胶合板施胶量约为4.3%。通过傅里叶红外(FTIR)、二维相关红外(2D-PCIS)、X射线光电子能谱(XPS)等表征手段, 探究烘焙过程中FB和PW化学结构演变以及燃料品质提升规律, 以期为其烘焙高效利用提供基础研究。

1 实验

1.1 实验原料

所选用的FB和PW来自于广东某家具厂。实验前, 样品经粉碎机粉碎, 经筛网(100目)过筛, 得到粒径为0~150 μm的样品, 并在105℃下, 恒温干燥12 h, 得到干基样品, 并放入干燥器中备用。采用元素分析仪(Vario EL cube, Elementaranalyse, 德国)、自动量热仪(WZR-1T-CH, Changsha

收稿日期: 2019-09-25

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFE0203300); 国家自然科学基金(51661145022); 广东省自然科学基金(2017B030308002)

通信作者: 吴创之(1965—), 男, 硕士、研究员, 主要从事生物质热化学转化方面的研究。wucz@ms.giec.ac.cn

Bente Instruments Co., Ltd., 中国)对 2 种原料进行元素以及热值分析,结果见表 1。

表 1 PW 和 FB 元素以及热值分析

Table 1 the elemental analysis and calorific value of PW and FB

名称	元素分析/(%, wt, db)				热值/(MJ/kg)
	[C]	[H]	[O]	[N]	
PW	46.71	6.32	45.30	1.67	19.83
FB	46.18	6.13	43.56	4.13	19.17

1.2 烘焙实验

烘焙装置为水平管式反应器,其石英管长度为 1200 mm,内径为 44 mm,采用带有温度控制装置的电炉进行加热,并带有热电偶控制反应温度。烘焙气氛为 N₂,流量为 200 mL/min。基于烘焙温度区间(200~300 ℃),本文实验选取 200、250、300 ℃为低温、中温和高温烘焙的代表温度开展烘焙实验。每次实验前,称量约 1 g 样品平铺于瓷舟中,并置于反应器的冷端,开启温度控制装置和 N₂ 阀门,当反应器达到设定温度且 N₂ 吹扫 10 min 后,迅速将瓷舟推入加热中心,稳定 120 min。待反应结束后,迅速将瓷舟拖至冷端,并持续通入 N₂,待瓷舟冷却至室温,称重并收集烘焙固体产物,液相产物经异丙醇吸收后倒入废液桶中进行无害化处理,气相产物经水洗后做排空处理,每组实验重复 3 次。

1.3 实验表征及分析方法

2 种原料及其烘焙固体产物的傅里叶红外光谱采用德国 Bruker 生产的 Tensor27 傅里叶红外光谱仪进行分析。将 4 mg 样品与 200 mg 的 KBr 在玛瑙研钵中研磨混合均匀并压制成片,放入样品槽中进行测量。其波速扫描范围为 400~4000 cm⁻¹,每个样品扫描 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹。每次测量前,使用 KBr 建立基线。采用日本关西学院大学 Shigeaki Morita 团队研发的 2D-shige 软件对处理后的红外谱图进行数学转换,获得二维相关红外光谱(2D-PCIS)。2D-PCIS 由同步相关光谱 $\Phi(v_1, v_2)$ 和异步相关光谱 $\Psi(v_1, v_2)$ 组成。2D-PCIS 谱图中,对角线上($v_1=v_2$)的峰为自动峰,是同步相关光谱中特有峰,始终为正值。位于对角线两侧的峰为交叉峰,有正负值。同步相关光谱中交叉峰可用于表征峰 v_1 和 v_2 之间的同步相关性;异步相关光谱中交叉峰用于表征峰 v_1 和 v_2 变化的先后顺序,但需结合同步相关光谱中对应交叉峰的正负值根据 Noda 法则判定^[12],Noda 法则如表 2 所示。

2 种原料及其烘焙固体产物的含碳官能团采用英国 Thermo VG Scientific 生产的 ESCALAB 250Xi 型的 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。靶源为单色器 Al 靶(1486.6 eV),功率为 150 W,光点直径为 500 μm ,电子腾起角为 90°。采用恒定通能模式扫描,通能为 30 eV,步长为 0.1 eV。

表 2 2D-PCIS 中交叉峰判定方法,Noda 法则

Table 2 Summary of Noda's rules in 2D-PCIS analysis

$\Psi(v_1, v_2)$	$\Phi(v_1, v_2)$	Noda 法则解释
—	正	峰 v_1 和 v_2 变化方向相同
—	负	峰 v_1 和 v_2 变化方向相反
正	正	峰 v_1 变化在峰 v_2 之前
负	正	峰 v_1 变化在峰 v_2 之后
负	负	峰 v_1 变化在峰 v_2 之前
正	负	峰 v_1 变化在峰 v_2 之后

分峰拟合前,所得曲线采用 Advantage 软件按 C 1s 峰的结合能 284.6 eV 对 C 1s 峰进行校正。采用 Gaussian-Lorentzian 混合函数进行分峰拟合(FWHM 1.4 eV),并选择 Shirley 类型扣背底。此外,在烘焙过程中,原料的固体产率(M_y)及脱氮效率(DN)计算过程如式(1)和式(2)所示。

$$M_y = \frac{M_l}{M_r} \times 100\% \quad (1)$$

$$DN = \left(1 - \frac{M_y \times Y_{N,l}}{Y_{N,r}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_l ——烘焙固体产物质量, g; M_r ——原料质量, g; $Y_{N,l}$ ——烘焙固体产物中 N 元素含量, %; $Y_{N,r}$ ——原料中 N 元素含量, %。

2 结果与分析

2.1 2 种原料及其烘焙固体产物的燃料品质分析

PW 和 FB 在不同烘焙温度下固体产物的元素、热值、固体产率以及脱氮效率如表 3 所示。其中, PW-200、PW-250、PW-300 和 FB-200、FB-250、FB-300 中的数字是 PW 和 FB 在该温度下停留时间为 120 min 的烘焙固体产物。随着烘焙温度的升高, PW 和 FB 的固体产率表现出相同的下降趋势,在 300 ℃下, PW 和 FB 的固体产率分别为 35.62% 和 39.88%,表明在该阶段, PW 和 FB 均发生明显的热解过程。不同的是,在低温烘焙(200 ℃)以及温和烘焙(250 ℃)阶段, PW 的固体产率明显高于 FB;在高温烘焙阶段(300 ℃), PW 的固体产率却低于 FB。其原因在于, FB 含有较多的树脂胶黏剂(脲醛树脂),且脲醛树脂热解温度区间(195~430 ℃)较低^[13],在低温段对纤维板的热失重略有促进作用,随着温度的升高,脲醛树脂热解产物与木质纤维形成较为稳定的中间体,在高温段,对于纤维板的热失重有一定的抑制作用^[14]。

对于 2 种原料及烘焙固体产物的元素分析可知,经过烘焙预处理, PW 和 FB 中 C 元素含量显著增大, O 元素含量出现较为明显的减小。其主要原因是,在烘焙过程中,伴随着木质素脱甲氧基反应,半纤维素脱乙酰基反应,纤维素、半纤维素以及木质素的降解反应, O 元素以 CO₂、

CO、H₂O 以及小分子醇和酸的形式脱除^[15]。O 元素的减少可有效缓解燃烧过程中的发烟问题。PW 和 FB 中 N 元素含量先减小后增大,脱氮效率逐渐增大,在 300 ℃ 分别达到最大值 75.04% 和 72.48%。各种元素含量的相对变化同

样反应在热值分析结果中,随着 C 元素含量的增大以及 O 和 H 元素含量的减小,PW 和 FB 的热值分别增加 36.56% 和 33.96%,由 19.83 和 19.17 MJ/kg 分别增至 27.08 和 25.68 MJ/kg。

表 3 PW 和 FB 及其烘焙固体产物的元素、热值、固体产率以及脱氮效率

Table 3 The elemental analysis, calorific value, mass yield and denitrogenation of torrefied PW and FB

名称	元素分析/(%,wt,db)				固体产率/(%,wt)	脱氮效率/(%,wt)	热值/(MJ/kg)
	[C]	[H]	[O]	[N]			
PW	46.71	6.32	45.30	1.67	—	—	19.83
PW-200	48.60	6.26	44.29	0.85	94.91	51.69	19.92
PW-250	52.99	5.92	40.39	0.70	73.33	69.26	21.66
PW-300	68.07	4.76	26.00	1.17	35.62	75.04	27.08
FB	46.18	6.13	43.56	4.13	—	—	19.17
FB-200	48.96	6.01	42.64	2.39	91.88	46.83	19.67
FB-250	53.28	5.66	39.28	1.78	71.67	69.11	21.44
FB-300	65.64	4.51	27.00	2.85	39.88	72.48	25.68

PW 和 FB 及其烘焙固体产物的煤化程度如图 1 所示。随着烘焙温度的升高,PW 和 FB 的 H/C 原子比和 O/C 原子比均表现出相同的下降趋势,相较于低温烘焙(200 ℃)以及温和烘焙(250 ℃),在高温烘焙阶段(300 ℃),PW 和 FB 的 H/C 原子比和 O/C 原子比出现大幅降低,达到与烟煤一样的煤化程度^[16],同时也表明,PW 和 FB 发生明显的热解过程,内部化学结构发生显著变化,其变化亦反映在后文分析的 FTIR 以及 XPS 谱图中。

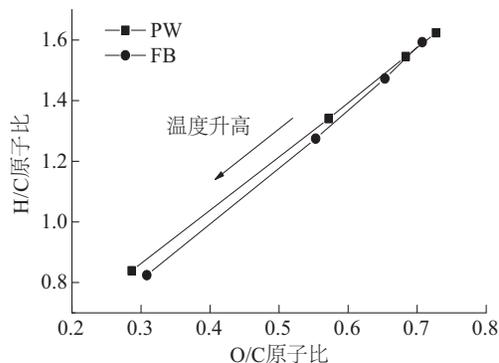


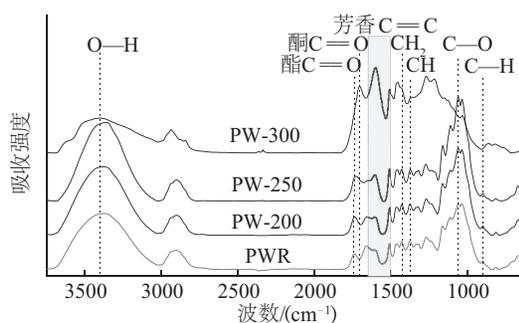
图 1 PW 和 FB 及其烘焙固体产物的煤化程度

Fig. 1 Van Krevelen diagram of raw and torrefied PW and FB

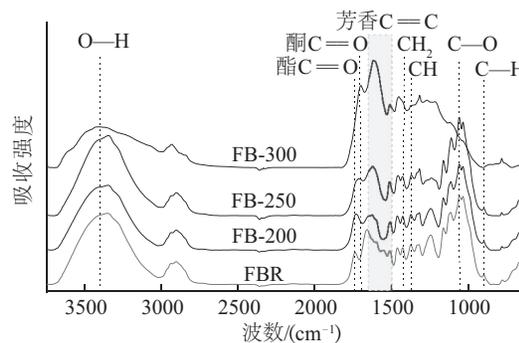
2.2 2 种原料及其烘焙固体产物的 FTIR 分析

傅里叶红外作为一种便捷快速的检测手段,目前已广泛应用于生物质化学结构变化的定性、定量分析中^[17]。PW 和 FB 及其烘焙固体产物的红外光谱图如图 2 所示。结合文献调研^[10,17-18]以及所选原料特性,PW 和 FB 及其烘焙固体产物特征官能团所对应的吸收频率如表 4 所示。

由图 2 可知,在烘焙过程中,PW 和 FB 表现出相似的变化趋势。随着烘焙温度的升高,3400 cm⁻¹ 处的 OH 伸缩振动峰出现明显降低,表明在烘焙过程中,发生了较为明显的脱水反应,烘焙固体产物含水量减小,同时与水结合生成氢键的能力下降,可改善产物的疏水性能,避免生物变质。在低温



a. PW 及其烘焙固体产物



b. FB 及其烘焙固体产物

图 2 PW 和 FB 及其烘焙固体产物的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of raw and torrefied PW or FB

表4 特征官能团及其吸收频率

Table 4 FTIR spectra band assignment for characteristic functional group

吸收频率/(cm^{-1})	特征官能团
3400	水、醇类、酚类以及羧酸类化合物中O—H伸缩振动
2940~2850	甲基以及亚甲基中C—H伸缩振动
1740~1700	酮类、酯类、醛类以及羧酸类化合物中C=O伸缩振动
1660	对位取代的芳基酮化合物中C=O伸缩振动
1610~1596	木质素中C=C的芳香骨骼振动(S>G)
1510	木质素中C=C的芳香骨骼振动(G>S)
1460	甲氧基中C—H不对称弯曲振动
1427	纤维素中 CH_2 的弯曲变形振动
1375	CH的变形振动
1320	纤维素中 CH_2 摇摆振动
1270	木质素中C—O伸缩振动
1245	木质素中苯环上的C—O伸缩振动
1160	纤维素、半纤维素中C—O—C伸缩振动
1117	C—C和C—O不对称面内振动
1056	纤维素、半纤维素中C—O的伸缩振动
1034	甲氧基以及木质素 β -O—4键中C—O振动
898	无定形纤维素中C—H变形振动
664	C—OH的面外弯曲振动

烘焙(200 $^{\circ}\text{C}$)以及温和烘焙(250 $^{\circ}\text{C}$)阶段,PW和FB烘焙固体产物的红外光谱图与原料相似,仅在吸收强度上有所区别,表明其化学结构并未发生显著变化。在高温烘焙(300 $^{\circ}\text{C}$)阶段,烘焙固体产物的红外光谱图中1500~1650 cm^{-1} 之间所代表的芳香骨骼振动峰吸收强度显著增强,其化学键类型也与原料有明显区别,化学结构发生显著变化。Balogun^[10]在对高粱双色茎的烘焙实验过程中也观察到类似的现象。其原因在于^[16]:一方面高温烘焙促进了木质素中酯键的断裂,同时加剧了木质素间的缩聚反应,造成芳构化程度增加;另一方面,高温烘焙过程中,纤维素、半纤维素以及木质素发生降解反应。该变化趋势也与前文中煤化程度图的变化趋势一致。

在1735 cm^{-1} 处对应的是半纤维素中酯基的C=O伸缩振动峰,在图2中发现,随着烘焙温度的升高,PW和FB的C=O伸缩振动峰向高频处移动,并在1700 cm^{-1} 处形成一个新的酮基的C=O伸缩振动峰。造成该现象的主要原因是^[10,19]半纤维素发生脱乙酰基反应以及木质素中愈创木基和紫丁香基结构上发生脱甲氧基反应以及断链反应(β -O—4键),暴露出含碳自由基,被氧化形成共轭酮。在C=O伸缩振动峰的吸收强度上,PW与FB表现出较为明显的差异,在250 $^{\circ}\text{C}$ 下,PW的C=O吸收强度由0.23增至0.36;FB的C=O

吸收强度由0.46增至0.53。对于高胶黏剂含量的FB,在低温段,优先热解的脲醛树脂会捕获自由基,抑制半纤维素的脱乙酰基以及木质素的脱甲氧基和断链反应。对于纤维素、半纤维素在1427 cm^{-1} (纤维素中 CH_2 弯曲变形振动)、1375 cm^{-1} (CH变形振动)、1160 cm^{-1} (纤维素、半纤维素中C—O—C伸缩振动)、1056 cm^{-1} (纤维素、半纤维素中C—O伸缩振动)以及898 cm^{-1} (无定形纤维素中C—H变形振动)处对应的特征吸收峰,在300 $^{\circ}\text{C}$ 下,这些特征峰的强度及类型发生了明显变化,1375 cm^{-1} 、898 cm^{-1} 处峰完全消失,表明半纤维素、纤维素在该阶段发生明显的降解反应。

目前已有学者^[10,20-21]利用红外谱图数据中1427 cm^{-1} 处(纤维素中 CH_2 的弯曲变形振动)与898 cm^{-1} 处(无定形纤维素中C—H变形振动)特征吸收峰强度的比值来表示总结晶指数(total crystalline index, TCI),通过TCI定量分析纤维素结晶度的变化。PW和FB的TCI如图3所示。在300 $^{\circ}\text{C}$ 下,PW和FB烘焙固体产物的红外谱图中,无定形纤维素在898 cm^{-1} 处的C—H变形振动峰完全消失,在1427 cm^{-1} 处的纤维素 CH_2 的弯曲变形振动也变得不明显。主要原因在于纤维素在该温度下发生降解反应,其结构遭到严重破坏,所以在图3中并未给出300 $^{\circ}\text{C}$ 下PW和FB的TCI。

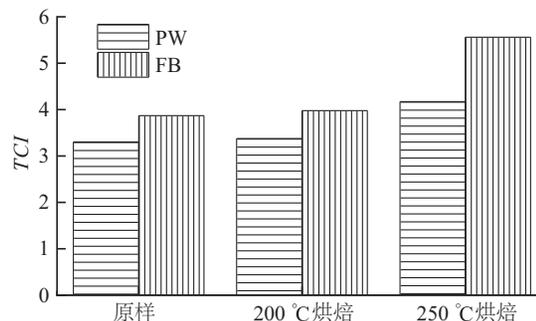


图3 PW和FB及其烘焙固体产物的TCI

Fig. 3 Total crystalline index (TCI) diagram of raw and torrefied PW and FB

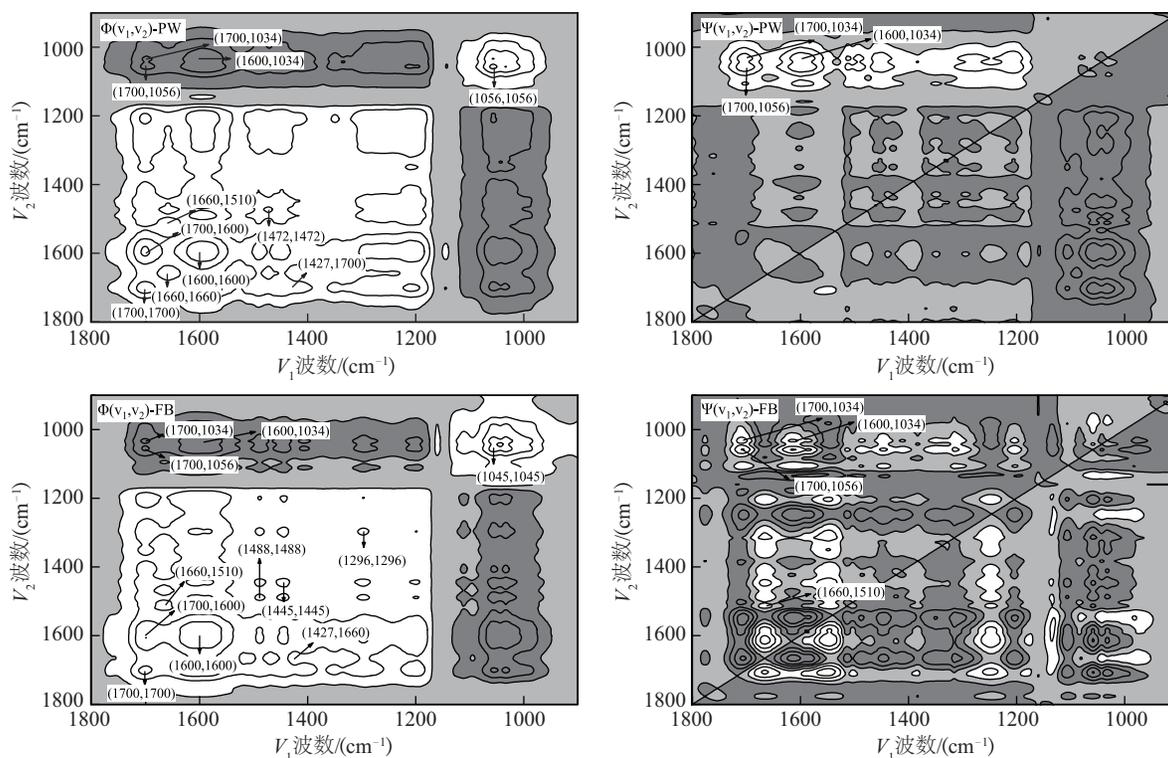
从图3可看出,纤维素的TCI随烘焙温度的升高而增大,表明该温度下,纤维素发生了一定程度的重结晶反应。不同的是:在250 $^{\circ}\text{C}$,FB的结晶度增加程度显著高于PW,其可能的原因是,胶黏剂在低温段优先热解,在纤维素间形成更多空穴,对纤维素的重结晶反应有促进作用。伴随着纤维素的重结晶反应和降解反应,PW和FB中的木质纤维结构脆性增加,可改善原料的可研磨性。

2.3 2种原料及其烘焙固体产物的2D-PCIS分析

FTIR结果可表征人造板中木质纤维素的分子基团以及晶体结构的变化特征,但对于分子结构演变过程中的关联性仍缺乏,并且由于FTIR峰位重叠,导致指纹区内的分子结构辨识度低,不能准确表征分子结构的变化。基于此,本文引

入 2D-PCIS 分析方法,该方法不仅能给出分子结构间的相互关联信息,同时还可解决 FTIR 峰位重叠的问题,是一种先进的光谱分析方法^[12]。PW 和 FB 及其烘焙固体产物在指纹区 900~1800 cm^{-1} 的 2D-PCIS 如图 4 所示。从图 4 可看出,PW 和 FB 的同步相关光谱 $\Phi(v_1, v_2)$ 相似,表明在烘焙过程中,PW 和 FB 的化学结构演变规律相似。在 $\Phi(v_1, v_2)$ 中,PW 和 FB 中均有自动锋 $\Phi(1700, 1700)$ 和 $\Phi(1600, 1600)$ 的存在,表明酮基 $\text{C}=\text{O}$ (1700 cm^{-1})和木质素中 $\text{C}=\text{C}$ 芳香骨骼结构(1600 cm^{-1})

有极强的温度响应性。不同的是:在 PW 中,芳基酮 $\text{C}=\text{O}$ (1660 cm^{-1})和纤维素、半纤维素中 $\text{C}=\text{O}$ (1056 cm^{-1})均表现出明显的温度响应性,而 FB 中并未出现相同的自动锋,对于高胶黏剂含量的 FB,优先热解的脲醛树脂对上述化学结构的变化有抑制作用,故并未表现出温度响应性^[14]。在 $\Phi(v_1, v_2)$ 中,PW 和 FB 的交叉峰 $\Phi(1700, 1600)$ 和 $\Phi(1660, 1510)$ 均为正,表明酮基 $\text{C}=\text{O}$ 与木质素中 $\text{C}=\text{C}$ 芳香骨骼峰变化趋势相同,对应于烘焙过程中酮基的生成和木质素芳构化反应。



图中白色为正,深灰色为负,灰色为零

图4 PW 和 FB 及其烘焙固体产物的 2D-PCIS 图

Fig. 4 2D-PCIS spectra of raw and torrefied PW and FB

与酮基 $\text{C}=\text{O}$ (1700 cm^{-1})变化相关的还有纤维素和半纤维素中的 $\text{C}-\text{O}$ (1056 cm^{-1})键、木质素甲氧基以及 $\beta-\text{O}-4$ 键中 $\text{C}-\text{O}$ (1034 cm^{-1}),其中 $\Phi(1700, 1056)$ 、 $\Phi(1700, 1034)$ 均为负,表明其与酮基 $\text{C}=\text{O}$ 变化趋势相反,同时在异步相关光谱中存在 $\Psi(1700, 1034)$ 、 $\Psi(1700, 1056)$ 与之对应且均为正,根据 Noda 法则判定,纤维素、半纤维素的降解与木质素的脱甲氧基和断链反应先于酮基的生成反应,同时也说明酮基来源于木质素脱甲氧基和断链反应产生的含 C 自由基的氧化^[22]。PW 和 FB 中,交叉峰 $\Phi(1600, 1034)$ 为负,表明木质素的芳构化反应与其脱甲氧基和断链反应变化趋势相反。对于纤维素重结晶反应特征峰(1427 cm^{-1})与酮基 $\text{C}=\text{O}$ 也表现出很强的关联性, $\Phi(1427, 1660)$ -FB 与 $\Phi(1427, 1700)$ -PW 均为正,表明纤维素的重结晶反应与酮基的生成反应变化趋势相同。与 PW 不同的是,FB 在烘焙过程中芳基酮 $\text{C}=\text{O}$ (1660 cm^{-1})与

木质素中 $\text{C}=\text{C}$ 芳香骨骼峰变化表现出明显的先后顺序, $\Psi(1660, 1510)$ -FB 为正,表明 FB 中芳基酮的生成反应先于木质素的芳构化反应。造成该现象的原因可能是 PW 和 FB 中不同类型木质素相对含量的差异,FB 中含有较多的愈创木基木质素。

2.4 2种原料及其烘焙固体产物的 XPS(C 1s)分析

X 射线光电子能谱(XPS)是表征材料表面碳官能团的有效手段,在 PW 和 FB 及其烘焙固体产物中主要存在以下 4 种含碳官能团^[21, 23-24]:C1: $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 以及 $\text{C}-\text{H}$ (284.6 ± 0.2 eV);C2: $\text{C}-\text{O}$ (286.3 ± 0.2 eV);C3: $\text{C}=\text{O}$ (287.6 ± 0.3 eV);C4: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (288.6 ± 0.4 eV)。PW 和 FB 及其烘焙产物的 C1 s 分峰拟合如图 5 所示,同时也得到各种含碳官能团的相对含量如图 6 所示。

从图 5、图 6 可看出,在烘焙过程中 PW 和 FB 展现出相

似的变化特征,在低温烘焙阶段(200 ℃),C2、C3 以及 C4 的含量增大,C1 含量减小;随着烘焙强度的增强,进入温和烘焙(250 ℃)和高温烘焙(300 ℃)阶段,C1 含量显著增大,C2、C3 以及 C4 含量出现不同程度的减小。其原因在于^[17],在低温烘

焙(200 ℃)阶段,木质素发生脱甲氧基反应,造成 C2、C3 以及 C4 相对含量增大,C1 相对含量减小。在温和烘焙(250 ℃)及高温烘焙(300 ℃)阶段,木质素发生断链($\beta-O-4$ 键)、缩聚反应以及降解反应,芳构化程度增加;纤维素以及半纤维素

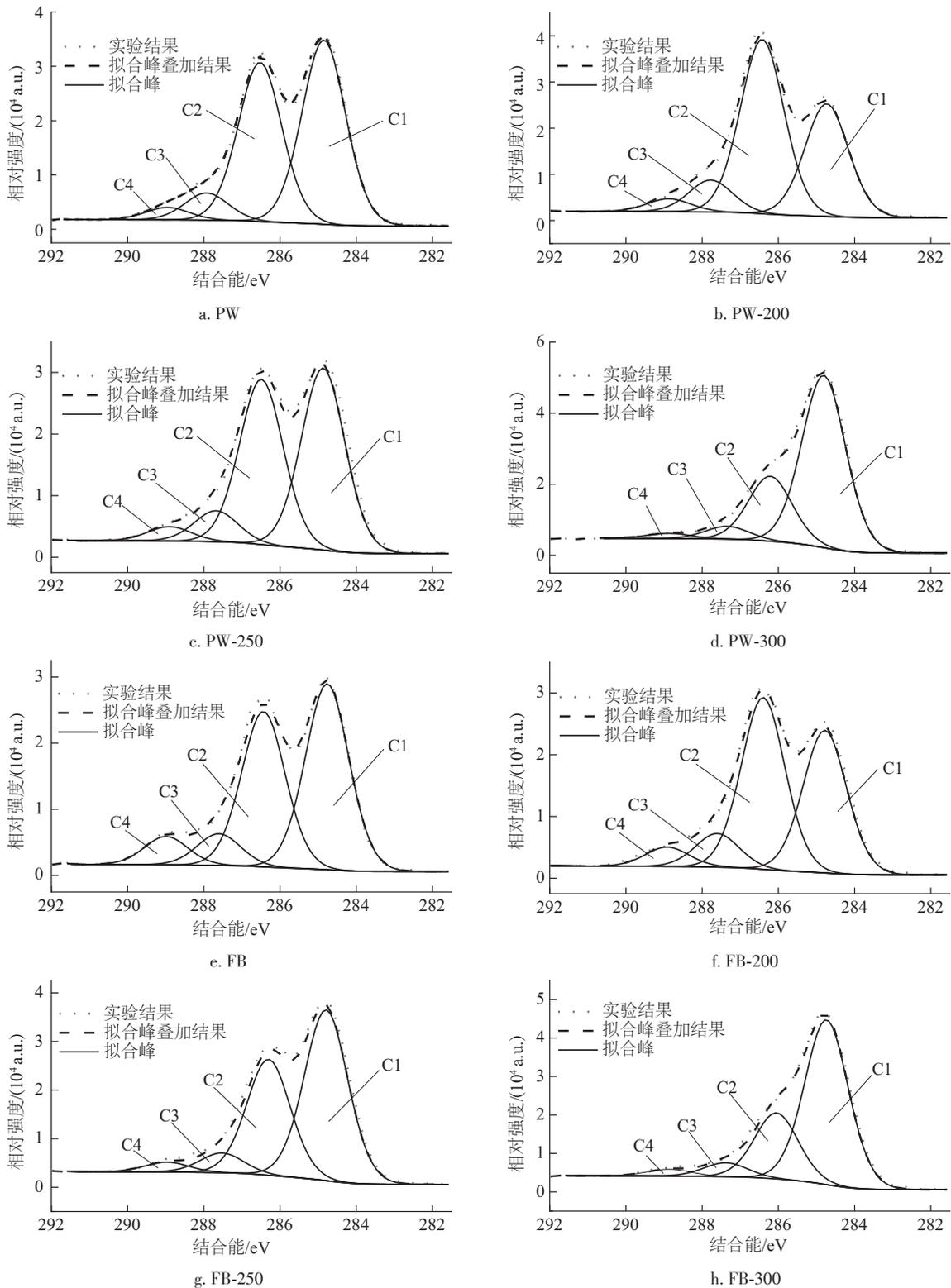


图5 PW和FB及其烘焙固体产物的XPS(C 1s)谱图

Fig. 5 C 1s XPS of raw and torrefied PW and FB

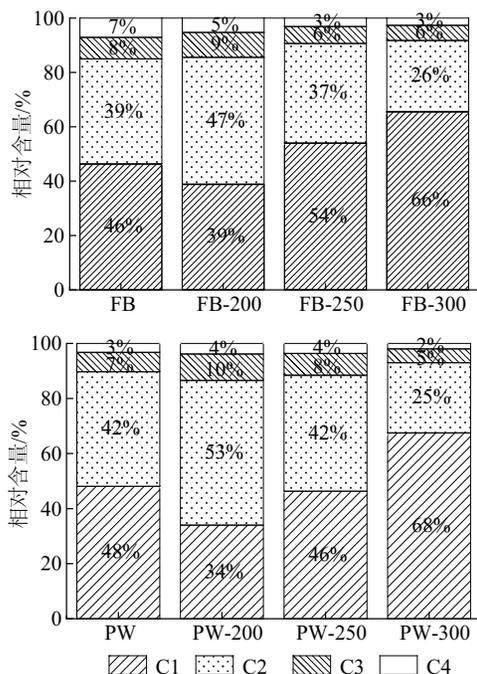


图6 FB和PW及其烘焙固体产物表面碳官能团的相对含量

Fig. 6 Relative amounts of carbon functionalities in raw and torrefied FB and PW

发生降解,并伴随着脱羧基、脱羰基反应,造成C1相对含量增大,C2、C3以及C4相对含量减小^[16]。随着低能态的“—C—H/—C—O/—C=O”键向高能态的“芳香族—C—C/—C=C”键转变,PW和FB烘焙固体产物的热值也逐渐增加,并在300℃下达到最大值。同时,也可很明显的看出,PW和FB在300℃下的烘焙产物的C1s谱图与原料及200、250℃下的产物谱图有明显区别,其变化趋势亦与煤化程度、FTIR分析结果一致。虽然胶合板与纤维板表现出相似的变化趋势,但也有所不同。在200℃下,可看出PW的C2增幅以及C1减幅明显高于FB在同温度下的变化。其原因在于胶黏剂在低温段优先热解,对木质素的脱甲氧基反应有抑制作用,该结论与FTIR中的分析一致。

3 结论

1) 2种人造板废弃物在低温烘焙(200℃)以及温和烘焙(250℃)阶段,其化学结构变化并不显著,伴随着一定程度的木质素脱甲氧基和断链反应(β -O-4键)、半纤维素脱乙酰基反应以及纤维素的重结晶反应。优先热解的树脂胶黏剂在该阶段对木质素的脱甲氧基、断链反应以及半纤维素的脱乙酰基反应有抑制作用,但会促进纤维素的重结晶反应。

2) 在高温烘焙(300℃)阶段,PW和FB发生了明显的热解过程,其化学结构发生显著变化,主要是木质素发生缩聚以及降解反应,其芳构化程度加剧,纤维素和半纤维素发生降解反应。

3) 随着烘焙强度的增加,人造板废弃物中低能态的

“—C—H/—C—O/—C=O”键向高能态的“芳香族—C—C/—C=C”键转变,在低温(200℃)及温和(250℃)烘焙阶段,该趋势并不明显,在高温(300℃)烘焙阶段,出现明显转变过程。该趋势同样反应在PW和FB及其烘焙固体产物的煤化程度及热值上。在300℃下,PW和FB获得最大脱氮效率,分别为75.04%和72.48%。高温烘焙有助于人造板废弃物化学结构的改性以及燃料品质的提升。

【参考文献】

- [1] 王允飞,于文吉,吉发. 废弃木质材料循环利用的现状[J]. 木材加工机械, 2010, 21(2): 37-40.
WANG Y F, YU W J, JI F. Present situation on recycle utilization of waste wood materials [J]. Wood processing machinery, 2010, 21(2): 37-40.
- [2] 贺小翠,穆亚平. 废旧人造板资源的回收与再利用[J]. 木材加工机械, 2008, 19(1): 50-53.
HE X C, MU Y P. Disussion on recycle and utilization of wood-based panels [J]. Wood processing machinery, 2008, 19(1): 50-53.
- [3] 詹昊,张晓鸿,宋艳培,等. 富N生物质原料气化过程NO_x前驱物生成特性及规律[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(1): 34-44.
ZHAN H, ZHANG X H, SONG Y P, et al. Formation characteristics of NO_x precursors during gasification of N-rich biomass [J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2018, 46(1): 34-44.
- [4] VAN DER STELT M J C, GERHAUSER H, KIEL J H A, et al. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review [J]. Biomass & bioenergy, 2011, 35(9): 3748-3762.
- [5] CHEN W-H, PENG J H, BI X T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications [J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2015, 44: 847-866.
- [6] GIRODS P, DUFOUR A, ROGAUME Y, et al. Thermal removal of nitrogen species from wood waste containing urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins [J]. Journal of hazardous materials, 2008, 159(2-3): 210-221.
- [7] GIRODS P, ROGAUME Y, DUFOUR A, et al. Low-temperature pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde resin [J]. Renewable energy, 2008, 33(4): 648-654.
- [8] LEMONON J, GIRODS P, ROGAUME C, et al. Nitrogen removal from wood laminated flooring waste by Low-Temperature pyrolysis [J]. Waste and biomass valorization, 2013, 5(2): 199-209.
- [9] 冯宜鹏,王小波,赵增立. 烘焙预处理对高含氮木质废

- 弃物气流床气化特性与含氮污染物分布的影响研究[J]. 太阳能学报, 2018, 39(7): 1908-1916.
- FENG Y P, WANG X B, ZHAO Z L, et al. Investigation on effect of torrefaction on characteristics and distributions of nitrogenous pollutants during entrained flow gasification of nitrogen-rich wood waste [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2018, 39(7): 1908-1916.
- [10] BALOGUN A O, LASODE O A, MCDONALD A G. Thermo-physical, chemical and structural modifications in torrefied biomass residues [J]. *Waste and biomass valorization*, 2016, 9(1): 131-138.
- [11] IBRAHIM R H H, DARVELL L I, JONES J M, et al. Physicochemical characterisation of torrefied biomass [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2013, 103: 21-30.
- [12] NODA I. Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, raman, and other types of spectroscopy [J]. *Applied spectroscopy*, 1993, 47(9): 1329-1336.
- [13] JIANG X G, LI C Y, CHI Y, et al. TG-FTIR study on urea-formaldehyde resin residue during pyrolysis and combustion [J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 173(1-3): 205-210.
- [14] 李思锦, 母军, 张宇. 基于TG_FTIR的杨木热解过程中脲醛树脂影响机理的模型物研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 36(6): 1497-1501.
- LI S J, MU J, ZHANG Y. Influence of urea formaldehyde resin on pyrolysis of biomass: a modeling study by TG-FTIR [J]. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2014, 36(6): 1497-1501.
- [15] MELKIOR T, JACOB S, GERBAUD G, et al. NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction [J]. *Fuel*, 2012, 92(1): 271-280.
- [16] BENAVENTE V, FULLANA A. Torrefaction of olive mill waste [J]. *Biomass and bioenergy*, 2015, 73: 186-194.
- [17] POLETO M, ZATTERA A J, SANTANA R M C. Structural differences between wood species: evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis [J]. *Journal of applied polymer science*, 2012, 126(S1): E337-E344.
- [18] SCHWANNINGER M, RODRIGUES J C, PEREIRA H, et al. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose [J]. *Vibrational spectroscopy*, 2004, 36(1): 23-40.
- [19] RAMOS-CARMONA S, MARTINEZ J D, PEREZ J F. Torrefaction of patula pine under air conditions: a chemical and structural characterization [J]. *Industrial crops and products*, 2018, 118: 302-310.
- [20] YILDIZ S, GÜMÜŞKAYA E. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood [J]. *Building and environment*, 2007, 42(1): 62-67.
- [21] AKERHOLM M, HINTERSTOISSER B, SALMEN L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy [J]. *Carbohydrate research*, 2004, 339(3): 569-578.
- [22] LAI Z Y, LI S J, ZHANG Y, et al. Influence of urea formaldehyde resin on the pyrolysis of biomass components: cellulose, hemicellulose, and lignin [J]. *Bioresources*, 2018, 13(2): 2218-2223.
- [23] SULIMAN W, HARSH J B, ABU-LAIL N I, et al. Modification of biochar surface by air oxidation: Role of pyrolysis temperature [J]. *Biomass and bioenergy*, 2016, 85: 1-11.
- [24] ZHUANG X Z, ZHAN H, SONG Y P, et al. Insights into the evolution of chemical structures in lignocellulose and non-lignocellulose biowastes during hydrothermal carbonization (HTC) [J]. *Fuel*, 2019, 236: 960-974.

RESEARCH ON TORREFACTION PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF WOOD-BASED PANEL WASTE

Wang Nantao^{1,2}, Zhan Hao³, Zhuang Xiuzheng^{1,2}, Song Yanpei^{1,2}, Yin Xiuli¹, Wu Chuangzhi^{1,2}

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, CAS, Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resource, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The torrefaction experiments were carried out using two typical wood-based panel wastes: Plywood (PW) and Fiberboard (FB). The influences of torrefaction on chemical structure and fuel property of wood-based panel wastes were researched using the analytical characterization by combining with the element, calorific value, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), two-dimensional correlation infrared spectroscopy (2D-PCIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the chemical structure of PW and FB do not change a lot at 200 °C even at 250 °C, but at 300 °C, significant changes will occur. With the increase of torrefaction temperature, the low-energy states of “—C—H/—C—O/—C=O” change into the high-energy states of “aromatic —C—C/—C=C”, and the calorific value of torrefied solid increases significantly. Simultaneously, at 300 °C, PW and FB obtain the maximum denitrogenation rate, which is 75.04 % and 72.48 %, respectively.

Keywords: biomass waste; torrefaction; chemical structure; pretreatment