



# 本科毕业论文(设计)

# 木糖对纤维板水热液中

氮的固集特性研究

材料科学与工程学院

能源与动力工程

20504032

200455203

陈尊来

徐德良 职称： 副教授

二〇二四 年 五 月 二 十 八 日

## 致 谢

在将要完成本科学位论文的时刻，我想向在我的学业旅程中给予帮助和支持的人们表示深深的感谢之意。感谢你们细致的指导、灵感和帮助，我才得以成功地完成了这项工作并顺利完成本科学业。

首先，我要对我的导师徐德良教授和张力学长表达我诚挚的谢意。感谢你们在整个研究过程中所给予的悉心指导和支持。你们对我的工作提供了极具价值的反馈和建议，这极大地促进了我的研究项目的发展与完善。同时，你们对我的学术兴趣和发展给予了极大的关注和帮助，让我在学术道路上更加坚定和自信。再次向你们表达我最诚挚的谢意。

我还要感谢我的家人。感谢你们一直以来对我的鼓励和支持。你们的无私奉献和理解让我能够全身心地完成我的学业。你们对我的信任和支持是我前进的动力，是我不断追求卓越的力量。在此，我向你们表达深深的感激和爱意。

此外，我也必须向我的同学和朋友们表示感谢。感激你们在学业和生活中与我同行，互相支持和激励。你们的友情和伴随让我体验了许多难以忘怀的时刻，你们的才智也成为了我不断前进的动力。在此，我衷心感谢每一位朋友。

由于辞藻所限，我无法完全表达出我内心深处所感受到的感激之情，但我希望你们能理解你们所给予我的帮助和支持对我来说具有特殊的意义。在未来的工作和事业中，我将继续发奋努力，力求不辜负大家的期望，并为社会作出更多的贡献。再次向所有支持和帮助过我的人们表示最衷心的感谢！

谨以此文献给你们。

衷心感谢！

作者：陈尊来

二〇二四年五月二十八日

## 摘 要

人造板是重要的木质制品，产量大、应用广泛，其大量使用亦带来了相关废弃物处理问题。人造板在生产加工过程中常常采用脲醛树脂等作为胶黏剂，致使其中含氮较高，造成其废弃物焚烧等热转化处理过程存在  $\text{NO}_x$  污染的问题。由此，研究人造纤维板热转化过程中氮的迁移与转化对于人造板废弃物处理具有重要意义，研究半纤维素在水热转化中对液相氮元素的吸附机制对纤维板的水热转化过程中氮元素的迁移与转化亦具有指导作用。

本文以纤维板的水热反应为基础，探究木糖对纤维板水热反应中氮的固集特性的影响。实验发现在水热温度由  $180\text{ }^\circ\text{C}$  上升至  $280\text{ }^\circ\text{C}$  的过程中，水热固相产物炭中的氮质量分数递增。尤为显著的是，在  $220\text{ }^\circ\text{C}$  时，氮的保留率达到最大值后开始逐渐下降。通过实验分析为当温度达到  $180\text{ }^\circ\text{C}$  时，半纤维素开始发生水解反应，而当温度升至  $220\text{ }^\circ\text{C}$  时纤维素的水解效率得到显著提升。在木质纤维素的分解过程中，大量活性氧基团在固液两相之间形成，这些氧基团的生成加强了氮固集的 Maillard 反应的效果。通过 XPS 分析，可以看出在温度升高的过程中，水热固相炭中的氮形态从 N-A 和 N-6 逐步转变为 N-Q，这表明高温水热条件下固相产物中氮元素的结构稳定性得到了增强。

**关键词：**纤维板；木糖；水热转化；氮

# **Study on the aggregation characteristics of nitrogen in the hydrothermal solution of xylose in fiberboard**

## **Abstract**

Man-made boards are significant wood products with large production volumes and wide applications. However, their extensive use also leads to related waste management issues. In the manufacturing process of man-made boards, urea-formaldehyde resins are often used as adhesives, resulting in a high nitrogen content that leads to NO<sub>x</sub> pollution during thermal conversion processes such as incineration of waste. Therefore, studying the migration and transformation of nitrogen during the thermal conversion process of man-made fiber boards is of great importance for the disposal of waste from these boards. Additionally, researching the adsorption mechanism of nitrogen elements in the liquid phase by hemicellulose during hydrothermal conversion is also instructive for understanding the migration and transformation of nitrogen during the hydrothermal conversion process of fiber boards.

This paper is based on the hydrothermal reaction of fiber boards, exploring the influence of xylose on the fixation characteristics of nitrogen during the hydrothermal reaction of fiber boards. The experiments found that the nitrogen mass fraction in the solid char product of hydrothermal reaction increases as the temperature rises from 180 °C to 280 °C. Notably, at 220 °C, the nitrogen retention rate reaches its maximum and then begins to decrease gradually. Experimental analysis showed that at 180 °C, hemicellulose begins to hydrolyze, and the hydrolysis of cellulose is further enhanced when the temperature reaches 220 °C. During the hydrolysis of lignocellulose, a large number of reactive oxygen groups are generated in both the solid and liquid phases, which enhance the Maillard reaction for nitrogen fixation. XPS analysis results show that, with increasing temperature, nitrogen in the hydrothermal solid char transitions from N-A and N-6 to N-Q, indicating that high-temperature hydrothermal reactions can further improve the structural stability of nitrogen in the solid products.

**Keywords:** Fiberboard; Xylose; Hydrothermal conversion; Nitrogen

# 目 录

第一章 前言 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 生物质氮的迁移转化特性研究现状 .....	2
1.2.1 热解温度对生物质氮转化方向的影响 .....	2
1.2.2 热解气氛对生物质氮转化方向的影响 .....	3
1.2.3 生物质内部成分对氮转化途径的影响 .....	4
1.3 研究内容及意义 .....	4
第二章 水热炭中氮的迁移特性研究 .....	7
2.1 试验材料与方法 .....	7
2.1.1 试验材料 .....	7
2.1.2 试验设备 .....	7
2.1.3 水热液的制备 .....	8
2.1.4 木糖与水热液的共热反应 .....	8
2.2 测试与表征 .....	11
2.3 测试结果分析 .....	12
2.3.1 木糖与水热液反应固相产物得率 .....	12
2.3.2 木糖与水热液反应氮在固相产物中的固集特性 .....	14
第三章 水热炭中氮的官能团转化特性研究 .....	17
3.1 测试设备与方法 .....	17
3.1.1 测试设备 .....	17
3.1.2 测试方法 .....	17
3.2 木糖与水热液反应固相产物氮官能团结构转化特性 .....	18
第四章 水热液中氮的迁移特性研究 .....	21
4.1 测试设备与方法 .....	21
4.1.1 测试设备 .....	21
4.1.2 测试方法 .....	21
4.2 木糖与水热液反应氮在液相产物中的转化特性 .....	23
第五章 结论与展望 .....	24
参考文献 .....	25

# 第一章 前言

## 1.1 引言

生物质能源作为第四大能源正在被广泛应用<sup>[1]</sup>。自从人类掌握火源后，生物质能源成为最早被直接利用的能源之一，并经历了多次研究与开发的波折。在人类文明的演进中，欧洲在第二次世界大战前后，木质能源的研究达到了一个高峰。然而，随着石油化工和煤化工的兴起，生物质能源的重要性暂时陷入低谷。直至 20 世纪 70 年代，中东战争触发的全球能源危机重新激发了对包括木质在内的可再生能源研究的兴趣。人们开始深刻意识到石油、煤炭及天然气等化石能源的限制性和环境污染问题。研究表明<sup>[2]</sup>，根据现有的储量和需求，到 21 世纪中叶全球的石油和天然气资源可能面临枯竭，而大规模使用煤炭不仅资源有限，其燃烧还会释放出大量的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等有害气体，对环境造成严重污染。

环境与能源问题已成为全球关注的焦点。据研究表明，使用化石燃料是引起大气污染的主要原因之一，引发的“酸雨”和“温室效应”对地球环境造成了灾难性影响。与此相比，生物质能源的使用几乎不产生污染物。在使用生物质能源时，几乎不会释放  $\text{SO}_2$ ，同时其产生的  $\text{CO}_2$  与植物生长吸收的  $\text{CO}_2$  达到平衡，因此生物质被认为是  $\text{CO}_2$  中性的燃料。此外，生物质能源来源广泛且不易枯竭，对保护和改善生态环境具有重要意义，使其成为理想的可再生能源选项之一<sup>[3]</sup>。

生物质资源大致可分为四类，其中包括农业废弃物、林业废弃物、城市生物质废弃物以及污水和污泥<sup>[4]</sup>。农业废弃物主要包括农作物、农业加工副产品以及禽畜粪便等。城市生物质废弃物主要由食品废弃物组成<sup>[5]</sup>。农作物和森林废弃物是主要的木质生物质，不同原始材料中氮的含量差异很大，主要在 0.3%到 5.0%之间。通常豆类植物中的氮含量高于谷物，而谷物中的氮含量高于木本植物<sup>[6]</sup>。此外，同一植物的氮含量可能因生长地点或不同部位而异，种子和叶子中的氮含量高于茎和根<sup>[7]</sup>。食品废弃物中的氮含量约为 3.9%，污水处理设施中废水废弃物的氮含量在 7.23%到 10.58%之间，动物粪便中的氮含量在 2.15%到 4.28%之间<sup>[8]-[10]</sup>。

目前，我国在木材及木制品进口量方面成为领先者，每年消费超过 100 亿美元，成为继石油和钢铁之后的第三大外汇进口商品<sup>[11]</sup>。其中，人造板通过机械加工木材或非木材纤维植物，获得各种零部件后，通过使用粘合剂或其他添加物，或者不使用粘合剂将其粘合在一起的过程，大大提高了木材的综合利用率。随着我国城市化进程和人口生活水平的提高，对人造木材在建筑和装饰领域的需求也在持续增加。然而，我国木材原料

需求快速增长，仅依靠国内林产品产量很难满足人造木材的生产和消费需求。目前，我国的木材利用水平仅约为 60%，每年约有 8500 万  $\text{m}^3$  的木材被废弃。如果能够重新加工和再利用这些木材废弃物，将能够节约 1 亿  $\text{m}^3$  的木材资源<sup>[12]</sup>。在生产中，对这些木材废料进行再加工和再利用，在平衡木材和林业产品的供需关系方面起着关键作用，同时也有助于缓解我国森林工业对进口原材料的依赖问题。

脲醛树脂因其出色的粘合性能和较低成本而被广泛应用于人造板工业，因其粘合性能优异且成本低廉，用量超过人造板生产所需胶合材料的 90% 以上<sup>[13]</sup>。然而，随着人造板材在建筑、房屋装饰和包装行业中被广泛使用，每年都会产生大量含有脲醛树脂的废弃板材。不幸的是，由于人造板材废弃物中残留的脲醛树脂难以去除，因此其再利用的可能性受到限制。近年来，许多国家已经将合成有机树脂废弃物归类为危险废物。脲醛树脂是甲醛和尿素发生化学反应形成的高分子缩聚物，难以自然降解。如果渗入地下水，将需要很长时间才能降解，而且会增加埋藏和生态压力的额外费用。欧洲多国已经通过了多项限制处理和回收合成有机树脂残留物的法律。<sup>[14]</sup>目前，处理和回收脲醛树脂废弃物以及含有脲醛树脂废弃板材的研究引起了研究人员的广泛关注。现有研究主要集中在研究人造板材废弃物的再利用技术和方法，如将其用于生产人造板材、生物质燃料或活性炭等。然而，对胶黏剂残留物的研究却鲜有关注。最近，关于清除和再利用脲醛树脂残留物的研究也相对较少<sup>[15]</sup>。因此，人造板材废弃物再利用的主要问题在于有效而生态友好地清除脲醛树脂残留物的方法。<sup>[16]</sup>

其中，脲醛树脂含有大量的氮元素，进而在废弃人造板的后续焚烧或能源化利用过程中会生成氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 污染物，例如  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$ ，对环境造成严重威胁。而通过采用不同条件的水热转化处理方式，可以有效地控制生物炭中氮元素的含量和形态。对于人造板废弃物的处理而言，研究水热转化处理过程中氮元素的迁移与转化具有重要意义。其中，作为胶黏剂使用量最大的纤维板，可以用于研究胶黏剂的处理方法。为了解在水热转化处理过程中半纤维素对氮元素迁移与转化的影响，本研究通过纤维板水热液与单体木糖的反应探究半纤维素在水热转化中对液相氮元素的吸附机制。这一研究对于纤维板的水热转化过程中氮元素的迁移与转化具有重要的指导作用。

## 1.2 生物质氮的迁移转化特性研究现状

### 1.2.1 热解温度对生物质氮转化方向的影响

陆等人对氮元素的迁移转化机制进行的研究发现<sup>[17]</sup>，氮在生物质热解过程中的迁移转化可以分为以下两个阶段：首先，在第一阶段中，氮元素先随着挥发物被释放出来，氮的主要挥发形式是氨 ( $\text{NH}_3$ )、氰化氢 ( $\text{HCN}$ ) 和异氰酸酯 ( $\text{HNCO}$ ) 以气相氮的形

式存在，而大分子的气相氮则会凝结为液态氮<sup>[18]</sup>。然后，在第二阶段，一次热解产物经历一系列均相和异相的二次反应，包括断裂、重组、脱氢、脱水、凝结、聚合、氧化和气化等<sup>[19]</sup>。这些反应发生在液相、固相和气相中，导致大分子氮进一步裂解生成气相氮，如 HCN、NH<sub>3</sub>、HNCO、NO、N<sub>2</sub> 等，以及少量固相氮（氮焦）的形成。不稳定的氮焦也可以经历二次分解并与含氮杂环化合物形成液相氮。在热解环境中存在氧气时，氮焦和气相氮被氧化为氮氧化物（NO<sub>x</sub>）和氮气（N<sub>2</sub>）<sup>[20]</sup>。此外，刘等人在对生物质热解过程中氮转化机理的研究中发现，在生物质热解过程中，氮元素迁移并转化为气相氮、液相氮和氮焦，存在于产物的气态、液态和固态相中。NO<sub>x</sub> 前驱物的形成既与气相氮的直接来源有关，也可能由液相氮和氮焦进一步转化而成<sup>[21]</sup>。马等人研究了纤维板与竹材的水热转化过程中氮的迁移和转化成固相产物（水热炭）的情况，发现在不同的水热条件下，制造纤维板时加入胶黏剂可使氮元素的含量达到 6.42%，而氮在水热转化过程中容易迁移到液相中，从而导致水热炭中氮的含量显著降低。此外，杂环氮被转化为更稳定的 N-Q 结构，有助于提高水热炭中氮的稳定性<sup>[22]</sup>。液相氮的迁移和转化也会因热解条件的不同而变化。例如，随着温度的升高，液相氮会转化为气相氮，但不同的温度条件对最终产物的形成有不同的影响<sup>[22]</sup>。在 400 °C 至 800 °C 的温度范围内，温度的升高有助于进一步分解生物质，生成 HCN 和 NH<sub>3</sub>。但是在 600 °C 以上的温度下，HCN 的产量超过高于 NH<sub>3</sub> 的产量<sup>[24]</sup>。在 1000 °C 以上的温度下，具有更高热稳定性的氮化物更容易转化为 NH<sub>3</sub>，而具有较低热稳定性的物质更容易转化为 HCN<sup>[25]</sup>。与单环氮化合物相比，多环氮化合物表现出更好的热稳定性，并更容易转化为 NH<sub>3</sub><sup>[19]</sup>。根据刘等的研究<sup>[26]</sup>，他们选择了四种煤样进行热解试验，并观察到随着温度的升高，自由粒子开始攻击煤中的含氮官能团，生成了 HCN 和 NH<sub>3</sub>，并同时产生了大量的氮原子。氮原子在热分解过程中可以相互作用，或者与其他官能团发生反应，生成 N<sub>2</sub> 气体。此外，研究指出在 700 °C 以上时，气相氮主要以 N<sub>2</sub> 形式存在。分解温度在煤炭分解过程中起到关键作用，这一观点也得到了广泛的实验支持，冯等人对神木煤进行的实验也证明了这一点<sup>[27]</sup>。在 500 °C、700 °C 和 900 °C 的不同温度下，收集到的 HCN 和 NH<sub>3</sub> 气体量随温度的提高而增加。这种现象的原因是温度的升高增强了含氮官能团的活性，促进了含氮杂环的破坏及 NH<sub>3</sub> 的生成，同时 HCN 的产生可能与高温下的焦氮分解相关。

### 1.2.2 热解气氛对生物质氮转化方向的影响

此外，热解过程中的大气条件也会影响液相氮转化为气相相的特性。例如，在气体温度较低且含有大量水蒸气时，NH<sub>3</sub> 的生成更为明显；而在气体温度较高且含水蒸气较少时，则更容易生成 HCN<sup>[28]</sup>。Guizani 及其同事在其生物质快速热解研究中发现，CO<sub>2</sub>



的热解气氛有利于氧气分解，从而提高半焦中碳的含量。当热解温度升至 600 °C 时，碳和氮的含量显著增加，相应地，半焦中氮的含量显著降低<sup>[29]</sup>。杨等人在纤维板砂光粉热解半焦的研究中<sup>[30]</sup>提升了热解温度，从 300 °C 升至 400 °C 之后，无论是在 CO<sub>2</sub> 气氛下还是在 N<sub>2</sub> 气氛下，半焦得率都减少了约 20%，因此推测在这个阶段，纤维素的分解是导致半焦产率快速降低的主要原因。在 300-400 °C 温度范围内，半焦中氮的含量也显著降低，但是降低速率明显低于半焦质量的损失速率。然而，进一步加热至 600 °C 后，半焦产率和氮含量的降低速率明显减缓。此外，在 N<sub>2</sub> 气氛中，半焦中氮的含量略高于 CO<sub>2</sub> 气氛，且氮含量的变化趋势也与 CO<sub>2</sub> 气氛不同。Zhan 等人也得出了类似的结论<sup>[31]</sup>：与 CO<sub>2</sub> 气氛相比，N<sub>2</sub> 气氛中的热解在一定程度上抑制了氮转化为气相的过程。

### 1.2.3 生物质内部成分对氮转化途径的影响

生物质的主要组成部分是木质素、纤维素、半纤维素、蛋白质和淀粉。在热解过程中，它们之间发生相互作用，影响氮的迁移和转化。例如，糖与蛋白质或氨基酸容易发生 Maillard 反应<sup>[32]</sup>，促进了各种含氮化合物的形成。此外，木质素也容易与蛋白质或氨基酸在聚合反应中发生相互作用<sup>[33]</sup>，有助于氮在热油和热焦中的固定。不同的氨基酸在生物质蛋白质中也会发生相互作用，例如当谷氨酸和甘氨酸一起热解时，焦炭中的氮含量会增加；当谷氨酸和亮氨酸一起热解时，气相中的氮含量会减少，并主要以氨气（NH<sub>3</sub>）形式存在；当谷氨酸和脯氨酸一起热解时，气相中的氮含量中氢氰酸（HCN）的含量高于氨气；当谷氨酸和苯丙氨酸一起热解时，氢氰酸的生成温度降低且生成量显著下降<sup>[34]</sup>。值得注意的是，这种相互作用的存在将影响氮的迁移路径。由于不同生物质中组分含量的比例不同，相应热解产物的组成特性也会有所不同。

## 1.3 研究内容及意义

为贯彻新发展理念，注重解决人与自然和谐问题，针对当前废弃木质资源利用率不足以及人造板原料供需矛盾等问题，亟需着手研究高效、经济、环保的废弃人造板处理方式。添加一定量的反应溶液并进行后续的水热处理可以迅速清除废弃板材中脲醛树脂的残留物，降低可能的二次污染，最小化木质原料的损坏，这对处理含有脲醛树脂的木质废料具有重要意义。

目前，关于通过水热处理从木质废料中去除尿素-甲醛树脂的研究仍然不足。尽管从废弃木质板材中去除脲醛树脂的过程受到各种反应参数的影响，但对于不同条件下反应温度、处理时间和试剂种类等参数对于去除效率和废弃木质板材中主要化学元素的化学

特性的影响的理解几乎是空白的。考虑到水热反应系统的复杂性，清晰理解不同参数的相互作用对于揭示脲醛树脂的水热分解机制至关重要。此外，对产品特性的分析还可以帮助研究从废弃木质板材中去除脲醛树脂的机制。因此，在从废弃木质板材中去除脲醛树脂的同时，可以提取更多优质木质原料并将其再次用于生产木质板材，通过研究水热处理后废弃木质板材中主要化学元素的结合特性的重组。

鉴于当前木质资源资源化处理过程中，胶黏剂内氮的转化模式尚不清晰的现状，本文选取纤维板和木糖为原料，研究木糖在水热处理过程中对氮的固集作用，以期分析木糖在水热反应过程对氮转化迁移特性的影响以及氮在固相产物中的含量变化与化学结构转变，并探究水热处理过程纤维板中氮的转化迁移路径与机理。在水热转化处理中，氮元素易从纤维板试样迁移到液相产物中。本文为了研究半纤维素对氮迁移转化的影响，本研究通过将半纤维素的单体木糖与纤维板水热液进行反应，探究了半纤维素在水热转化过程中对液相氮固集的作用机制，这对于理解纤维板水热转化过程中氮的迁移与转化具有重要意义。

基于以上目的，本课题的重点是研究木糖在水热处理过程中对纤维板中氮的固集作用。具体研究内容包括以下几个方面：

（1）研究富氮的生物质资源在不同水热处理条件下的热化学转化过程，重点关注氮在固相产物中的迁移和转化。

（2）掌握生物质水热处理实验的研究方法，熟悉元素分析、X 射线光电子能谱、傅里叶红外光谱仪等分析工具，用于表征氮元素和氮结构。通过实验研究不同水热处理条件下木糖和纤维板水热液反应固相产物中氮含量变化和化学结构转变。

（3）总结分析木糖在水热反应过程中对氮转化迁移特性的影响，并试图解析水热处理过程中纤维板中氮的转化迁移路径和机理。

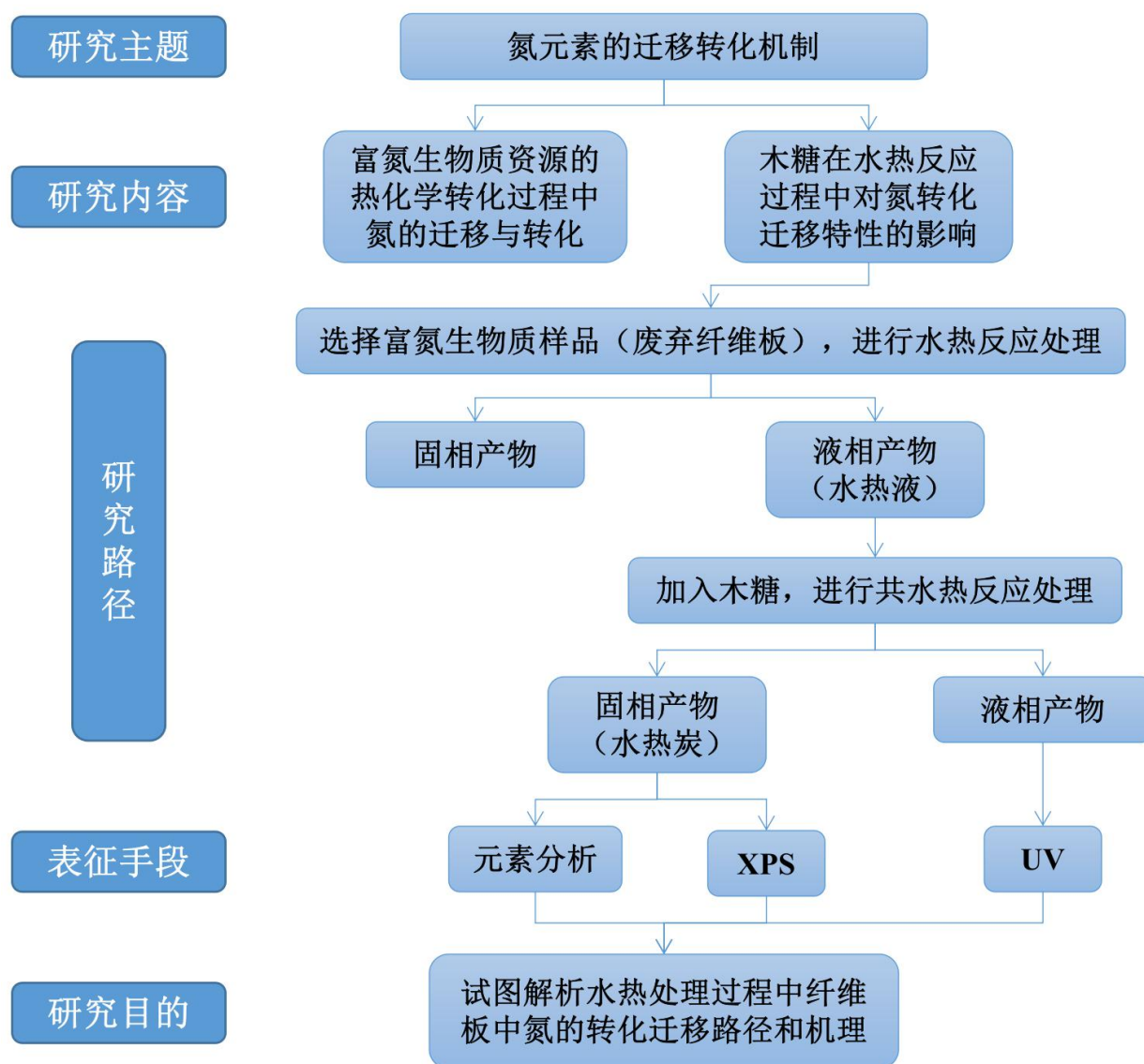


图 1 研究技术路线图  
Fig.1 Research Technological Roadmap

## 第二章 水热炭中氮的迁移特性研究

### 2.1 试验材料与方法

#### 2.1.1 试验材料

废弃纤维板，胶黏剂为脲醛树脂胶黏剂。原料纤维板样本经过粉碎、筛选，收集粒径在 0-180  $\mu\text{m}$  的实验粉末样品，干燥预处理后对所得样品粉末进行元素分析，相关元素分析数据见表 1。

表 1 纤维板样本的元素分析  
Tab.1: Elemental analysis of fiberboard samples

	C <sub>d</sub>	H <sub>d</sub>	N <sub>d</sub>	S <sub>d</sub>
纤维板样本-1	46.76	5.94	5.85	0.45
纤维板样本-2	42.96	5.72	5.29	0.32
样本-AVG	44.86	5.83	5.57	0.39

#### 2.1.2 试验设备

##### (1) 粉碎机

选用浙江省武义海纳电气有限公司的圣顺牌 SS-1022 型高速多功能粉碎机，其参数为：电压 220 V，额定功率 1800 W，峰值功率 3200 W，电机转速 32000 转/分，粉碎程度 30~300 目，工作时间 0-5 分钟，间隔时间 10-20 分钟。

##### (2) 电动振筛机

选用浙江省绍兴上虞道墟越州土工仪器厂 8411 电动振筛机，主要参数有：电机转速 1400 转/分，电压 220 V，直径 200 mm，功率 120 W，重量 20 kg。

##### (3) 微型机械搅拌高压釜

选用南京正信仪器有限公司的 K-PSA-100ML 高压反应釜，其参数为：釜体材质 SUS 316L 不锈钢，温度 0-600  $^{\circ}\text{C}$ ，压力 0-20 MPa。

##### (4) 真空泵

选用郑州科泰实验设备有限公司的 SHK-IIIS 循环水式多用真空泵，其参数为：功率 180 W，流量 80 L/min，扬程 10 m，最大真空度 0.098 MPa，单头抽气量 10 L/min。

##### (5) 电子天平

选用赛多利斯 PRACTUM124-1CN 电子天平，其参数为：称重能力 120 g，可读性 0.1 mg，可重复性 0.1 mg，称重盘规格  $\Phi$  90。

### 2.1.3 水热液的制备

使用大亚人造板集团（镇江）生产的纤维板作为实验原料，将大块纤维板采用台锯分割成细长条状，再使用台钳搭配活动扳手将其掰碎成小块，以便加入粉碎机进行下一步操作。使用高速多功能粉碎机将纤维板试样少量多次粉碎，单次粉碎 1-2 min，粉碎后将内容物倒入筛盘，使用电动震筛机筛选出 80 目以下部分纤维板粉末，收集作为后续试验样品，将 80 目以上的粉末及大块未粉碎纤维板残渣与新加入的纤维板碎片混合，再次进行下一次的粉碎过程，循环往复进行磨粉过程。取出少量 80 目以下纤维板粉末装入不锈钢碗，裁剪合适大小的铝箔扎上一定透气孔覆于碗口，置于 80 °C 的烘箱中干燥至恒重。

使用电子天平称取干燥后的纤维板粉末 4.5 g，放入微型机械高压搅拌釜中，使用移液枪加入 40 mL 超纯水。随后使用超声波和聚四氟乙烯棒搅拌 5 min，在此过程中再加入 20 mL 超纯水，以洗去搅拌棒与釜壁上粘附的纤维板粉末，使固液完全混合均匀。

将搅拌釜上下合紧后，上紧釜盖夹器螺丝，将载气 N<sub>2</sub> 通入釜内（流速为 10 mL/s，时间为 10 s），然后释放 N<sub>2</sub>，重复这个过程 5 次，以确保水热反应过程中釜内的气氛稳定，完成后把釜移至加热装置内，插入电机电源及铠装热电偶。

设置水热温度为 100 °C，转速为 100 rpm，达到设定温度后保温 60 min。为避免到达保温温度设定值前的等待时间过长，预先将温度设置为 107 °C，待釜内温度加热到 95 °C 时再调至 100 °C，充分利用釜壁的弛豫时间，快速达到保温温度。

加热结束后，将反应釜抬出放入水中冷却至室温。待釜内自生压力归零后，打开釜盖，将产物全部倒入小烧杯，并使用聚四氟乙烯棒刮取残余在搅拌装置和釜壁上的水热产物一并放入烧杯以尽可能减小实验误差。使用抽滤装置分离水热液和固相产物，后将水热液收集并放入冰箱冷藏，固相产物放入 80 °C 烘箱中干燥至恒重后收集备用。

### 2.1.4 木糖与水热液的共热反应

由于从冰箱取出的水热液存在一定析出沉淀，呈现浑浊悬浮状态，使用超声波振荡仪使其均质化。

向反应釜中加入 40 ml 均匀的水热液，加入 3 g 木糖，置于超声波振荡仪中搅拌 5 min，使木糖完全溶解于水热液中。使用载气 N<sub>2</sub> 置换釜内空气后，将反应釜置于加热装

置内。设置水热温度，分别为 180、200、220、240、260、280℃，达到设定的不同温度条件后保温 120 min。

反应结束将反应釜置入冷水中冷却 20 min，待自生压力完全归零后再开釜。将釜内混合物使用聚四氟乙烯棒充分搅拌均匀后倒入烧杯，且由于水热炭化程度较重，因此需将搅拌装置和釜壁上残余的较多水热炭一并刮入烧杯。将烧杯内收集的共水热产物搅拌均匀后置于抽滤装置中，分离共热液与固相水热炭。待大部分共热液抽滤完成后，加入超纯水冲洗烧杯并继续抽滤，直至液相较为清澈。

收集共热液时受到仪器限制，首先收集 20 mL 液相产物，再加入超纯水洗炭后再次定容 20 mL，如此多次操作共收集三小瓶 20 mL 的液相产物。最后加入无水乙醇 20 mL 清洗固相产物炭以去除表面的有机物残留，获取较为纯净的固相产物炭以及液相。存在无水甲醇的液相溶液置入旋蒸仪，旋蒸 30 min 以去除乙醇，得到纯净的共热液。

由于分离后的液相产物中含有不溶于水的有机物质，因此将一定的吸水树脂加入抽滤装置准备下一步的萃取。残余有机物质无法进入树脂，而是附著在树脂表面，此时加入 4.5 mL 乙酸乙酯以溶解产物内的有机物质对溶剂进行萃取。装瓶后加入 2 g 无水硫酸钠以去除乙酸乙酯溶液中的水。

由于高温反应后釜壁内残留固相水热炭附着力极强，难以用物理手段清洗干净，而有污染下一次水热实验的可能，因此在每次做完共热实验后需额外进行清洗反应。在釜中加入 2 mL 的 30%（体积）过氧化氢溶液，再加入 2 mL 无水乙醇，后使用超纯水加至没过最高炭垢附着处。设置反应温度为 140℃，转速为 100 rpm，达到设定温度后保温 60 min，冷却结束后便可较为轻易地将釜壁及搅拌器清洁干净，以便准备下一次水热实验。



图 2 纤维板与木糖水热反应实验流程示意图

Fig.2 Schematic diagram of the experimental process for the reaction between xylose and fiberboard hydrothermal solution

## 2.2 测试与表征

采用德国 Elementar 公司的 Vario EL III 全自动元素分析仪对原料和水热炭进行元素分析。通过将样品自动掉落入 Vario EL III 中的燃烧器中, 样品经过高温燃烧, 有机物被氧化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{SO}_2$  等气体。燃烧产生的气体通过一系列的气体分离和净化步骤, 将不同的气体分离开来, 并去除其中的杂质。分离和净化后的气体进入检测系统。Vario EL III 元素分析仪采用红外吸收 (IR) 技术对  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  进行测量, 采用热导 (TC) 技术对  $\text{N}_2$  进行测量, 采用紫外荧光 (UVF) 技术对  $\text{SO}_2$  进行测量。通过测量得到的气体浓度, 元素分析仪利用事先建立的校准曲线及标准方法, 计算出样品中碳、氢、氮、硫元素的含量。相关元素分析结果见表 2。

表 2 纤维板水热液与木糖共水热固相产物炭的元素分析

Tab.2 Elemental analysis of the solid phase product obtained from the hydrothermal treatment of fiberboard hydrothermal solution and xylose

共热反应温度	N <sub>d</sub>	C <sub>d</sub>	H <sub>d</sub>	S <sub>d</sub>	O <sub>d</sub>
180°C-1	5.97	65.38	3.35	0.04	25.25
180°C-2	5.80	64.30	4.67	0.10	25.13
180°C-AVG	5.89	64.84	4.01	0.07	25.19
200°C-1	5.87	66.20	5.13	0.17	22.63
200°C-2	5.83	69.19	5.06	0.14	19.77
200°C-AVG	5.85	67.70	5.10	0.16	21.20
220°C-1	6.09	71.10	4.90	0.16	17.75
220°C-2	6.01	69.67	5.05	0.14	19.14
220°C-AVG	6.05	70.39	4.98	0.15	18.44
240°C-1	5.60	52.77	4.88	0.11	36.65
240°C-2	5.78	70.42	4.90	0.07	18.83
240°C-AVG	5.69	61.60	4.89	0.09	27.74
260°C-1	6.43	68.72	5.27	0.11	19.47
260°C-2	6.34	71.63	5.16	0.08	16.79
260°C-AVG	6.39	70.18	5.21	0.10	18.13
280°C-1	6.35	74.11	4.76	0.04	14.74
280°C-2	6.21	71.27	4.98	0.13	17.41
280°C-AVG	6.28	72.69	4.87	0.08	16.08



其中，本研究只关注氮的质量分数在不同温度下的变化，以分析水热液在木糖参与下的固氮率变化。存在于固相产物中的氮保留率为：

$$R_N = \frac{\text{固相产物氮的质量}}{\text{原料氮的质量}} = \frac{M_{sp}N_{sp}}{M_{raw}N_{raw}} \times 100\% \quad (1)$$

其中， $R_N$  为固相产物中的固氮率； $M_{sp}$  为固相产物的质量； $N_{sp}$  为固相产物中的氮质量分数； $M_{raw}$  为原料的质量； $N_{raw}$  为原料中氮的质量分数。

## 2.3 测试结果分析

### 2.3.1 木糖与水热液反应固相产物得率

根据 UV 测试的结果，每 1 mL 水热液的含氮量是 2.84 mg。一次实验中使用的水热液体积为 40 mL，则表明一次实验中水热液原料中的总氮质量为 113.60 mg。

综合以上测试分析与实验实测相关数据，木糖与水热液反应产物分析见表 3。

表 3 木糖与水热液反应产物分析  
Tab.3 Analysis of reaction products between xylose and hydrothermal solution

条件	180°C-2h	200°C-2h	220°C-2h	240°C-2h	260°C-2h	280°C-2h
升温时间(min)	20	25	28	30	33	40
保温压力(MPa)	1.4	1.9	2.6	3.5	4.5	6.5
原料称重(g)	3.0002	3.0007	3.0000	3.0005	3.0006	3.0003
产物称重(g)	0.7823	0.9248	0.9887	0.9600	0.8680	0.8551
炭得率(%)	26.08	30.83	32.96	32.00	28.93	28.50

根据表 3，可绘制出木糖与水热液反应炭得率随着反应温度升高的走势曲线图，见图 3。

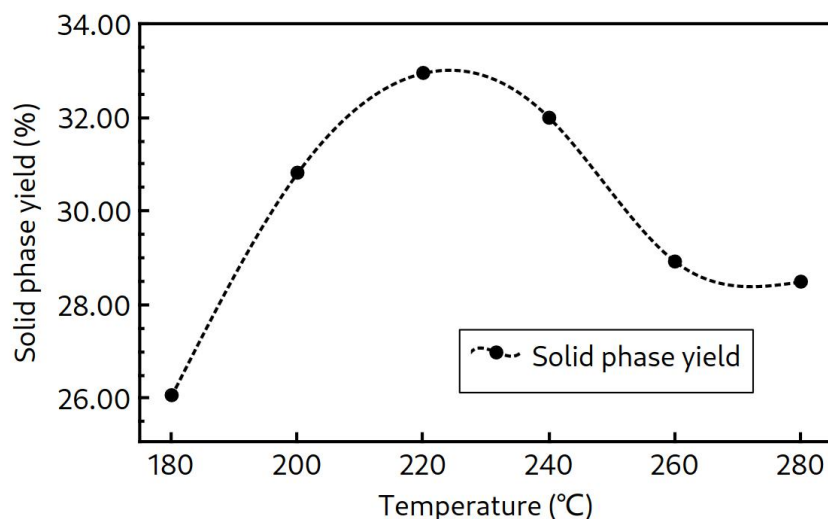


图 3 木糖与水热液反应炭得率  
Fig.3 Char yield of hydrothermal reaction of xylose and hydrothermal solution

上图显示了分别在 180 °C 至 280 °C 区间内的不同温度下，木糖与水热液进行共热的结果，纵轴以炭得率为指标。从图中可以观察到，在 180 °C 至 220 °C 之间，炭得率呈显著上升趋势；而在 200 °C 至 280 °C 之间，得碳率逐渐下降。具体来说，在 240 °C 至 260 °C 之间，炭得率下降速度较为迅速；而在 260 °C 至 280 °C 之间，炭得率下降速度开始减缓。

造成该现象的主要原因在于，半纤维素、纤维素和木质素在水热反应温度升高过程中的水解难易程度有所不同。在 180 °C 至 220 °C 之间，水热液中的纤维素和半纤维素在水热液中开始溶解并解聚成低聚物和单体，而木质素的解聚还并未大规模开始进行<sup>[35]</sup>。首先在 180 °C 下，纤维板中的半纤维素就开始水解为五碳糖并溶解在液相中。在此之后，五碳糖化合物经历进一步的脱水反应，转化为糠醛。当糠醛在液相中的浓度达到一定水平时，它们会聚合成具有次级碳微球结构的物质，并沉积在木质纤维表面。随着反应温度的进一步升高，半纤维素继续水解并聚合为具有呋喃结构的次级炭化糠醛。当温度达到 220 °C 时，占草本植物最大比例的纤维素开始水解，生成葡萄糖，从而导致炭得率降低。然后，这些葡萄糖经历脱水反应，形成 5-羟甲基糠醛。当 5-羟甲基糠醛的浓度达到一定水平时，它会与通过半纤维素水解生成的糠醛发生聚合反应。这个反应导致形成高芳香度的水热炭。此外，少量的木质素水解也为酚类化合物的形成做出贡献，这些化合物与糠醛和 5-羟甲基糠醛一起聚合，形成更高程度的芳构化水热炭物质<sup>[36]</sup>。

2.3.2 木糖与水热液反应氮在固相产物中的固集特性

根据一次实验中水热液原料中的总氮质量 113.60 mg 及各温度条件下固相产物水热炭氮质量分数，可以通过（1）式计算得到每种温度条件下的固氮率，木糖与水热液反应固氮率分析见表 4。

表 4 木糖与水热液反应固氮率分析  
Tab.4 Analysis of nitrogen fixation rate in the reaction of xylose with hydrothermal solution

条件	180°C-2h	200°C-2h	220°C-2h	240°C-2h	260°C-2h	280°C-2h
氮质量分数(%)	5.89	5.85	6.05	5.69	6.39	6.28
氮质量(mg)	46.08	54.10	59.82	54.62	55.47	53.70
固氮率(%)	40.56	47.62	52.66	48.08	48.83	47.27

根据表 4，可绘制出固相产物中氮的质量分数变化曲线，如图 4 所示。进一步可绘制出木糖与水热液反应固氮率随着反应温度升高的走势曲线图，如图 5 所示。

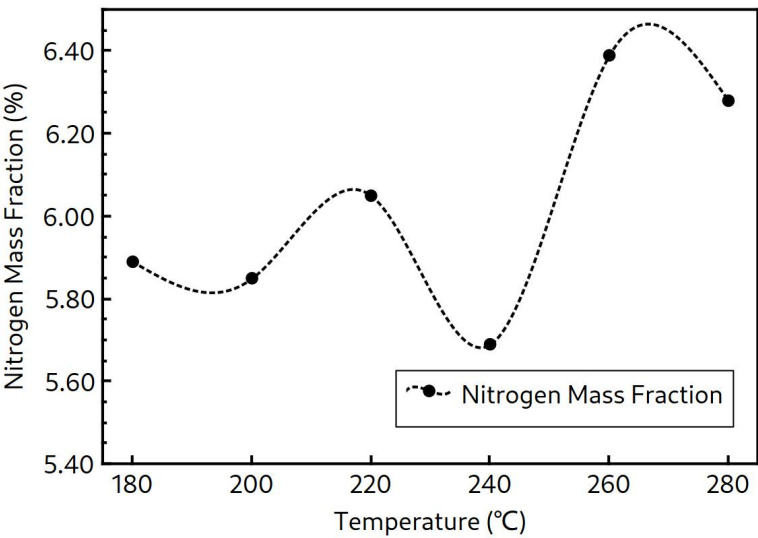


图 4 木糖与水热液反应固相产物中氮的质量分数  
Fig.4 Mass fraction of nitrogen in solid phase products of xylose and hydrothermal solution reaction

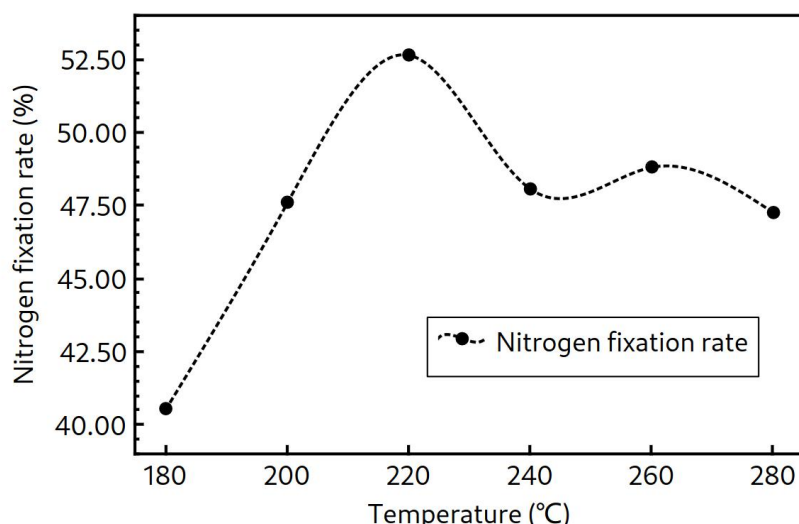


图 5 木糖与水热液反应固氮率  
Fig.5 Nitrogen fixation rate of xylose with hydrothermal solution

根据上述图表所示数据，观察到木糖与水热液反应的固氮率曲线和得炭率曲线走势大致相似，两者均在温度达到 220°C 时达到峰值。随着水热温度由 180°C 升至 280°C 的过程中，水热反应固相产物炭中的氮质量分数逐渐增加。值得注意的是，在 220°C 时，氮的保留水平显著增加并达到最高点，然后开始下降。研究结果表明，木质纤维素水解是增加氮保留的主要原因，该过程始于水温升高。在 180°C 时，部分纤维素成分开始水解，而在 220°C 时，水解反应更加剧烈。在两相介质中，木质纤维素的水解过程导致大量活性氧基团的形成，这些基团加强了 Maillard 反应（羰氨反应）作用<sup>[37]</sup>。

从共水热固相产物炭的氮含量分析，随着温度的升高，水热炭中的固氮率相比于炭得率趋势大致相同，根据不同的反应温度条件，可以推断氮的结构在水热炭中发生了转变。然而在 260°C 时固氮率出现了回升的现象，这是由于固相产物炭中氮的质量分数陡增造成的，其增幅甚至已经抵消了炭得率的减少现象。对于此现象，汪等人对水热转化停留时间的研究中发现<sup>[38]</sup>，在 260 °C 下，长时间停留会导致氮含量和保留系数显著增加。根据分析，尽管在这种条件下木材发生水解，导致固相产率降低，但纤维素水解的液相产物，如糠醛，通过聚合、缩聚和芳香反应得到增强<sup>[39],[40]</sup>，从而部分将水解产物重新返回固相。仅在 100 °C 下，停留时间也对固相中的氮保留率产生显著影响，而在 140 °C 时，温度起主导作用。根据分析，相对较低的温度条件下，水分与脲醛树脂分子中的羟基团结合，导致亚甲基和氨基键的断裂，从而促进氮离子释放到液相中。在这个过程中，温度的升高使得水分子更容易与树脂分子结合，引发了更多的化学键的断裂和氮的释放。特别是在高温下，温度对于促进这一反应起到了至关重要的作用，加速了水

合作用和分子间的相互作用<sup>[41],[42]</sup>，如此即可表明低温水热水热转化可有效去除纤维板中的绝大部分氮。

## 第三章 水热炭中氮的官能团转化特性研究

### 3.1 测试设备与方法

#### 3.1.1 测试设备

选用美国 Thermo Scientific K-Alpha 公司的 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 研究固相产物的表面氮官能团的结构和组成。通过使用 X 射线单色器, 可以在范围从 50  $\mu\text{m}$  到 400  $\mu\text{m}$  的分析区域内, 以 5  $\mu\text{m}$  的步长进行精确选择, 以实现最大化所需信号的目的。首先 X 射线被用于照射样品表面, 从而激发表面原子的内层电子至更高能级。这些内层电子因光电效应被释放, 形成光电子。通过测量这些光电子的能量与数量, 我们可以获得样品表面的元素信息。最终通过分析光电子的能级信息, 可以确定表面元素的化学状态、组成及电子结构等详细信息<sup>[43]</sup>。

在操作 X 射线光电子能谱仪的过程中, 应确保样品表面平整且清洁, 需要通过真空处理除去表面的氧化物等杂质。设置激发源后, X 射线照射样品以激发内层电子。接着, 测量并记录光电子的能谱, 包括能量和强度的分布。通过分析这些光电子能谱, 可以鉴定样品表面的元素类型、化学状态及其含量。XPS 谱图通过测量 1-10 nm 厚度范围内从固体表面发射的电子的动能而获得, 通过计数特定动能范围内的电子来记录光电子谱图, 从而对样品表面的元素 (氢除外) 进行鉴定和相对定量。

#### 3.1.2 测试方法

XPS 光谱中的结合能 (Binding Energy) 是使用外来的碳污染的结合能 (284.8eV) 和碳的高分辨率谱 (C1s) 峰作为参考标准, 对氮的高分辨率谱 (N1s) 进行电荷校正<sup>[44]</sup>。随后, 将校正后的数据输入 XPSPEAK 软件进行分峰拟合, 过程中高斯-洛伦兹参数设置为 20%。分别对 180、200、220、240、260、280°C 的共水热固相产物炭进行 XPS 测试, 并分别为 N-6、N-A、N-5、N-Q 官能团加峰表征, 相关分析结果见图 6。

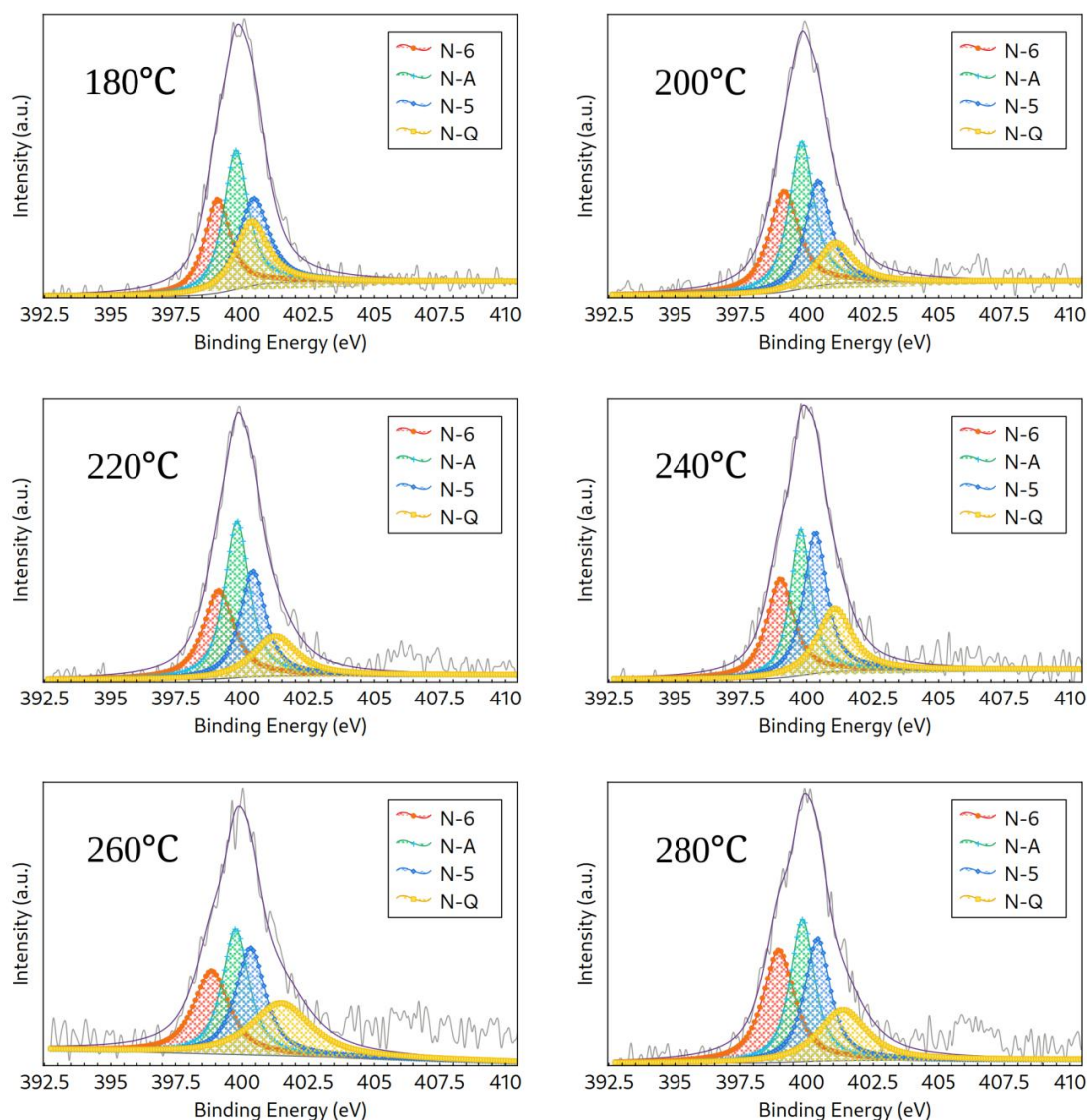


图 6 XPS 对共水热固相产物分析结果  
Fig.6 Results of the solid-phase analysis of the co-hydrothermal product using XPS

其中，对于氮官能团的结合能范围，吡啶类 N-6 为  $398.9 \pm 0.3\text{eV}$ ，氨基类 N-A 为  $399.8 \pm 0.4\text{eV}$ ，吡咯类 N-5 为  $400.6 \pm 0.3\text{eV}$ ，季氮类 N-Q 为  $401.4 \pm 0.3\text{eV}$ <sup>[38]</sup>。

### 3.2 木糖与水热液反应固相产物氮官能团结构转化特性

根据 XPS 谱图，不同含氮功能团的峰面积可用于计算它们的比例。具体的结果展示在图 7 中。在纤维板中，主要是脲醛树脂带入的氮，其结构是聚酰胺。因此，在纤维板原料中只存在 N-A 氮官能团。汪等人对氮官能团转化的研究中发现<sup>[38]</sup>，在共水热温度达到  $180^\circ\text{C}$  之前，酰氨基结构在  $100^\circ\text{C} - 140^\circ\text{C}$  的温度区间内没有发生转变。因此，本次实验注重研究  $180^\circ\text{C} - 280^\circ\text{C}$  间的各项杂环氮在共热反应固相产物炭中的占比情况，以分析氮转化过程中的稳定性及其变化趋势。



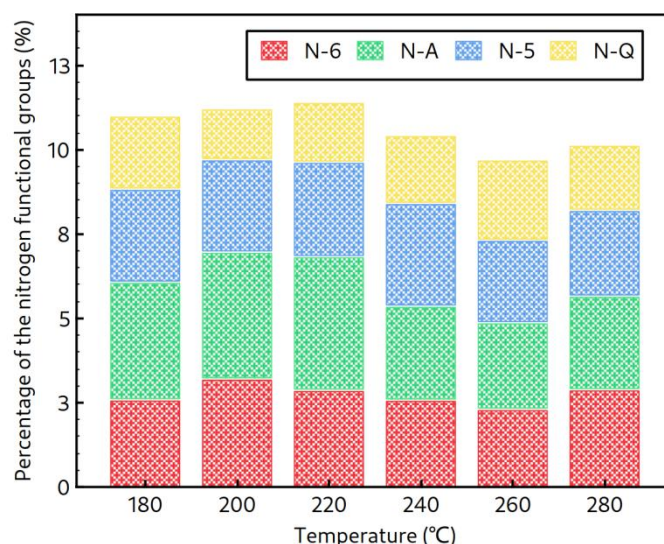


图 7 木糖与水热液反应固相产物不同氮官能团占比

Fig.7 Nitrogen functional group ratios in the solid-phase products of xylose and hydrothermal solution reaction

汪等人根据之前的实验结果和氮在固相中的保存增加，可以推测在固相中氮可以有三种迁移和转化途径<sup>[38]</sup>。路径 1 是氮通过聚酰亚胺聚合，这是胶黏剂自转化的过程。路径 2 是自由氮在液相中与固相中木质纤维素结构中的活性位点发生反应，导致氮从液相迁移到固相，然后通过聚合、缩合和芳香化转化为芳香杂环。路径 3 是自由氮在液相中与木质纤维素的水解产物发生反应，然后通过聚合、缩合和其他反应再次转化为固相，伴随着芳香杂环的形成。

固相 N-A 质量分数的变化与水热温度呈现一定的关系。在 240 °C 的温度下，N-A 的含量明显减少，而在 260 °C 和 280 °C 下没有明显的变化。这一结果表明，在水热液中，氮元素在固相产物中固结的过程中，会以氨氮的形式存在。固相产物中的 N-5 结构较为稳定，主要是由直链的酰氨氮转化而来。而在 260 °C 的条件下，N-Q 的产率显著高于 200 °C，而在该温度下氮的保留率也一定提高。这可以解释为，在 260 °C 下，部分自由水解产物返回固相。这个过程依赖液相中碳基团的丰度，其中自由氮也广泛参与。从液相返回固相的自由氮最初以 N-A 的形式存在，然后通过后续的缩聚和芳香化过程转化为杂环氮。在 220 °C-260 °C 的温度范围内，杂环氮的含量逐渐减少，这表明氮在水热煤的聚合、缩聚和芳香化中起着重要作用。当水热处理温度达到 280 °C 时，N-6 的比例显著增加，其中一部分 N-Q 转化为较不稳定的 N-6。分析结果显示，在低温水热反应后，氮主要存在于煤结构的边缘。此时形成的杂环氮主要由 N-5 和 N-6 组成，而在较高温度下，杂环氮进一步转化为 N-6，这意味着高温水热反应并不促进固相产物中氮的结构稳定性进一步增加。



同时，在不同温度下的水热共热反应中，杂环氮的比例始终保持 N-6 所占比例高于 N-5。这印证了在水热共热反应中，N-6 相对于 N-5 更为稳定。而随着反应温度升高，N-Q 在反应体系中的比例逐渐增加，在 260 °C 时达到最大值，与此同时 N-6 与 N-5 的比例明显减少。这表明在较高温度条件下，N-5 和 N-6 进一步转化为结构更稳定、不易分解的 N-Q，这进一步表明 N-Q 的结构相对于其他三种氮功能团更加牢固，不易发生二次反应生成其他氮功能团。

## 第四章 水热液中氮的迁移特性研究

### 4.1 测试设备与方法

#### 4.1.1 测试设备

本实验选用日本 Shimadzu 公司的 Shimadzu UV-1600 紫外-可见分光光度计，基于不同形态氮化合物在特定波长下的吸光度差异，测试水热液中的总氮、硝酸根氮 ( $\text{NO}_3^-$ -N) 和氨氮 ( $\text{NH}_4^+$ -N)。分光光度法是一种操作简便且重复性好的测量溶液中含氮和含硫物质的方法。

UV-1600 使用氙灯和钨灯的组合光源。氙灯提供紫外光，而钨灯提供可见光。这两种光源覆盖了从紫外到可见光谱范围的光。在进行测量之前，将样品放置在样品室中以最大限度地减少杂质干扰和背景噪声。实验以要测量的特定波长为准来调整光栅不同的波长范围，通过光栅的作用对光线进行分散。光通过样品后，进入检测器，通过测量透过样品的光强度，并将其转换为电信号。检测器输出的电信号经过数据处理，包括放大、滤波和数字化处理，最终转换为示数并显示光谱峰图。

#### 4.1.2 测试方法

其中总氮和  $\text{NO}_3^-$ -N 按照中华人民共和国环境保护国家标准 HJ 636-2012 进行测试， $\text{NH}_4^+$ -N 依据中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 536-2009 测试<sup>[38]</sup>。



图 8 氨氮的水杨酸分光光度法测定样本

Fig.8 Determination of ammonia nitrogen in samples using the salicylic acid spectrophotometric method

在亚硝基铁氰化钠和碱性介质的共同作用下，水中的铵离子和氨与水杨酸盐以及次氯酸离子发生反应，生成一种蓝色的化合物。蓝色化合物浓度越高，则说明氨氮含量越高，并在 697 nm 下使用分光光度计读取吸光度得到样品中的氨氮含量。图 9 及图 10 为液相氮 UV 测试标准曲线，通过标准曲线可通过样品的吸光度得到相应的氮含量。

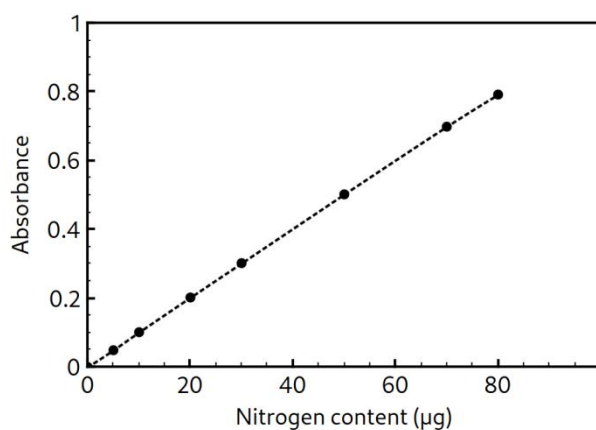


图 9 总氮测试吸光度曲线  
Fig.9 Absorbance curve for total nitrogen analysis

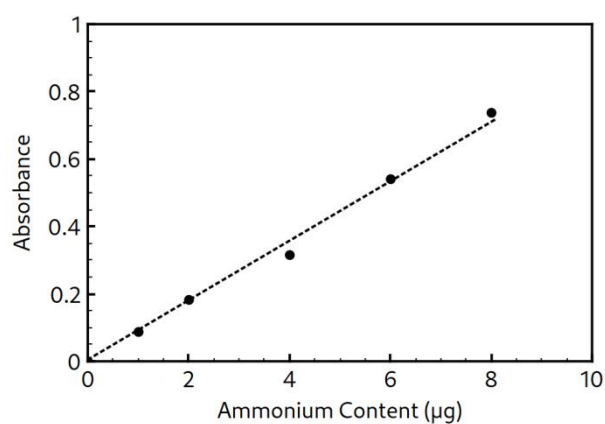


图 10 氨氮测试吸光度曲线  
Fig.10 Absorbance curve for ammonium nitrogen analysis

根据国家标准检测流程，使用超纯水作为对照，测试并确定了纤维板水热液与木糖共水热液相产物中氮元素的含量，如表 5 所示。

表 5 纤维板水热液与木糖共水热液相产物中氮的占比  
Tab.5 Nitrogen proportion in hydrothermal solution from hydrothermal treatment of fiberboard hydrothermal solution and xylose

共热反应温度	总氮 (%)	氨氮 (%)
180°C	58.1	11.0
200°C	52.4	8.1
220°C	49.7	8.7
240°C	43.8	9.1
260°C	51.4	11.6
280°C	51.3	12.7

将以上数据图表化则得到图 11 所示柱状图。

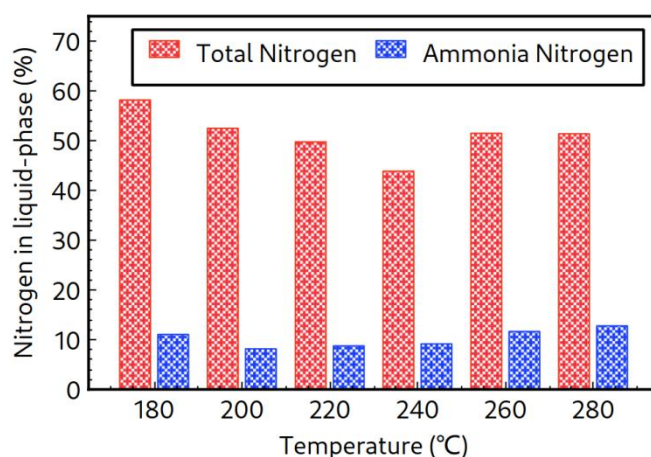


图 11 纤维板水热液与木糖共水热液相产物中氮的占比

Fig.11 Nitrogen proportion in hydrothermal solution from hydrothermal treatment of fiberboard hydrothermal solution and xylose

## 4.2 木糖与水热液反应氮在液相产物中的转化特性

在保温温度从 180 °C 升高到 240 °C 的过程中，液相中的总氮含量逐渐减少，从初始的 58.1% 下降至 43.8%。然而，在温度达到 260 °C 时，总氮含量却突然上升至 51.4%，而在 260 °C 和 280 °C 时保持基本稳定。与此同时，在 200 °C 到 280 °C 的温度范围内，液相中的氨氮含量持续增加。

这样的实验结果表明， $\text{NH}_4^+\text{-N}$  在液相中与纤维素水解产物发生二次反应，转化为有机氮，有随着水热温度的升高先减小后增加的趋势。在这个过程中，有机氮的降解主要是由于氮部分迁移到固相而发生的，而在 200 °C 之后，有机氮主要发生脱氨作用，导致其转化为油相或气相产品。液相氮中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  占据了相当大的比例，其主要来源是氨氮的脱氨作用<sup>[45]</sup>。随着水热温度的增加， $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的质量分数首先增加，然后稍微降低，延长保持时间会导致  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  质量分数最大值的点向低温方向偏移。在低温环境下，没有观察到明显的氨基化迹象，这进一步证实了在低温水热条件下，脲醛树脂不会从固相转化为液相，其大分子结构基本保持稳定。随着水热温度的增加， $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的比例增加，脱氨作用加强。然而，在半纤维素和纤维素水解过程中， $\text{NH}_4^+\text{-N}$  转化为有机氮，为反应提供中间产物，因此  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  会转变为有机氮。

在整个温度范围内，液相中氨氮的持续增加可能可能存在氮化合物的热分解，导致氨氮的释放。这种变化可能与温度升高带来的 Maillard 反应有关，但仍需进一步的实验和分析来揭示其中的具体机制。

## 第五章 结论与展望

本次实验采用了木糖和纤维板水热液的共水热方法，旨在探究木糖对纤维板水热液中氮迁移转化的影响，并为废弃人造板处理提供一定的理论依据。通过以不同的水热温度为参数，对不同的反应条件进行了多组实验。通过对比分析各组试验结果，我们获得了一系列有关木糖与氮迁移转化关系的结论：

（1）在水热转化木纤维板的过程中，固相氮最容易被去除。在水热条件下，约 220 °C 时，约可以去除 52% 的固态氮。氮的保留率上升的主要原因是木质纤维素在水热温度升高的条件下发生水解反应。随着温度的增加，木质纤维素中的聚合糖类和半纤维素得以分解，这导致了其中氮的更好保留。此外，超过 220 °C 的温度对小分子液相氮结构的解离没有明显影响，有利于含氮胶黏剂的处理。

（2）随着水热温度的升高，木质纤维板中的木质组分-半纤维素和纤维素，会发生水解。一部分液态氮通过 Maillard 反应再次返回产品的固相。在水热温度低于 240 °C 时，液相氮对固相的影响随温度升高而增强。在低温水热的环境下，固相产物的合成反应通常会得到一定程度的增强。这是因为低温水热环境下，有利于引发固相产物的聚合反应和芳构化过程。

（3）随着水热温度的升高，固相中的氮结构逐渐从氨氮转变为杂环氮，并且该氮结构的热稳定性也增加。

（4）半纤维素和纤维素的水解提供了反应的中间产物，促进了  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  向有机氮的转变。水热过程中的液相氮主要包含有机氮和氨氮，液相氮的转化主要发生在脱氨反应和 Maillard 反应的作用下。

基于以上结论，我们可以得出以下重要推论：在人造板的生产和处理过程中，引入木糖可以一定程度上提升氮迁移转化的效果。因此，合理控制水热温度和木糖使用量，可以为废弃人造板处理工艺的优化和改进提供可靠的理论支持。

对于未来工艺的优化处理，需通过调节水热处理条件，进一步研究氮迁移机制，探究木糖对氮转化的影响，揭示转化途径和影响因素，为工艺优化提供理论依据。考虑环境友好性，评估废弃板处理过程的能耗、废物排放和资源利用，促进绿色环保产业发展。拓展水热处理技术应用于其他废弃物资源化无害化利用，不断完善水热处理技术在废弃板处理中的应用，实现资源化利用和环保双重目标。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家发展计划委员会基础产业发展司. 中国新能源与可再生能源 1999 白皮书[M]. 北京: 中国计划出版社, 2000.
- [2] 张无敌, 宋洪川, 韦小岩, 等. 21 世纪发展生物质能前景广阔[J]. 中国能源, 2001, (5): 3538.
- [3] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景[J]. 林产化学与工业, 2002(02): 75-80.
- [4] 陆强, 赵微, 夏源谷等. 生物质热解过程中氮元素迁移转化机制研究进展[J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(08).
- [5] Thygesen A, Tsapekos P, Alvarado-Morales M, Angelidaki I. Valorization of municipal organic waste into purified lactic acid[J]. Bioresour Technol, 2021, 342: 125933.
- [6] 周建强, 高攀, 董长青, 杨勇平. 固体生物质燃烧中氮氧化物产生机理综述[J]. 热力发电, 2018, 47(12): 1-9.
- [7] Stubenberger G, Scharler R, Zahirovic S, Obernberger I. Experimental investigation of nitrogen species release from different solid biomass fuels as a basis for release models[J]. Fuel, 2008, 87(6): 793-806.
- [8] Tan X, Zhang Y, Yang L, Chu H, Guo J. Outdoor cultures of *Chlorella pyrenoidosa* in the effluent of anaerobically digested activated sludge: the effects of pH and free ammonia[J]. Bioresour Technol, 2016, 200: 606-615.
- [9] Font-Palma C. Methods for the treatment of cattle manure: a review[J]. C, 2019, 5(2): 27.
- [10] Park C, Lee N, Kim J, Lee J. Co-pyrolysis of food waste and wood bark to produce hydrogen with minimizing pollutant emissions[J]. Environ Pollut, 2021, 270: 116045.
- [11] 郭辰星, 朱震锋, 刘嘉琦. 新时期中国木材资源供需: 现状、问题及方略[J]. 中国林业经济, 2019(05).
- [12] 李健, 侯贤锋, 杜玥明, 刘思琴, 袁梓翔, 高振忠. 废弃人造板再利用研究进展[J]. 林业科技, 2019(03).
- [13] 李晓娜, 李建章, 李炯炯. 无机添加剂改性脲醛树脂胶黏剂研究进展[J]. 林业工程学报, 2021(03).
- [14] 刘海一, 黄金勇, 李新芝. 欧洲木质废弃物利用与木质能源展望[J]. 再生资源与循环经济, 2018(08).
- [15] 任天航, 刘明, 吴义强等. 废弃人造板回收利用研究进展[J]. 林产工业, 2022, 59(01): 34-40.
- [16] 任天航. 水处理对废弃人造板再生重组胶合特性的影响研究[D]. 中南林业科技大学, 2023.
- [17] 陆强, 赵微, 夏源谷等. 生物质热解过程中氮元素迁移转化机制研究进展[J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(08): 1047-1059, 1025.
- [18] Anca-Couce A, Sommersacher P, Evic N, Mehrabian R, & Scharler R. 2018. Experiments and modelling of NO<sub>x</sub> precursors release (NH<sub>3</sub> and HCN) in fixed-bed biomass combustion conditions[J]. Fuel, 222, 529-537.
- [19] Neves D, Thunman H, Matos A, Tarelho L, & Gomez-Barea A. 2011. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 37(5), 611-630.

- [20] Chen H, Wang Y, Xu G, & Yoshikawa K. 2012. Fuel-N evolution during the pyrolysis of industrial biomass wastes with high nitrogen content[J]. *Energies*, 5(12), 5418-5438.
- [21] 刘亮, 郑扬, 黄思彪等. 生物质热解过程中氮迁移转化机理研究进展[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(19): 227-236.
- [22] 马楠, 李佳俊, 张力等. 纤维板/竹材共水热转化水热炭中氮的迁移转化研究[J]. *林产工业*, 2023, 60(12): 15-20.
- [23] 李小华, 焦丽华, 樊永胜等. 纤维素木聚糖和木质素含量对生物质热解特性及产物的影响[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(13): 236-243.
- [24] Zhao C, Yan Z Z, Yang S, et al. Affecting the migration of nitrogen elements during coal pyrolysis[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(4): 208-211.
- [25] Wei F, Cao J P, Zhao X Y, et al. Formation of aromatics and removal of nitrogen in catalytic fast pyrolysis of sewage sludge: A study of sewage sludge and model amino acids[J]. *Fuel*, 2018, 218: 148-154.
- [26] 刘海峰, 刘银河, 刘艳华, 等. 煤热解过程中含氨气相产物转化规律的实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2008, 36(2): 134-139.
- [27] 冯志华, 聂百胜, 常丽萍, 等. 神木煤热解形成  $\text{NO}_x$  前驱物影响因素研究[J]. *洁净煤技术*, 2005, 11(4): 46-51.
- [28] Archan G, Scharier R, Leonhard P, et al. Detailed  $\text{NO}_x$  precursor measurements within the reduction zone of a novel small-scale fuel flexible biomass combustion technology[J]. *Fuel*, 2021, 302(15): 113-121.
- [29] Guizani C, Haddad K, Limousy L, et al. New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis[J]. *Carbon*, 2017, 119: 519-521.
- [30] 杨柳, 吴建雯, 张书等. 纤维板砂光粉热解半焦中氮的迁移转化特性[J]. *林业工程学报*, 2022, 7(05): 113-119.
- [31] Zhan H, Yin X L, Huang Y Q, et al. Comparisons of formation characteristics of  $\text{NO}_x$  precursors during pyrolysis of lignocellulosic industrial biomass wastes[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 9557-9567.
- [32] 宫梦, 方阳, 陈伟, 等. 纤维素组分对氨基酸热解的影响[J]. *化工学报*, 2020, 71(5): 2312-2319.
- [33] 吴丹焱, 辛善志, 刘标等. 基于木质素部分脱除及其含量对生物质热解特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(1): 193-197.
- [34] 周建强. 麦秆热解过程中有机氮转化机理研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2019.
- [35] Sandile F, Jianqiang C. A critical review on co-hydrothermal carbonization of biomass and fossil-based feedstocks for cleaner solid fuel production: Synergistic effects and environmental benefits [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457.
- [36] 吴俊全, 迟铭书, 宋晶攀, 等. 反应温度对草本类生物质水热碳化产物燃料品质的影响及其生成机理[J]. *吉林建筑大学学报*, 2024, 41(01): 34-38.
- [37] Leng L, Yang L, Leng S, et al. A review on nitrogen transformation in hydrochar during hydrothermal carbonization of biomass containing nitrogen[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 756: 143679.
- [38] 汪锦川, 徐德良, 卫俊涛, 等. 纤维板水热转化氮在固液两相迁移与转化特性[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(06): 2306-2314.
- [39] Kang S, Li X, Fan J, et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(26): 9023-9031.

- [40] Leng S, Leng L, Chen L, et al. The effect of aqueous phase recirculation on hydrothermal liquefaction/carbonization of biomass: A review[J]. Bioresource Technology, 2020, 318: 124081.
- [41] Lubis M A R, Park B-D. Analysis of the hydrolysates from cured and uncured urea-formaldehyde(UF) resins with two F/U mole ratios [J]. Holzforschung, 2018, 72(9): 759-768.
- [42] Liu M, Wang Y, Wu Y Q, et al. Hydrolysis and recycling of urea formaldehyde resin residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 355: 96-103.
- [43] 程斌. X 射线光电子能谱技术及其应用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2024, 51(02): 1-18.
- [44] 刘殿方, 乐韵琳, 陈新, 等. X 射线光电子能谱荷电校准方法研究进展[J]. 实验室研究与探索, 2024, 43(01): 20-22+26.
- [45] Zhuang X, Zhan H, Huang Y, et al. Denitrification and desulphurization of industrial biowastes via hydrothermal modification[J]. Bioresource Technology, 2018, 254: 121-129.