

技术专论

木质包装废弃物热化学反应转化特性研究

王文亮, 任学勇, 苟进胜, 司慧, 常建民

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: 采用热重红外联用分析和热解气质联用分析技术, 考察了红橡木包装废弃物的热分解、气相组分生成及分布规律。研究表明: 在 800 °C 终温和 10 °C/min 的升温速率条件下, 红橡木包装废弃物的主要热解阶段集中在 220~385 °C, 失重率为 78.99%; 高温区热解活化能明显低于低温区, 说明随着温度的升高较容易发生热解反应; 热解初期主要是水分和部分酸类、醛类物质的析出, 主要热解阶段为 H₂O, CO₂, CO, CH₄ 和酸类、醛类、酯类等的大量析出, 在热解后期主要为 CO₂ 和 CH₄ 的析出; 热解析出的气体主要为含氧官能团的有机化合物, 包括酸类(19.29%)、醛类(15.14%)、酯类(9.97%)、酮类(9.00%)、糖类(8.59%)、酚类(5.29%)、醇类(3.63%)等。

关键词: 木质包装废弃物; 红橡木; 热化学特性; 热重红外联用; 热解气质联用

中图分类号: TB484.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)13-0040-05

Study on Thermochemical Characteristics of Wood Packaging Waste

WANG Wen-liang, REN Xue-yong, GOU Jin-sheng, SI Hui, CHANG Jian-min

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Characteristics of thermal decomposition and gas components generation and distribution of wood packaging waste of red oak were investigated using TG-FTIR and Py-GC/MS. The result showed that at 800 °C and 10 °C/min, the main stage of pyrolysis concentrates in the range of 220~385 °C and the total weight loss is 78.99%; activation energy in high temperature range is significantly lower than that in low temperature range, so it is easier for the thermal decomposition in higher temperature; H₂O and part of acids and aldehydes are generated in the initial stage of pyrolysis; A large amount of H₂O, CO₂, CO, CH₄, acids, aldehydes, esters is released in the main stage; CO₂ and CH₄ are released in the later stage; the pyrolysis vapors include oxygen-containing functional compounds, such as acids (19.29%), aldehydes (15.14%), esters (9.97%), ketones (9.00%), sugars (8.59%), phenols (5.29%), and alcohols (3.63%), etc.

Key words: wood packaging waste; red oak; thermochemical characteristics; TG-FTIR; Py-GC/MS

采用热化学转化技术将木质包装废弃物等高效转化利用,不仅可以制备高品位的能源产品和化工原料,而且为木质包装材料的回收利用提供了一个很好的发展方向^[1-2]。在热化学反应特性研究方面,徐长妍^[3]等人以绿色包装为着眼点,讨论了木质包装废弃物的能源化利用途径;任学勇^[4]等人采用 TG-FTIR 考察了落叶松锯末在不同升温速率下的热失重特性

及气相演变规律,并与其组分模型物的热解特性进行了对比分析;苟进胜^[5]等人以枕式利乐包为原料,采用 TG-FTIR 分析技术研究了其热解特性。

红橡木作为包装材料使用时具有很多性能优势,但目前其废弃物的高效利用研究较少。笔者以红橡木包装废弃物为研究对象,采用热重红外联用分析和热解气质联用分析对其热解特性进行研究,分析

收稿日期: 2012-04-25

项目来源: 国家自然科学基金资助项目(30972309);国家教育部博士点基金资助项目(20090014110015);科技部农业科技成果转化资金资助项目(2010GB23600654)

作者简介: 王文亮(1989—),男,山西人,北京林业大学硕士生,主攻生物质热化学转化技术。

通讯作者: 司慧(1957—),女,黑龙江人,北京林业大学副教授,主要从事机械设计、生物质能源领域的科研与教学工作。

其热失重特性及气体产物的释放特性,并对热解产物组分进行在线测定,以期对木质包装废弃物热化学能源利用提供基础参考。

1 实验

1.1 材料

采用的木质包装废弃物原料树种为红橡木材,对其进行粉碎和干燥后筛分出 60~100 目的颗粒作为原料。其各组分质量分数为:纤维素 50.65%,半纤维素(木聚糖)16.72%,木质素 19.84%。

1.2 仪器与条件

1.2.1 TG-FTIR

同步热分析仪,型号:NETZSCH STA449F3;傅里叶红外光谱,型号:FT-IR TENSOR 27;采用 TG-FTIR 专用接口联接。

热重分析实验样品量为 10 mg,以高纯度氮气(99.999%)为载气,流量为 50 mL/min,升温速率为 10 °C/min。热解温度范围为 30~800 °C。样品热解过程中释放的气体产物由与 TG 直接相连的 FTIR 进行在线检测分析。联用实验中,傅里叶红外光谱仪气相波数为 4000~600 cm^{-1} ,分辨率为 1 cm^{-1} 。

1.2.2 Py-GC/MS

裂解器,型号:CDS 5150 裂解仪;气相色谱-质谱联用仪:型号:GCMS-QP2010Plus, EI 源,DM-5(60 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$),色谱柱,NIST08 质谱库。裂解(Py)条件:升温速率 20 °C/ms;裂解温度 600 °C;裂解时间 10 s。气相色谱(GC)条件:进样口温度 250 °C;载气为 He;载气流速 1.0 mL/min;分流比 100:1;升温程序为 50 °C 恒温 5 min,10 °C/min 升温至 250 °C,恒温 15 min。质谱(MS)条件:接口温度为 250 °C;离子源温度为 200 °C;EI 源电子能量为 70 eV;扫描范围为(40~450) u 。

2 结果与讨论

2.1 红橡木材包装废弃物热重动力学分析

2.1.1 红橡木材包装废弃物 TG 和 DTG 曲线

红橡木材包装废弃物热重(TG)曲线和微分热重(DTG)曲线见图 1。由图 1 可知,在 10 °C/min 升温速率下,失重量约为 78.99%,即其残留质量分数(残炭率)约为 21.01%,主要热解阶段集中在 220 °C~

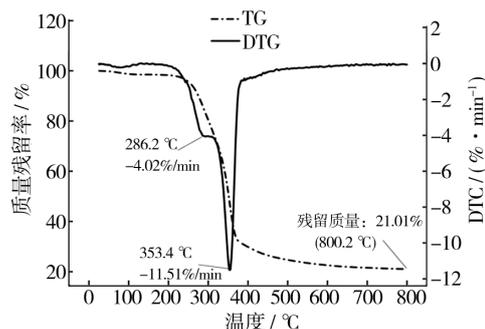


图 1 热重和微分热重曲线

Fig. 1 TG and DTG curves

385 °C 范围内。随着温度的升高,热解经历了几个不同的失重阶段,主要包括自由水的析出、预热解、热解过程的主要阶段以及残余物的缓慢分解过程。第 1 阶段为室温至 130 °C,此阶段主要进行了样品的干燥和预热,TG 曲线比较平缓,试样发生微小失重,失重速率小,对应于木材中水分的解吸附或一些蜡质成分的软化和融解。

第 2 阶段为 130~220 °C 的区域,此阶段主要是样品的预热解,试样失重仍不明显,对应于木材内部物质的少量解聚、部分内部重组和“玻璃化转变”等缓慢变化过程。

第 3 阶段为 220~385 °C 的区域,此阶段是主要热解阶段,在此温度区域木材热解生成小分子气体和大分子的可冷凝挥发成分,从而造成急剧失重,失重率占整个失重的 84.5%;该区主要对应于纤维素和半纤维素的大量分解,以及部分木质素的软化和分解,因此在该温度区域,热解速率很快;由图 1 可以看出,生物质 TG 曲线急剧下滑,对应于 DTG 曲线,可以看到一个强大的失重峰,在 353.4 °C 达到最大失重速率,为 11.51%/min,并且在 286.2 °C (4.02%/min) 处出现肩状峰,这主要是由于纤维素和半纤维素在较低升温速率下热分解导致的 DTG 峰的分离^[6-7]。

第 4 阶段为 385~800 °C 的区域,此阶段主要是残余物的缓慢分解阶段,即炭化阶段,在此温度区域仍有部分挥发成分析出,主要以木质素热解为主。此阶段 DTG 变化缓慢,TG 曲线相对平缓。

2.1.2 热解动力学计算与分析

采用 Coats-Redfern 积分法^[8]来计算热解动力学参数,经处理后动力学方程如下。

对于 $n=1$ 有:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

对于 $n \neq 1$ 有:

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中: α 为分解程度; n 为反应级数; E 为反应活化能(kJ/mol); A 为频率因子(指前因子)(min^{-1}); R 为气体常数(8.314 J/(K·mol)); T 为热力学温度

(K)。

在主要热解反应温度范围内,对热失重曲线划分为低温区和高温区。经过分析和推算发现,在低温区(242~366 °C)内的热解行为符合一级动力学规律($n=1$),在高温区(366~480 °C)内的热解行为符合二级动力学规律($n=2$)。因此,可由实验数据按式(1)或(2)拟合得到一条直线,再由拟合直线的斜率和截距分别求得表观活化能 E 和指前因子 A ,结果见表 1。

表 1 热解反应动力学参数

Tab.1 Kinetic parameters of pyrolysis

| 原料 | 升温速率 /($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) | 温度范围 / $^{\circ}\text{C}$ | 反应 级数 n | 最大失重 速率温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 活化能 E_a /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) | 频率因子/ ($\text{A} \cdot \text{min}^{-1}$) | 相关系数 R^2 |
|-------|---|------------------------------|--------------|----------------------------------|---|---|---------------|
| 红橡木材 | 10 | 242~366 | 1 | 353.4 | 66.74 | 7.91×10^4 | 0.992 45 |
| 包装废弃物 | | 366~480 | 2 | | 30.74 | 1.56×10^2 | 0.994 61 |

由表 2 可以看出,高温区热解活化能(30.74 kJ/mol)明显低于低温区(66.74 kJ/mol),说明随着温度的升高较容易发生热解反应。主要由于反应进入高温区时,由于木材高分子链已经完全断侧链、脱水、解聚缩合等反应,反应中间产物的缩合程度比较高,因此可以更容易发生进一步缩合,在宏观上表现为一个活化能较小的二级动力学反应。

2.2 热解过程中气相产物演变规律解析

红橡木材包装废弃物不同热解时期的气相分布谱图见图 2,从图 2 可以清晰地观察到各个时期热解

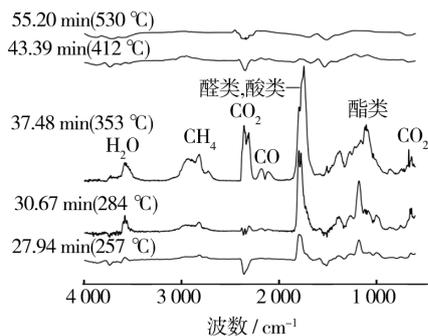


图 2 不同热解时期的气相红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of pyrolysis gas during the different stages

气体析出的变化情况。在热解开始阶段,主要是水分和部分酸类、醛类物质的析出;在主要热解反应阶段,热解气体析出强度在 353 °C 左右最高,在此阶段,以波数 3578 cm^{-1} 为代表,有很强的 O—H 伸缩振动峰,对应于水蒸气的大峰,说明在这个阶段失重主要

是游离水和化合水析出; 2357 cm^{-1} 处对应于 C—O 伸缩振动,为 CO_2 的特征峰; 2180 cm^{-1} 处对应于 C—O 伸缩振动,为 CO 的特征峰; $2928, 2826 \text{ cm}^{-1}$ 两个吸收峰表示 C—H(甲基、乙基)的伸缩振动,为烷烃官能团的特征峰; 1743 cm^{-1} 峰表示羰基 C=O 双键伸缩振动和 C—H 面内弯曲振动,表明产物中有醛类和酸类化合物; 1099 cm^{-1} 处 C—O—C 伸缩振动表明产物中有酯类和醇类。热解反应进入后期炭化阶段,主要表现为 C=O 伸缩振动和 C—H 的伸缩振动,分别对应 CO_2 和 CH_4 气体的析出。在此阶段,水、醛类、酸类、酯类等物质的吸收峰很弱。随着反应温度的进一步升高,产生的气体析出量越来越少,对应于木质素的缓慢分解过程。

2.3 Py-GC/MS 分析

用 GC-MS 对红橡木材包装废弃物热解过程中生成的气体产物进行在线检测,得到了其热解气的总离子流色谱图,见图 3,对热解气的化学组分和含量进

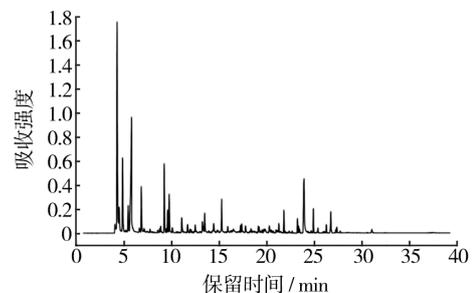


图 3 热解气的总离子流色谱

Fig. 3 TIC of pyrolysis vapors

行分析,得到了其主要化合物成分相对含量,见表 2。

表 2 热解气主要化合物成分相对含量

Tab.2 Main compounds and relative content of pyrolysis vapors

| 序号 | 类别 | 化合物名称 | 化学式 | 峰面积 /% |
|----|----|-------------------------|---|--------|
| 1 | | 二氧化碳 | CO ₂ | 23.97 |
| 2 | | 愈创木酚 | C ₇ H ₈ O ₂ | 0.49 |
| 3 | | 2-甲氧基-4-乙炔基苯酚 | C ₉ H ₁₀ O ₂ | 0.67 |
| 4 | 酚类 | 2,6-二甲氧基苯酚 | C ₈ H ₁₀ O ₃ | 1.76 |
| 5 | | 异丁香酚 | C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | 0.51 |
| 6 | | 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚 | C ₁₁ H ₁₄ O ₃ | 1.86 |
| 7 | | 乙二醛 | C ₂ H ₂ O ₂ | 2.96 |
| 8 | | 丙酮醛 | C ₃ H ₄ O ₂ | 7.65 |
| 9 | 醛类 | 丁二醛 | C ₄ H ₆ O ₂ | 1.87 |
| 10 | | 糠醛 | C ₅ H ₄ O ₂ | 1.52 |
| 11 | | 4-羟基-3-甲氧基肉桂醛 | C ₁₀ H ₁₀ O ₃ | 0.49 |
| 12 | | 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛 | C ₉ H ₁₀ O ₄ | 0.65 |
| 13 | 酸类 | 醋酸 | C ₂ H ₄ O ₂ | 18.77 |
| 14 | | 1,1',1'-次甲基丙氨酸 | C ₇ H ₁₃ N ₃ | 0.52 |
| 15 | | 羟丙酮 | C ₃ H ₆ O ₂ | 4.39 |
| 16 | | 2-羟基-2-环戊烯-1-酮 | C ₅ H ₆ O ₂ | 1.64 |
| 17 | 酮类 | 1,2-二氧杂螺[2.4]庚烷-5-酮 | C ₅ H ₆ O ₃ | 0.58 |
| 18 | | (S)-5-羟甲基-2-氢呋喃-2-酮 | C ₅ H ₈ O ₃ | 0.51 |
| 19 | | 3,5-二甲氧基苯乙酮 | C ₁₀ H ₁₂ O ₃ | 1.88 |
| 20 | | 2-氨基-1,3-丙二醇 | C ₃ H ₉ NO ₂ | 2.35 |
| 21 | 醇类 | 环丙基甲醇 | C ₄ H ₈ O | 0.74 |
| 22 | | 2-过氧化氢-庚烷 | C ₇ H ₁₆ O ₂ | 0.54 |
| 23 | | 醋酸甲酯 | C ₃ H ₆ O ₂ | 5.88 |
| 24 | 酯类 | 丙酮酸甲酯 | C ₄ H ₆ O ₃ | 3.11 |
| 25 | | γ-巴豆酰内酯 | C ₄ H ₄ O ₂ | 0.98 |
| 26 | 糖类 | 1,6-酞-B-D-吡喃(型)葡萄糖 | C ₆ H ₁₀ O ₅ | 8.59 |
| 28 | | 2-甲基-3-[(1E)-1-丙烯基]环氧乙烷 | C ₆ H ₁₀ O | 0.92 |
| 29 | 其他 | N-(氨甲酰基)-2-丙烯酰胺 | C ₄ H ₆ N ₂ O ₂ | 0.70 |
| 30 | | 1,2,4-三甲氧基苯 | C ₉ H ₁₂ O ₃ | 1.07 |

由表 2 可知,热解析出的气体产物共鉴定出 30 种化合物,主要为含氧官能团的有机化合物,包括酸类(19.29%)、醛类(15.14%)、酯类(9.97%)、酮类(9.00%)、糖类(8.59%)、酚类(5.29%)、醇类(3.63%)等,主要的热解气产物有醋酸、1,6-酞-B-D-吡喃(型)葡萄糖、丙酮醛、醋酸甲酯、羟丙酮等。

热解气体组分分布见图 4。由图 4 可知,热解气中成分最多的是酸类和醛类物质,主要是含氧的不饱和烃类衍生物,约占总生成量的 35%,这与图 2 中检测到的 C=O 伸缩振动(酸类、醛类)吸光率最强结果一致;酮类、酯类和糖类物质生成量基本相同,约占总生成量的 27%;酚类和醇类物质的生成量相对较少,

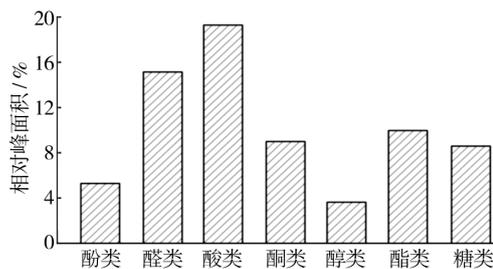


图 4 热解气体组分分布

Fig.4 Component distribution of pyrolysis vapors

约占总生成量的 10%。

通过热解的手段将木质包装废弃物进行绿色处理和资源化利用,在木质包装废弃物资源回收利用的同时也大大提高了其综合利用价值。然而,由于热解生成气体组分以含氧的不饱和烃类衍生物为主,导致其冷凝为生物油中的含氧量较高,热值相对较低;同样酸类和醛类物质较多导致生物油呈酸性且含水率较高。因此,要实现红橡木材包装废弃物的高效利用,需要进一步调整工艺(如反应温度、升温速率、添加催化剂等)以获得产物的定向选择性转化。

3 结论

1) 在 800 °C 终温和 10 °C/min 条件下,红橡木材包装废弃物主要热解集中在 220 °C ~ 385 °C 范围内,失重量约为 78.99%;高温区热解活化能明显低于低温区,说明随着温度的升高较容易发生热解反应。

2) 在红橡木材包装废弃物热解初期,主要是水分和部分酸类、醛类物质的析出;在主要热解反应阶段,H₂O,CO₂,CO,CH₄ 和酸类、醛类、酯类等大量析出,并在 353 °C 达到最高析出强度;在热解后期,主要为 CO₂ 和 CH₄ 气体的析出。

3) 红橡木材包装废弃物热解析出气体主要为含氧官能团的有机化合物,包括酸类(19.29%)、醛类(15.14%)、酯类(9.97%)、酮类(9.00%)、糖类(8.59%)、酚类(5.29%)、醇类(3.63%)等。

参考文献:

[1] 任学勇,王鹏起,常建民,等. 林木剩余物快速热裂解液化技术探析及展望[J]. 林业机械与木工设备,2008,36(9):13-16.
REN Xue-yong, WANG Peng-qi, CHANG Jian-ming, et

- al. Technical Analysis and Prospect of Fast Pyrolysis Liquefaction Technology of Wood Residue[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2008, 36(9): 13-16.
- [2] 杨昌炎, 鲁长波, 吕雪松, 等. 生物质热解制燃料油及化学品的工艺技术研究进展[J]. 现代化工, 2006, 26(4): 10-14.
YANG Chang-yan, LYU Chang-bo, LYU Xue-song, et al. Advances in Study on Technologies of Fast Pyrolysis of Biomass for Liquid Fuels and Chemicals Production [J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(4): 10-14.
- [3] 徐长妍, 李大刚. 木质包装废弃物的能源化利用[J]. 中国包装, 2003(1): 50-51.
XU Chang-yan, LI Da-gang. Energy Utilization of Wood Packaging Waste[J]. China Packing, 2003(1): 50-51.
- [4] 任学勇, 杜洪双, 王文亮, 等. 基于 TG-FTIR 的落叶松木材热失重与热解气相演变规律研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(4): 944-948.
REN Xue-yong, DU Hong-shuang, WANG Wen-liang, et al. Analysis of Pyrolysis Process and Gas Evolution Rule of Larch Wood by TG-FTIR[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(4): 944-948.
- [5] 苟进胜, 韩静芸, 李文燕, 等. 基于 TG-FTIR 联用的利乐包热解实验研究[J]. 包装工程, 2010, 31(17): 54-56.
GOU Jin-sheng, HAN Jing-yun, LI Wen-yan, et al. Experiment Research on Pyrolysis of Tetra Pak Based on TG-FTIR[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(17): 54-56.
- [6] 付旭峰, 仲兆平, 肖刚, 等. 几种生物质热解特性及动力学的对比[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 199-202.
FU Xu-feng, ZHONG Zhao-ping, XIAO Gang, et al. Comparative Study on Pyrolysis Characteristics and Dynamics of Grass Biomass[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(1): 199-202.
- [7] TSAMBA A J, YANG Wei-hong, BLASIAK W. Pyrolysis Characteristics and Global Kinetics of Coconut and Cashew Nut Shells [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(6): 523-530.
- [8] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic Parameters from Thermo-Gravimetric Data[J]. Nature, 1964, 201: 68-69.
- ~~~~~
- (上接第 33 页)
- [28] 张林, 杨立邦, 隋淑英. 抗菌纤维素/壳聚糖衍生物复合共混膜的制备及性能研究[J]. 印染助剂, 2010, 27(6): 20-22.
ZHANG lin, YANG Li-bang, SUI Shu-ying. Study on the Preparation and Performance of the Antibacterial Cellulose/chitosan Derivative Composite Film [J]. Textile Auxiliaries, 2010, 27(6): 20-22.
- [29] 于方方, 杨静兰, 王夏琴. 含丝素蛋白膜对茶多酚的缓释作用[J]. 东华大学学报, 2010, 36(5): 481-505.
- [30] MASCHERONI E, CHALIER P, GONTARD N, et al. Designing of A Wheat Gluten/montmorillonite Based System As Carvacrol Carrier; Rheological and Structural Properties[J]. Food Hydrocolloids, 2010(24): 406-413.
- [31] TUNC S, DUMANV O. Preparation of Active Antimicrobial Methyl Cellulose/carvacrol/montmorillonite Nanocomposite Films and Investigation of Carvacrol Release[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011(4): 465-472.
- [32] 孟娜, 周宁琳, 刘颖等. 羧甲基壳聚糖-银/蒙脱土纳米抗菌中间体的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2007, 38(6): 958-960.
MENG Na, ZHOU Ning-lin, LIU Ying, et al. Synthesis and Properties of CMC-Ag/MMT Antimicrobial Nano-composites[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(6): 958-960.
- [33] 杨中文, 刘西文. 高阻隔纳米抗菌包装膜的研制与应用[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(10): 55-57. YANG Zhong-wen, LIU Xi-wen. Development and Application of Nano-antibacterial and High Barrier Packaging Film [J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(10): 55-57.
- [34] ICONOMOPOULOU S M, VOYIATZI G A. The Effect of the Molecular Orientation on the Release of Antimicrobial Substances from Uniaxially Drawn Polymer Matrixes[J]. Journal of Controlled Release, 2005(103): 451-464.
- [35] BALASUBRAMANIAN A, LEE D S, CHIKINDAS M L, et al. Effect of Nisin's Controlled Release on Microbial Growth as Modeled for Micrococcus luteus[J]. Probiotics & Antimicro Prot, 2011(3): 113-118.
- [37] CHI-ZHANG Y D, YAM K L, CHIKINDAS M L. Effective Control of Listeria Monocytogenes By Combination of Nisin Formulated and Slowly Released into A Broth System[J]. International Journal of Food Microbiology, 2004, (90): 15-22.