**木糖对纤维板水热液中氮的固集特性研究**

**摘 要：**废弃纤维板可用于再生产木质制品，但在回收和制造过程中存在一定问题，需要进行预处理，水热炭化是一种有潜力的处理方法，可将废弃物转化为有价值的产物，并改变其性质和反应活性。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具有指导作用。当前已有关于氮元素迁移转化机制的广泛研究，但固相产物的转化机制仍不清楚，需要进一步研究固液相含氮热解产物生成机理、氮元素的迁移转化机制、含氮物质的调控机制和高效制备含氮化学品和炭材料等，为生物质资源的清洁高效利用提供理论基础。

**关键词：**纤维板；生物质；水热转化；含氮化合物

**Study on the aggregation characteristics of nitrogen in the**

**hydrothermal solution of xylose in fiberboard**

**CHEN Zunlai**

**Abstract:** Waste fiberboard can be used for the regeneration of wood products, but there are issues in the recycling and manufacturing processes that require pretreatment. Hydrothermal carbonization is a promising treatment method that can convert waste into valuable products and change their properties and reaction activity. The study of the adsorption mechanism of hemicellulose on nitrogen elements in the hydrothermal conversion has a guiding role in the migration and conversion of nitrogen elements in the hydrothermal conversion process of fiberboard. There is already extensive research on the migration and conversion mechanism of nitrogen elements, but the conversion mechanism of solid-phase products is still unclear. Further research is needed on the generation mechanism of nitrogen-containing pyrolysis products in solid-liquid phases, the migration and conversion mechanism of nitrogen elements, the regulation mechanism of nitrogen-containing substances, and the efficient preparation of nitrogen-containing chemicals and carbon materials. This provides a theoretical basis for the clean and efficient utilization of biomass resources.

**Keywords:** fiberboard; biomass; hydrothermal conversion; nitrogen compounds

1 引言

生物质能源作为第四大能源正在被广泛应用[1]。作为人类自从掌握火源以来的最早直接应用能源，生物质能源经历了多次应用研究开发的曲折历程。在人类文明的不断进步中，欧洲在第二次世界大战前后达到了木质能源应用研究的高峰。然而，随着石油化工和煤化工的发展，生物质能源的应用逐渐处于低谷。直到20世纪70年代中期，由于中东战争引发的全球性能源危机，包括木质能源在内的可再生能源的开发和利用研究再度引起了人们的关注。此时人们深刻认识到化石能源资源如石油、煤炭和天然气的有限性以及对环境造成的污染问题。根据已有的储量和需求数据推算[2]，到21世纪中叶，全球的石油和天然气资源可能会耗尽，而大规模使用煤炭不仅其贮量有限，而且燃烧过程会产生大量SO2、NOx等有害气体，严重污染环境。

环境问题与能源问题息息相关，这已经引起国际社会的普遍关注，成为了当今世界的焦点之一。据相关资料显示，化石燃料使用是大气污染的主要原因之一，诸如“酸雨”和“温室效应”等已经给人类赖以生存的地球带来了灾难性的后果。相比之下，使用大自然所赋予的生物质能源几乎不会产生污染。在使用过程中，生物质能几乎不产生SO2，且产生的CO2气体与植物生长过程中所需要吸收的大量CO2保持平衡，因而被称作CO2中性燃料。生物质能源几乎不会枯竭，并且在保护和改善生态环境方面起着重要作用，因此也是理想的可再生能源之一[3]。

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、城市生物质废弃物和污水污泥[4]。农业废弃物主要包括农作物秸秆、农业加工副产品以及禽畜粪便等。城市生物质废弃物以厨余垃圾为主[5]。农作物秸秆和林业废弃物是主要的木质纤维素类生物质，不同原料的含氮量差异较大，大部分为0.3%-5.0%。一般豆科植物的含氮量高于禾本科植物，禾本科植物的含氮量高于木本植物[6]。此外，同种类植物在不同地点生长或者同种植物的不同部位的含氮量也存在差异，种子和叶子中的含氮量要高于茎秆和根系[7]。厨余垃圾中的含氮量约为3.9%，污水污泥中的含氮量在7.23%-10.58%之间，而禽畜粪便中的含氮量为2.15%-4.28%[8]-[10]。

目前，我国已成为木材及木质品进口量居首的国家，每年耗资超过100亿美元，仅次于石油和钢铁，成为第三大外汇产品[11]。其中，人造板是一种通过对木材或其他非木材植物进行机械加工分离得到各种单元材料，再施加或不施加胶黏剂和其他添加剂胶合的板材或模压制品，大大提高了木材资源的综合利用率。随着我国城市化进程不断推进，人民生活水平的提高，建筑和家装行业对人造板的需求也日益增长。然而，我国对木材原料需求量的增长迅猛，仅靠国内实际林木产量难以满足国内人造板工业的生产和消费需求。目前我国木材利用率仅为60％左右，每年约有8500万m3的木材被废弃。如果能够回收再利用这些废弃的木质材料，将可以节约近1亿m3的木材资源[12]。将这些废弃的木质材料回收并利用于人造板的生产中，对于平衡木材和林产品的供需关系，缓解我国木材行业对进口原料的依赖问题具有关键性作用。

脲醛树脂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的胶黏剂90％以上[13]。然而，随着人造板在建筑、家装和包装市场的广泛应用，每年产生大量含有脲醛树脂的废弃板材。不幸的是，废弃人造板中残留的脲醛树脂难以去除，从而限制了其回收再利用的途径。近年来，很多国家将合成类有机树脂废弃物列为危险废弃物。脲醛树脂是甲醛和尿素发生化学反应形成的聚合缩合物，很难天然降解。如果被埋入土地，可能需要多年才能分解，同时还会产生额外的填埋处理成本和环境压力。欧洲国家已经通过多项法规来限制有机树脂残留物的回收和处理[14]。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。已有研究主要集中在探索废弃人造板的回收利用技术和方法，如将回收的板材用于生产人造板、生物质燃料或活性炭等方面。然而，对于胶黏剂残留物的去除研究却鲜有人关注。近年来，废弃人造板中脲醛树脂胶黏剂的去除处理以及废弃人造板的胶合重组利用也相对较少研究[15]。因此，如何绿色高效地去除废弃人造板中的脲醛树脂残留物，是实现其回收再利用的主要难点[16]。

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（NOx）污染物，例如NO2和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，我们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。

2 生物质氮的固集特性研究现状

陆等人对氮元素的迁移转化机制进行的研究发现[17]，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，其中挥发性氮主要以氨气（NH3）、氰化氢（HCN）和异氰酸酯（HNCO）的形式以气相氮的形式挥发，而大分子气相氮则会冷凝成液态氮[18]。接着，在第二阶段中，初级热解产物会发生一系列均相和非均相的二次反应，包括裂解、重组、脱氢、脱水、缩合、聚合、氧化和气化等反应[19]。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、NH3、HNCO、NO、N2等，同时也有少量含氮物质聚合形成固相氮（焦炭氮）。不稳定的焦炭氮也可能在此阶段发生二次分解生成含氮杂环类的液相氮。当热解环境中存在氧气时，焦炭氮和气相氮将被氧化为氮氧化物（NOx）和氮气（N2）[20]。同时，刘等人在生物质热解过程中氮的转化机理研究中认识到，在生物质热解的过程中，氮元素会发生迁移，分别转化为气相氮、液相氮和焦炭氮，存在于气相、液相和固相产物之中。NOx前驱物的产生既与气相氮直接来源有关，也可能由液相氮和焦炭氮进一步转化而成[21]。马等人在不同水热条件下研究了纤维板与竹材共水热转化固相产物（水热炭）中氮的迁移和转化特性，发现在纤维板生产中添加的胶黏剂使其氮元素含量高达6.42%，而在水热过程中，氮易于迁移至液相中，导致水热炭的氮含量显著下降。同时，杂环氮进一步转化为更稳定的N-Q结构，有助于提高氮在水热炭中的稳定性[22]。液相氮的迁移转化情况也会因热解条件的不同而发生变化。例如，当反应温度升高时，液相氮会向气相氮转化，但不同的温度条件对转化产物的影响是明显不同的[22]。在温度范围为400-800℃内，温度的升高有助于生物油进一步裂解生成HCN和NH3。然而，当温度超过600℃时，HCN的产率高于NH3[24]。当反应温度超过1000℃时，具有较高热稳定性的含氮物质更容易生成NH3，而热稳定性较低的物质则更易生成HCN[25]。相比单环含氮化合物，多环含氮化合物在热稳定性方面表现更好，更容易转化为NH3[26]。根据刘等的研究[27]，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NH3，并同时产生了大量的氮原子。这些氮原子可以相互结合，也可以与其他官能团发生反应生成N2。另外，他们还提出了一个观点，即在700℃以上，气相氮主要以N2的形式存在。在煤热解过程中，热解温度是煤氮迁移的关键，这一观点也得到了众多实验数据的支持。冯等人在对神木煤进行的热解实验中[28]，分别在500℃、700℃和900℃收集了HCN和NH3的气体。结果表明，随着温度的升高，HCN和NH3的气体量也增加了。这一现象的原因在于温度升高，导致含氢基团的活性增强，从而加速了含氮杂环的破坏和NH3生成的增多，而HCN的生成可能与高温下焦氮的分解有关。

此外，热解过程中的气氛条件也会影响液相氮向气相氮的转化特性。例如，在低气体温度和高水蒸汽条件下，NH3的生成更加显著；而在高气体温度和低水蒸汽条件下，则更容易生成HCN[29]。Guizani等在生物质快速热解反应中，CO2的热解气氛可以促进氧元素的热解，进而提高半焦中碳元素的含量。当热解温度升至600 ℃时，半焦中的C、N含量比例显著增加，相应地，半焦中的氮含量明显减少[30]。杨等人在纤维板砂光粉热解半焦的研究中[31]提升了热解温度，从300℃升至400℃之后，无论是在CO2气氛下还是在N2气氛下，半焦得率都减少了约20%，因而认为该阶段半焦得率迅速下降的主要原因是木纤维中纤维素的大量热解造成的。在300-400℃范围内，半焦中氮的固集率也显著下降，但下降速度明显低于半焦的失重速率。然而，在进一步升温至600℃的过程中，半焦得率和氮固集率的下降速度明显减缓。同时，在N2气氛下，半焦中氮的固集率略高于在CO2气氛下，并且氮固集率的变化趋势也与CO2气氛下不同。Zhan等人的研究结果[32]也可以得出了类似的结论：与CO2气氛相比，N2条件下的热解会在一定程度上抑制燃料中氮向气相氮的转化。

生物质的主要成分包括木质素、纤维素、半纤维素、蛋白质和淀粉。在热解过程中，它们之间会发生相互反应，从而对氮的迁移和转化产生影响。例如，糖类物质容易与蛋白质或氨基酸发生Maillard反应[33]，进而促进各种含氮化合物的生成。另外，木质素也容易与蛋白质或氨基酸发生聚合反应[34]，从而促进氮在热解油和热解焦中的固定。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（NH3）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[35]。值得注意的是，这些相互作用的存在将对氮的迁移路径产生影响。由于不同生物质中各组分的含量比例不同，因此相应的热解产物组成特性也存在一定差异。

鉴于此，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。

3 试验材料与方法

3.1 试验材料

废弃纤维板，密度680 kg/m3，胶黏剂为脲醛树脂胶黏剂，取自江苏宿迁沭阳仙城镇土桥工业园区。

3.2 试验设备

微型机械搅拌高压釜，南京正信仪器有限公司；

3.3 水热液的制备

将纤维板试样少量多次粉碎，使用电动震筛机筛选出80目以下部分纤维板粉末作为试验样品，并在105℃的烘箱中干燥至恒重。

将干燥后的纤维板粉末4.50 g放入微型机械搅拌高压釜中，加入60 mL超纯水，使用超声波和磁力搅拌棒搅拌5 min，使固液完全混合均匀。

通入载气N2（流速为10 mL/s，时间为10 s），并将N2排出，该过程重复5次确保釜内用以控制水热转化过程的气氛。设置水热温度为100℃，达到设定温度后保温60 min。加热结束后，将反应釜放入水中冷却至室温，取出产物，使用抽滤装置分离水热液和固相产物，后将水热液收集，固相产物干燥后收集备用。

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,韦小岿,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](https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=N5T8oFSaxGE5lNOxhAlkGRp7PHSgiQjcsM4hWfqJK1dSKKz0d2iv8LotcpW6OkKjNA6ztnvycK8XbYThnv-K-xdUFh7sIqXY-zqyof7JsEjaQKf4GM9wgrJb-I0eo6R7kkNyPoRrM5WrpsbIBmgSxg==&uniplatform=NZKPT&language=CHS)[J].林产工业,2022,59(01):34-40.
16. 任天航.水热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 NOx precursors release (NH3 and HCN) in fixed-bed biomass combustion conditions. Fuel, 222, 529-537.
19. NEVES, D., THUNMAN, H., MATOS, A., TARELHO, L., & GOMEZ-BAREA, A. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. 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. 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](https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=N5T8oFSaxGEDjIWYh4DcZ5rASjmGetYQCNbHkNPMT2I3SEvdNKk5yvYpwoIaPo5OVdhJWW-qdaaVvkBJKWGHts23b7HBqQzy5Js4z-ItLAav9u_VsGiux0eup3JuNcbI5os1Mr2_bN1HNubyuVKKrg==&uniplatform=NZKPT&language=CHS)[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 pyrolgsis[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. Neves D, Thunman H, Matos A, et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products[J]. Progress in Energy&Combustion Science, 2011, 37(5):611-630.
27. 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.
28. 冯志华, 聂百胜, 常丽萍, 等.神木煤热解形成NOx前驱物影响因素研究[J].洁净煤技术, 2005, 11(4) :46-51.
29. Archan G, Scharier R, Leonhard P, et al. Detailed NOx precursor measurements within the reduction zone of a novel small-scale fuel flexible biomass combustion technology[J].Fuel, 2021, 302(15):113-121.
30. 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.
31. 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.
32. [ZHAN H,YIN X L,HUANG Y Q,et al.Comparisons of formation characteristics of NO](https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=XJAZ&filename=XJAZ2D5A1E3A135462DEF6DDA86148E9D866&v=MDE4NjlFc0pPWGZrclJZOURMdmdUYnlaQ09OdkZTaVdXcjdKSUZwbWFCdUhZZk9HUWxmQnFMVTI1OXhneExtM3dLND1QU2ZLZExITUc2RE4yb3cwWmVnS0NIbzd1Mk5sNw==&uid=WEEvREcwSlJHSldSdmVpdEx1aDA2US8ySXVIQUtxU0xTVjN5U2VVUVM4ND0=$9A4hF_YAuvQ5obgVAqNKPCYcEjKensW4IQMovwHtwkF4VYPoHbKxJw!!" \t "_blank)[x](https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=XJAZ&filename=XJAZ2D5A1E3A135462DEF6DDA86148E9D866&v=MDE4NjlFc0pPWGZrclJZOURMdmdUYnlaQ09OdkZTaVdXcjdKSUZwbWFCdUhZZk9HUWxmQnFMVTI1OXhneExtM3dLND1QU2ZLZExITUc2RE4yb3cwWmVnS0NIbzd1Mk5sNw==&uid=WEEvREcwSlJHSldSdmVpdEx1aDA2US8ySXVIQUtxU0xTVjN5U2VVUVM4ND0=$9A4hF_YAuvQ5obgVAqNKPCYcEjKensW4IQMovwHtwkF4VYPoHbKxJw!!" \t "_blank) [precursors during pyrolysis of lignocellulosic industrial biomass wastes[J]. Energy&Fuels, 2017, 31(9):9557-9567.](https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=XJAZ&filename=XJAZ2D5A1E3A135462DEF6DDA86148E9D866&v=MDE4NjlFc0pPWGZrclJZOURMdmdUYnlaQ09OdkZTaVdXcjdKSUZwbWFCdUhZZk9HUWxmQnFMVTI1OXhneExtM3dLND1QU2ZLZExITUc2RE4yb3cwWmVnS0NIbzd1Mk5sNw==&uid=WEEvREcwSlJHSldSdmVpdEx1aDA2US8ySXVIQUtxU0xTVjN5U2VVUVM4ND0=$9A4hF_YAuvQ5obgVAqNKPCYcEjKensW4IQMovwHtwkF4VYPoHbKxJw!!" \t "_blank)
33. 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.
34. 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.
35. 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.