

胶黏剂对木质包装材料快速热解特性的影响

苟进胜, 常建民

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究胶黏剂对木质包装材料快速热解特性的影响。 **方法** 在固定床反应器装置上进行快速热解实验, 对比胶黏剂、实木木材和刨花板在不同温度下热解产物的产率。在热解气相色谱质谱联用系统上进行快速热解和产物分析, 对比胶黏剂、实木木材和刨花板热解产物分布特性, 对比在不同温度和不同胶黏剂含量下刨花板快速热解产物的分布。 **结果** 胶黏剂对刨花板热解油的生成有促进作用, 这种促进作用随温度升高先增强后减弱, 在 550 ℃ 时达到最大值; 刨花板热解产物中氮杂环化化合物的种类和含量比木材热解产物要高, 酸类和酚类物质的含量也有不同程度的提高, 而胺、醇、醛、酯、糖等成分有不同程度的降低。 **结论** 胶黏剂对刨花板整体热解趋势和产物种类影响不大, 但对热解油产量和产物分布的影响较大, 液相产物中含氮产物的种类、含量和分布受胶黏剂含量和温度的影响比较明显。

关键词: 废弃物; 木质包装; 快速热解; 刨花板; 胶黏剂

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)23-0062-05

Effects of UF Resin on the Fast Pyrolysis of Waste Wood Used in Packaging Engineering

GOU Jin-sheng, CHANG Jian-min

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The aim of this work was to study the effects of UF resin on the fast pyrolysis characteristics of waste wood packaging materials. Fast pyrolysis experiments were conducted on a fixed bed reactor and a py-GC/MS system specifically. The yield and products distribution in liquid product from UF resin, wood and particle board were compared as well as products distribution at different temperatures and with different resin amount. UF resin promoted the production of pyrolysis oil during fast pyrolysis of particle board. This effect increased with temperature, reached a peak value at 550 ℃, and decreased afterwards. The types and contents of nitrogenous products in liquid phase product obtained by fast pyrolysis of particle board was higher than those of wood. The contents of acids and phenols were also increased while the contents of ammonias, alcohols, aldehydes, esters and sugars were decreased to different extents. In conclusion, UF resin had little effect on the decomposition profile and types of products during fast pyrolysis of particle board, but showed a relatively large effect on the yield of pyrolysis oil and products distribution. The types, contents and distribution of nitrogenous products in liquid phase product were obviously affected by the pyrolysis temperature and content of UF resin in waste packaging wood materials.

KEY WORDS: waste material; wood packaging; fast pyrolysis; particle board; UF resin

包装工业快速发展的同时也带来了大量的包装废弃物, 对于这些包装废弃物的复用及再生利用引起了广泛关注^[1-6]。木质包装废弃物是包装废弃物的主要成分之一, 具有很高的回收利用价值^[7-8], 然而目

收稿日期: 2015-09-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(YX2013-01); 北京市教委共建项目

作者简介: 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。

前除了对比较完好的实木包装进行复用之外(如托盘、木箱等),大部分木质包装废弃物都作为普通垃圾进行填埋或焚烧处理,浪费了大量的可再生利用资源。

快速热解技术可以将木质材料转化为高值产品,为木质包装废弃物的高效利用提供了一条途径^[9-11]。现有研究主要针对纯木材开展,对于在包装上用量较大的人造板废弃物的快速热解研究较少,其原因主要是人造板中含有一定比例的胶黏剂,这些胶黏剂在热转化过程中会产生有毒有害气体^[12],影响生产工艺和产物的利用价值。文中以常见的落叶松脲醛树脂刨花板为对象,研究刨花板快速热解过程中胶黏剂对热解特性及热解产物分布的影响,为深入研究包装行业人造板废弃物热化学再生利用提供参考。

1 实验

1.1 材料

材料为包装行业常用的落叶松刨花板(PBL)、落叶松(Larch)实木木材和脲醛树脂胶黏剂(UF)。其中落叶松木材产地为内蒙古大兴安岭北麓,树龄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,测试结果为空气干燥基,氧元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(施胶量10%)	44.15	6.11	46.28	3.46

1.2 设备

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。

固定床快速热解装置为自制装置。固定床快速热解设备见图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几部分组成。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,可实现小量物料(小于5 g)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 ℃。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 ℃恒温5 min,10 ℃/min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。

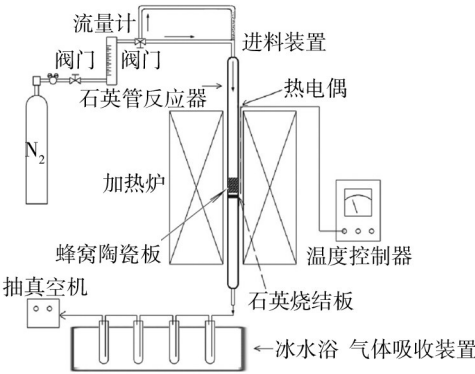


图1 固定床热解设备
Fig.1 Scheme of fixed-bed reactor

2 结果与讨论

2.1 胶黏剂对热解产率的影响

在不同温度下3种实验材料快速热解产物的产率对比见图2。随着温度的升高,气体产物逐渐增多,当温度超过550 ℃后上升趋势更加显著。热解炭随着温度的升高逐渐减少,当温度超过550 ℃后下降趋势趋

于平缓。热解油随着温度的升高先增加后减少,在 550 ℃达到最大值。以生物质为原料的快速热解研究表明,原料快速热解时,低温阶段以炭化为主,挥发分析出不够充分,随着温度的上升,裂解反应加剧,可冷凝挥发分大量析出从而使热解油产量增加,热解炭产量下降,当温度继续升高后,原料的裂解剧烈程度趋于平缓,从而使得热解炭产量趋于稳定,但此时在反应体系中的二次裂解会逐渐加强,可冷凝挥发分中的组分发生二次裂解,生成小分子不可冷凝气体,而使热解油产量下降^[13-14]。可以发现,胶黏剂的存在并没有影响刨花板快速热解产物产率随温度的变化规律,但对产率绝对值产生了影响。

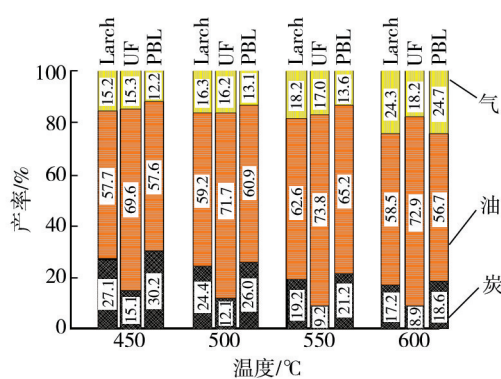


图2 不同温度下落叶松刨花板及其组分快速热解产物产率
Fig.2 Yield of fast pyrolysis of particle board, wood and UF resin at different temperatures

由图2可以看出,由于脲醛树脂的影响,落叶松刨花板快速热解炭产率高于落叶松木材,因为脲醛树脂会抑制刨花板在高温段的热解^[15],提高了刨花板的高温稳定性。随着温度的升高,这种抑制作用有所减缓。刨花板热解油的产量与落叶松木材在 450 ℃时的产量基本相当,在 500 ℃和 550 ℃时,刨花板热解油的产量比木材高,而当温度上升到 600 ℃后,刨花板热解油产量又小于落叶松木材。这是因为脲醛树脂的热解油产量要高于木材而导致的叠加效果,同时也说明脲醛树脂的引入对热解油产量存在影响,这种影响对温度的敏感性较大。

2.2 胶黏剂对液相产物组分的影响

3种实验材料的GC/MS总离子流(TIC图)见图3,其热解温度均为 500 ℃。由于脲醛树脂结构相对简单,因此其快速热解液相产物TIC谱峰明显少于木材及刨花板热解液相产物的TIC谱峰。在使用NIST谱库检索时,刨花板和实木在不同条件下的快速热解液相产物中能检测到约90种物质,而脲醛树脂快速热解

产物只检索到37种产物。落叶松刨花板的谱峰峰形与木材的非常相近,说明刨花板热解产物的主要组分与木材基本相同。

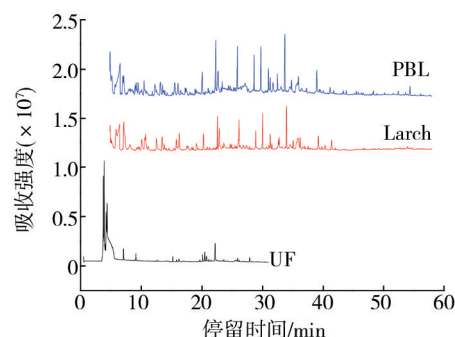


图3 刨花板、实木、UF胶黏剂快速热解液相产物总离子流
Fig.3 TIC spectra of fast pyrolysis liquid products of PBL, Larch and UF resin

为了对原料热解产物进行比较,分析热解条件对快速热解产物主要类别的影响,将GC/MS检测到的产物分为13类,分别是胺、醇、酚、醛、酸、酮、酯、醚、糖、烃、杂环-N、其他-N及其他类,并以类别为对象对不同原材料的快速热解产物进行比较分析。

在 500 ℃下落叶松木材、脲醛树脂和落叶松刨花板快速热解液相产物主要成分分类汇总见图4。由图4可以看出,刨花板和落叶松木材快速热解所得产物种类相同,主要以醇、酚、酸、酮为主^[16]。脲醛树脂快速热解液相产物种类较少,其中以酯类物质最多,质量分数近50%,另外含有胺类、氮杂环类和其他含氮化合物。由于脲醛树脂的影响,落叶松刨花板产物比落叶松木材有了较大的变化,其中落叶松刨花板中的氮杂环化合物比木材中的有了很大提高。另外,酸类和酚类物质也有不同程度的提高,而胺、醇、醛、酯、糖等成分有不同程度的降低,这些成分的变化是由脲醛树脂本身在快速热解过程产生的(如氮杂环类物质主要是由脲醛树脂中的酰胺氮在热解过程中环化而形成),但更多的成分变化是脲醛树脂与木材组分在快速热解过程中发生了复杂的化学反应而引起的,最主要的现象是PBL热解产物中的含氮化合物比Larch和UF的分别多20种。另外,由图4可见胺类和酯类是脲醛树脂的主要产物,但PBL中的含量比Larch中的低,酚类和酸类在脲醛树脂快速热解液相产物中并未检测到,但落叶松刨花板产物中的含量比木材中的含量高。由此,可以肯定在刨花板的快速热解过程中,木材组分和脲醛树脂组分之间发生了很强的交互作用^[17],在各自挥发分之间或者挥发分与热解炭之间发生了化学反应。

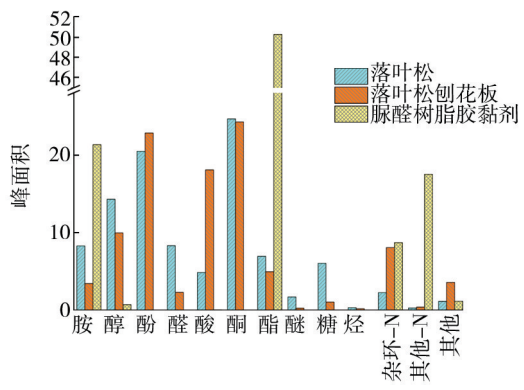


图4 刨花板、实木、UF 胶黏剂快速热解液相产物组分分布 (500 °C)

Fig.4 Products distribution of fast pyrolysis of PBL, Larch and UF resin(500 °C)

2.3 温度对液相产物组分分布的影响

不同温度下落叶松刨花板快速热解液相产物主要成分分类汇总见图5。由图5可以看出,落叶松刨花板在 500 °C 条件下快速热解液相产物中各类物质含量普遍比在 400,600 °C 条件下的高,如醇、酚、酸、酮等,这与固定床快速热解实验在 500 °C 条件下所得的热解油产率最大的趋势相一致。温度较低时,原料裂解不完全,挥发分产率较低,当温度过高时,挥发分会发生较多的二次裂解而转化为小分子物质。温度对产物中具体成分的影响规律和机理还有待进一步研究。

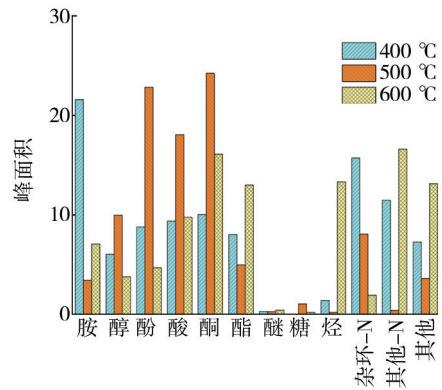


图5 不同温度下刨花板快速热解液相产物组分分布

Fig.5 Products distribution of fast pyrolysis of PBL at different temperatures

由图5可知,在温度较低的 400 °C 条件下刨花板快速热解液相产物中含氮化合物最多,主要有胺类、氮杂环等,说明在低温下脲醛树脂就已经能够大量裂解生成液相产物,当温度升高到 500 °C 后,产物中胺类、氮杂环及其他液相含氮化合物有了明显的降低,

说明一些稳定性不高的物质发生了二次裂解,生成了小分子气相化合物^[17],而稳定性更高的氮杂环二次裂解不明显。当温度继续升高到 600 °C 后,产物中氮杂环明显减少,说明较高温度下,氮杂环也发生了大量的裂解反应,从而生成了胺、含氮酯及其他含氮化合物,使得这些物质的含量比 500 °C 时有了明显的提高。这些变化规律,与温度对热解产率的影响规律类似。由此,在快速热解过程中,温度对产物产率及成分有着决定性的作用。

2.4 施胶量对液相产物组分分布的影响

由图6可以看出,施胶量的提高直接导致产物中所有含氮产物的增加,包括胺、氮杂环和其他含氮化合物,另外,酯类也有了明显的增加,原因是很多酯类中都含有氮元素,说明原料中的酰胺氮参与了酯化及其他化学反应^[18-19]。在施胶量较小时,脲醛树脂对木材中酚的形成有促进作用,起到了类似催化剂的效果,当施胶量加大后,刨花板中的酚类开始下降,当施胶质量分数为 20% 时,下降到了 4%,还不到木材热解产物中酚质量分数(20.5%)的 1/4,推测在快速热解体系中,过多的脲醛树脂会与形成酚的反应形成竞争,生成更多的胺和氮杂环结构。脲醛树脂对酸类物质的影响与对酚类物质的影响类似,较少的施胶量有助于酸的形成,提高施胶量后其生成受到了抑制而下降。

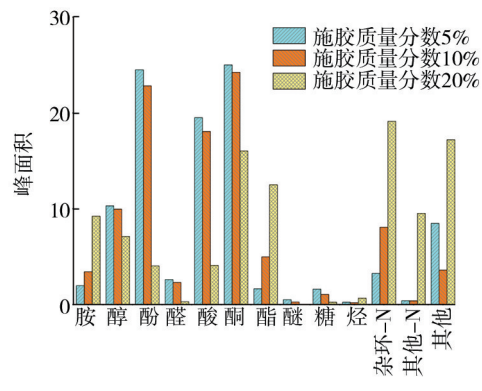


图6 不同施胶量刨花板快速热解液相产物分类汇总

Fig.6 Products distribution of fast pyrolysis of PBL with different amount of UF resin

3 结语

1) 刨花板在实验温度区间内快速热解时,随着温度的升高,气体产率持续增加,热解炭产率持续减少,而热解油产率呈先升高后降低的趋势,并在 550 °C 时达到最大值。刨花板快速热解炭产率高于木材,说明

脲醛树脂会抑制刨花板的热解,随着温度的升高,这种抑制作用有所减缓。

2) 与木材相比,刨花板热解液相产物的主要组分变化不大,主要增加了胺类、氮杂环等含氮物质,促进了酚类和酸类物质的生成而抑制了醛类、糖类和醇类物质的生成。

3) 温度对施胶量和刨花板快速热解产物的影响较大。

参考文献:

- [1] 罗媛静,舒祖菊,周园园,等. 包装废弃物逆向物流网络高效运作研究[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 146—150.
LUO Yuan-jing, SHU Zu-ju, ZHOU Yuan-yuan, et al. Efficient Operation of Reverse Logistics Network for Packaging Wastes[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(13): 146—150.
- [2] 何彤. 包装废弃物的艺术再现研究[J]. 包装工程, 2014, 35(10): 1—3.
HE Tong. The Art Reproduction of Packaging Waste[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(10): 1—3.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 苟进胜,惠飞飞,钱杨,等. 纸塑铝复合包装材料各组分共热解产物分析[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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 郭晓慧,司慧,常建民,等. 北京市废弃木质材料的流通方向及利用方式[J]. 林业实用技术, 2011(12): 59—61.
GUO Xiao-hui, SI Hui, CHANG Jian-min, et al. Logistics and Utilization of Waste Wood in Beijing[J]. Practical Forestry Technology, 2011(12): 59—61.
- [9] BRIDGWATER A. Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 91(2): 87—102.
- [10] 高雪景,司慧,常建民,等. 三种废弃木质材料能源化利用技术的分析[J]. 木材工业, 2011(6): 28—31.
GAO Xue-jing, SI Hui, CHANG Jian-min, et al. Analysis of There Energy Conversion Technologies for Wood Wastes[J]. China Wood Industry, 2011(6): 28—31.
- [11] 王文亮,任学勇,苟进胜,等. 木质包装废弃物热化学反应转化特性研究[J]. 包装工程, 2012, 33(13): 40—44.
WANG Wen-liang, REN Xue-yong, GOU Jin-sheng, et al. Study on Thermochemical Characteristics of Wood Packaging Waste[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(13): 40—44.
- [12] CHRISTENSEN J M, JENSEN P A, JENSEN A D. Effects of Feed Composition and Feed Impurities in the Catalytic Conversion of Syngas to Higher Alcohols over Alkali-promoted Cobalt Molybdenum Sulfide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(13): 7949—7963.
- [13] 杜洪双,常建民,李瑞,等. 落叶松木材的热解特性[J]. 东北林业大学学报, 2009(12): 25—29.
DU Hong-shuang, CHANG Jian-min, LI Rui, et al. Pyrolysis Characteristics of Larch Wood[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2009(12): 25—29.
- [14] 谭洪. 生物质热裂解机理试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
TAN Hong. Study on Pyrolysis Mechanism of Biomass[D]. Hangzhou: Zhejiang Univeristy, 2005.
- [15] 冯永顺,黄志义,母军. 含脲醛树脂胶黏剂的杨木刨花板的热解特性[J]. 北京林业大学学报, 2012(1): 119—122.
FENG Yong-shun, HUANG Zhi-yi, MU Jun. Pyrolysis Characteristics of Poplar Particleboards[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2012(1): 119—122.
- [16] 王鹏起,常建民,王雨,等. 落叶松木材生物油组分分析和表征[J]. 农业工程学报, 2010(S2): 269—273.
WANG Peng-qi, CHANG Jian-min, WANG Yu, et al. Analysis and Characterization of Component for Bio-oil from Larch-wood[J]. Transactions of the CSAE, 2010(S2): 269—273.
- [17] BECIDAN M O, SKREIBERG J E. NO_x and N₂O Precursors (NH₃ and HCN) in Pyrolysis of Biomass Residues[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(2): 1173—1180.
- [18] GALLOIS N J, TEMPLIER S D. Pyrolysis-gas Chromatography-mass Spectrometry of the 20 Protein Amino Acids in the Presence of TMAH[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 80(1): 216—230.
- [19] SHARMA R K, CHAN W G, HAJALIGOL M R. Product Compositions from Pyrolysis of Some Aliphatic A-amino Acids[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 75(2): 69—81.