

升温速率对纤维素与聚乙烯共热解影响的研究

刘 波^{1,2}, 郭 欣^{1,2,*}, 吴 棒¹, 刘子蒙^{1,2}

(1. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 华中科技大学 中欧清洁与可再生能源学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 在管式炉反应器中, 对纤维素(CE)与高密度聚乙烯(HDPE)进行了慢速共热解和快速共热解的研究, 考察了升温速率和混合比例对 CE 与 HDPE 共热解的影响。结果表明, CE 与 HDPE 慢速共热解可以提高液态产率, 并降低气态产率和焦炭产率。在 CE 与 HDPE 比为 1:3 时, 慢速共热解相互作用最强烈, 此时液态产率为 95.4%, 与计算值相比, 增加了 9.8%; 而快速共热解降低液态产率, 同时提高气态产率。在 CE 与 HDPE 比为 3:1 时, 快速共热解相互作用最强烈, 此时液态产率与气态产率分别为 49.3% 和 42.8%, 与计算值相比, 液态产率降低了 14.5%, 而气态产率提高了 14.1%。热解油分析结果表明, CE 与 HDPE 共热解存在协同效应, CE 与 HDPE 共热解有利于降低液态产物的含氧量, 提高焦油的质量。

关键词: 共热解; 纤维素; 聚乙烯; 相互作用

中图分类号: TK6

文献标识码: A

A study on the effect of heating rate during cellulose and polyethylene co-pyrolysis

LIU Bo^{1,2}, GUO Xin^{1,2,*}, WU Bang¹, LIU Zi-meng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. China-EU Institute for Renewable Energy, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Slow co-pyrolysis and fast co-pyrolysis of cellulose (CE) with high density polyethylene (HDPE) were investigated in a tube furnace reactor. The effects of heating rate and mixing ratio on the co-pyrolysis of CE and HDPE were investigated. The results show that slow co-pyrolysis of CE and HDPE can boost liquid yields while lowering gas and char yields. When the ratio of CE to HDPE is 1:3, the slow co-pyrolysis interaction is strongest. At this ratio, the liquid yield was 95.4%. Compared with the calculated yield, the liquid yield is increased by 9.8%. Rapid co-pyrolysis reduce the liquid yield, but increase the gas yield. When the ratio of CE to HDPE is 3:1, the rapid co-pyrolysis interaction is strongest. The liquid and gas yields were 49.3% and 42.8%, respectively. Compared with the calculated yields, the liquid yield is reduced by 14.5% but the gas yield is increased by 14.1%. These results verified that the synergistic effect existed during co-pyrolysis of CE and HDPE under the experimental conditions. Co-pyrolysis of CE and HDPE favors reducing the oxygen content of the liquid product and improving the quality of the liquid product.

Key words: co-pyrolysis; cellulose; polyethylene; interaction

随着社会的发展进步, 全球对能源的需求不断增加。而传统化石能源是一种不可再生的能源, 据美国能源信息局的报道, 如果按照当前的消耗速率, 原油将会在 2042 年被耗尽, 而煤炭资源将会在 2112 年被耗尽。与此同时, 化石能源的使用所带来的环境问题与气候问题也严重地影响人类的生活, 因此, 开发清洁与可再生的新能源迫在眉睫。生物质是一种可持续、可再生、环境友好型能源, 且储量巨大, 因此, 生物质的利用既能缓解能源危机而且还能降低二氧化碳排放、保护环境^[1,2]。目前, 利用生物质转化获得新燃料和高附加值产品引起了广泛的关注。

另一方面, 由于经济的发展, 人们对塑料聚合物的消耗不断增加, 导致城市固体废弃物数量也不断快速增加。据统计, 目前全世界每年产生约 15 亿吨塑料废物, 并且以当前的速率增长, 预计到 2025 年, 世界废物年产量将达到 22 亿吨^[3]。与此同时, 由于技术发展速率相对缓慢, 固体废弃物的处理成为全世界面临最重要的难题之一。填埋、焚烧等方法都具有局限性, 不但导致资源的浪费, 而且还会造成环境污染。因此, 废塑料再利用不但能有效处理废弃物而且还能产生新的能源产品, 缓解能源危机^[4-6]。

热解是能高效处理和利用聚合物的一种技术

工艺。热解工艺可将聚烯烃和生物质(纤维素或木质素)转化为有机燃料和有高附加值的工业原料^[7,8]。生物质高含氧量的性质,导致热解产品具有腐蚀性与不稳定性的问题^[9],因此,在生物质热解过程中加入塑料作为供氢剂可降低热解油的不稳定性并提高热解油的质量^[10-13]。与其他塑料相比,聚乙烯由于高氢碳比、较窄的分解温度且应用广泛等特点常被作为典型塑料来研究塑料与生物质的共热解^[14-18]。目前,已有大量关于聚乙烯与生物质共热解的研究,Önal 等^[5]利用固定床研究高密度聚乙烯(HDPE)与马铃薯皮在共热解过程中的协同效应,发现在共热解过程中 HDPE 产生的氢气会抑制焦炭的缩合反应,从而提高热解油的产量。Yang 等^[1]对三种生物质与低密度聚乙烯(LDPE)分别进行快速共热解实验。研究发现,生物质中的金属氧化物能改善 LDPE 的分解,促进重质燃料油分解为轻质油,并且降低热解油中酸、醛、酚、呋喃和糖等含氧化合物的产率,从而提高热解油的质量。Gunasee 等^[19]深入研究了纤维素(Cellulose, CE)和 LDPE 共热解,发现共热解对热解油的协同作用是脱挥发分过程中碳作为催化剂促进 LDPE 分解和冷凝过程中气-液、液-液和/或气-气相互作用导致。Hassan 等^[20]对甘蔗渣和 HDPE 进行了共热解。结果表明,在 HDPE 衍生的 H 和甘蔗渣衍生的羟基自由基的作用下,促进热解油的产率。然而这些研究主要关注共热解时三态产物产率和热解油质量的变化,对共热解的反应机制的研究并不充分。二次反应的强弱直接影响共热解的相互作用,对热解产物影响巨大,且二次反应与升温速率的快慢相关^[21]。

由于 CE 是生物质的主要成分之一^[4]; HDPE 是城市常见固体废弃物的典型代表,本实验采用管式炉反应器对 CE 与 HDPE 进行共热解研究。在本研究中,同时进行 CE 与 HDPE 的慢速共热解与快速共热解实验,主要研究升温速率对 CE 和 HDPE 的协同效应、热解机理以及热解产物组成的影响。这些结果有助于了解生物质与塑料共热解机制,从而更好地将固体废弃物利用,生产更多有价值的产品。

1 实验部分

1.1 材料与分析

本研究中使用的实验原料为 CE 与 HDPE。CE 由湖州市菱湖新望化学有限公司提供; HDPE 由茂

名石化有限公司提供。CE 与 HDPE 先置于 110 ℃ 的电烤箱中干燥 24 h,然后将 CE 与 HDPE 按照 3:1、1:1 和 1:3 的比例进行混合,使用研钵将样品碾磨 30 min 混合均匀,通过 200 目筛网过筛,最后保存在塑料袋置于干燥皿中以供进一步分析。原料的工业分析与元素分析见表 1 所示。

表 1 样品的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of CE and HDPE

Sample	Proximate analysis w/%		Ultimate analysis w/%		
	V	FC	C	H	O
CE	90.86	9.14	44.44	6.17	49.39
HDPE	100	0	85.71	14.29	0

1.2 热重实验

采用 TG 分析仪(STA449F3, 德国耐驰仪器制造有限公司)进行 TG-DTG 分析。将样品置于陶瓷坩埚中,以 10 ℃/min 的升温速率从室温(25 ℃)加热到 700 ℃,维持 20 min,以保证实验样品被完全热解。热重实验采用纯度为 99.999% 的高纯氮气为载气和保护气,流量均为 30 mL/min。不同比例混合的理论热重曲线由 CE 与 HDPE 热重曲线线性叠加合成。

1.3 热解实验

热解实验在管式炉固定床实验台架上进行,实验台架示意图见图 1。慢速热解实验过程为:将 2 g 实验样品装入吊篮后置于石英管反应位置,通入流量为 200 mL/min 的高纯氮气 30 min,保证实验在氮气氛围下,以 10 ℃/min 的加热速率由室温加热到 600 ℃,再保持恒温 30 min;快速热解试验过程为:先通入流量为 200 mL/min 的高纯氮气 30 min 以排除反应器内的空气,再将固定床反应器升温至 600 ℃,保持恒温,然后快速将装有 2 g 样品的吊篮迅速放入反应器中,待反应 30 min 后结束。通过气袋收集经过冷凝处理后的不凝气体产物。吊篮内剩余的固体产物为焦炭,经过冷凝系统冷凝后的产物为焦油。产品收率计算如下:

热解液态产率 = $\frac{W_o}{W_s} \times 100\%$

(1)

焦炭产率 = $\frac{W_r}{W_s} \times 100\%$

(2)

气态产率 = 1 - 液态产率 - 焦炭产率

(3)

式中, W_o 代表热解液态产物的质量, W_r 代表残余物的质量, W_s 代表样品的质量。

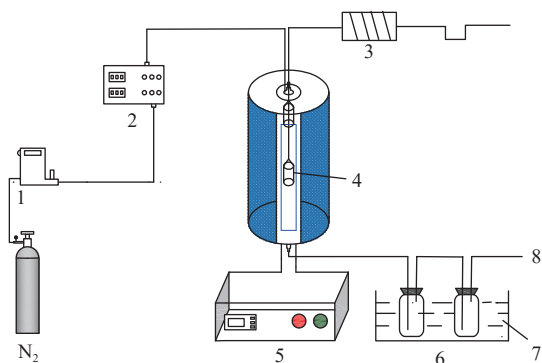


图 1 热解试验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of pyrolysis process

1: Mass flow meter, 2: Rotor flow meter, 3: Holder, 4: Quartz tube, 5: Reactor, 6: Condenser, 7: Ice, 8: Exhaust gas

1.4 热解产物表征

气体产物各组分使用配备双检测器的气相色谱(GC-2014C, 岛津科技, 日本)分析。其中, 采用热导检测器分析 H_2 、 CO 和 CO_2 ; 氢离子火焰检测器分析 CH_4 、 C_2H_4 等有机气体。焦油各组分使用安捷伦 GC-MS(7890A GC、5975C MS 检测器)和毛细管柱(长度 30 m; 内径 0.25 mm; 膜厚度 0.25 mm)分析。GC-MS 程序为: 将 1 μL 样品通过注射器注入进样口, 在 250 $^{\circ}C$ 下设置为无分流配置。使用氦气作为载气(1 $\mu L/min$, 纯度 >99.99%), 在恒流模式下操作色谱柱, 开始时在 40 $^{\circ}C$ 下保持 3 min, 然

后以 5 $^{\circ}C/min$ 的加热速率升温至 250 $^{\circ}C$, 保持 10 min。液态产物样品根据 NIST08 数据库检索识别, 识别后的样品会按照官能团被分到不同的种类, 如苯、醇、酸等。

1.5 协同效应评估

CE 与 HDPE 共热解过程中的协同效应可以通过实验值与计算值的差值来评估。各产物的理论产物产率是通过 CE 与 HDPE 单独热解产物产率线性叠加计算得到(以下简称计算值), 式(4)计算各产物计算值, 式(5)计算实验值与计算值的差值。计算公式如下:

$$Y_{cal} = X_{CE} Y_{ex, CE} + (1 - X_{CE}) Y_{ex, PE} \quad (4)$$

$$Y_{dif} = Y_{ex} - Y_{cal} \quad (5)$$

式中, X_{CE} 代表 CE 所占原料的比例; $Y_{ex, CE}$ 代表 CE 实验的产率; $Y_{ex, PE}$ 代表 HDPE 实验的产率; Y_{cal} 代表共热解计算值; Y_{ex} 代表共热解实验值; Y_{dif} 代表共热解实验值与计算值的差值。

2 结果与讨论

2.1 热重与三态产率分析

热重分析显示了样品的质量变化与温度之间的关系, 对分析热分解的过程和反应机理具有重要作用。图 2 显示了分离样品(CE 和 HDPE)以及不同比例混合物的 TG 曲线与 DTG 曲线。

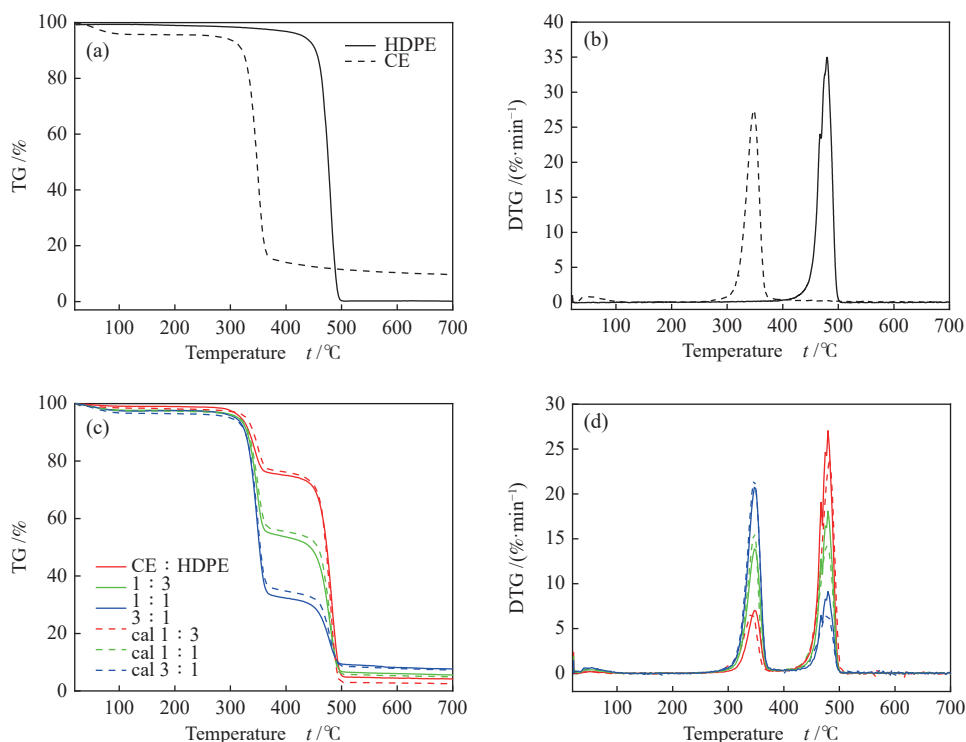


图 2 CE/HDPE 不同混合比例的 TG 和 DTG 曲线

Figure 2 TG and DTG curves of CE and HDPE with different blending ratios

CE 与 HDPE 的 TG 曲线如图 2(a)所示,与 HDPE 相比,CE 的热稳定性较差,其热降解发生在 300–380 °C,此时主要发生分子内脱水反应,解聚成左旋葡聚糖后进一步分解为其他挥发性物质。而 HDPE 的热降解发生在 420–500 °C,此时主要发生自由基随机断裂反应,并且 HDPE 完全热解,无残渣剩余。由图 2(c)可以看出,CE 与 HDPE 不同比例的热重曲线,热降解发生在 300–500 °C。其热解主要分为三个阶段,分别为脱水阶段、快速热降解阶段和剩余物缓慢热解阶段。在快速热降解阶段,实验值低于计算值,说明此时 CE 与 HDPE 发生了一些反应,加快了反应速率;在剩余物缓慢热解阶段,实验值与计算值基本吻合,说明共热解存在协同作用,但对焦炭的产率影响不大。

如图 2(b)和(d)所示,CE 的失重峰在 350 °C,HDPE 的失重峰在 470 °C,而 CE 与 HDPE 的不同混合比例的 DTG 曲线有两个失重峰,分别位于 350 与 470 °C,与 CE 和 HDPE 单独热解的失重峰重合,说明前者是 CE 热解导致,后者是 HDPE 热解导致。但在图 2(c)和(d)中可以发现,在 CE 与 HDPE 不同混合比例实验值的失重速率略大于计算值的失重速率,说明共热解或许存在协同作用,能在一定程度上促进热解并提高热解反应速率。

图 3 为 CE 与 HDPE 不同混合比例下慢速共热解与快速共热解产物产率的实验结果。对于 CE 单独热解,慢速热解的焦炭产率为 17.8%、液态产率为 64.5%、气态产率为 17.7%,与慢速热解相比,快速热解的焦炭产率大幅度减少,降低到 9.8%,液态产率降到 61.5%,但气态产率大幅度增加,达到了 28.7%。这可能是快速热解时,升温速率快导致反应速率加快,促进挥发分发生相互反应,产生更多的裂解不可凝气体^[21]。而 HDPE 单独热解时,慢速热解的液态产率和气态产率分别为 92.6% 和 7.4%;相比之下,快速热解产生的液态产率降低到 70.8%,气态产率升高到 29.2%。

在共热解的过程中,随着 HDPE 的加入,慢速热解与快速热解的焦炭的产率都有所降低,但液态产率与气态产率的变化趋势不同。慢速共热解时,在 CE 与 HDPE 的比例为 1:3 时,液态产率的实验值低于计算值,呈现负协同作用,随着 HDPE 比例的不断增加,液态产率实验值大于计算值,呈现正协同作用;快速热解实验值的液态产率呈现先下降后升高的趋势,但均低于计算值,并且

CE 与 HDPE 为 1:3 时负协同作用达到最强。主要原因可能是快速热解主要在脱挥发分过程时二次反应剧烈,促进碳氧键断裂重排和气化,提高气体产率^[22–24],同时产生的氢气与氢自由基阻碍焦炭的生成^[25];而慢速热解由于 CE 热分解的温度低于 HDPE,先形成焦炭,然后 HDPE 产生的挥发分与焦炭发生反应,促进焦炭中碳氧键解聚并转化为芳烃和烯烃,从而导致液态产物增加^[26]。

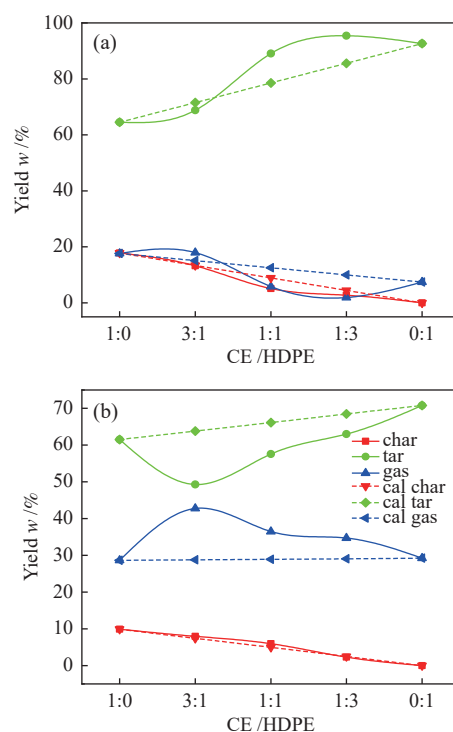


图3 CE/HDPE 不同混合比例条件下产物产率分布
Figure 3 Products yield distribution of CE and HDPE with different blending ratios

(a): slow pyrolysis; (b): fast pyrolysis

2.2 气态产物分析

CE 与 HDPE 不同混合比例热解的主要气体产物有 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 C_2H_4 。热解产物的无机气体成分如图 4(a)和(b)所示,慢速热解和快速热解时,由于 CE 含量的降低,样品的含氧量不断下降,导致 CO 与 CO_2 的含量都随着 HDPE 的比例增加而下降,慢速热解所产生 CO 和 CO_2 的体积分数分别从 27.73% 和 37.95% 降至 0;而快速热解过程中, CO 和 CO_2 的体积分数分别由 56.32% 和 15.89% 降至 0。但在同比例下,慢速热解产生的 CO_2 高于 CO 的含量,而快速热解产生的 CO_2 低于 CO 的含量。说明慢速热解脱羧反应比脱羧反应更加强烈,而快速热解相反。这可能是因为在慢速热解时,CE 热解温度低,先进行裂解产生许

多初级热解产物且被载气带出,此时 CE 剩余物中氧元素主要以羰基的形式存在,在此基础上 HDPE 热解产物与 CE 热解产物进行二次反应,HDPE 热解提供 H 自由基促进 CE 剩余物发生脱羰反应,导致 CO_2 含量高于 $\text{CO}^{[27]}$;快速热解时,热解速率快会导致二次反应强烈,在 H 自由基的作用下,抑制碳的生成并促进 CE 衍生物不断进行解聚、脱水、脱羧、脱羰并产生游离的 OH 自由基,而 OH 自由

基可以促进 HDPE 长链断链,产生更多的烃类与气体^[28]。因此,由图 4 可知,慢速热解产生的 H_2 体积分数随着 HDPE 的比例增加而增加,而快速热解产生的 H_2 有着相反的变化趋势。然而快速热解产生的 H_2 体积分数为 2.6%–5.58%,慢速热解的 H_2 体积分数为 0.26%–1.12%,快速热解产生的 H_2 明显高于慢速热解。

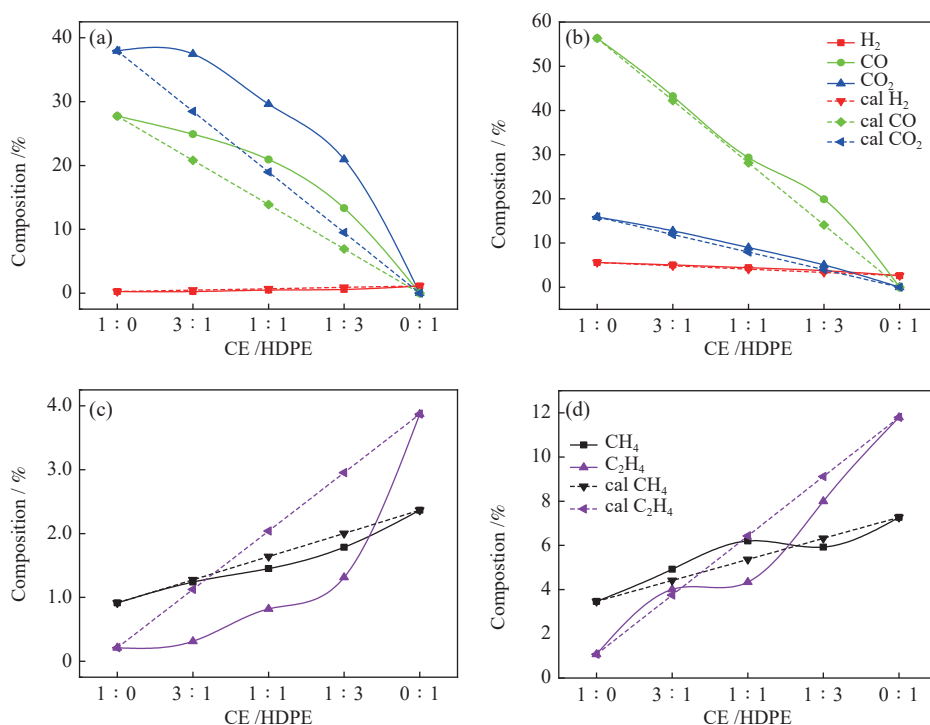


图 4 CE/HDPE 不同混合比例条件下气态产物的变化

Figure 4 Changes of gas products of CE and HDPE with different blending ratios

(a): inorganic gases of slow pyrolysis; (b): inorganic gases of fast pyrolysis;
(c): organic gases of slow pyrolysis; (d): organic gases of fast pyrolysis

气体产物的有机成分以 CH_4 与 C_2H_4 为例,其随 CE 与 HDPE 的变化趋势如图 4(c) 和 (d) 所示。慢速热解和快速热解产生的有机气体具有相同的变化趋势, CH_4 与 C_2H_4 的含量都随着 HDPE 比例的增加。不同的是,在 CE 与 HDPE 比为 1:3 时,慢速共热解相互作用最强烈;而在 3:1 时快速热解相互作用最强烈。慢速热解时, CH_4 与 C_2H_4 的实验值小于计算值,表现为抑制效果,在 CE 与 HDPE 比为 1:3 时差异达到最大;快速热解时,在 CE 与 HDPE 比例较低时由于剧烈二次反应产生大量气体而呈现促进作用, CH_4 与 C_2H_4 的实验值大于计算值,但随着 HDPE 比例的增加, CH_4 与 C_2H_4 的实验值小于计算值,此时呈现抑制效果。这种现象的主要原因是共热解促进 CO 和 CO_2 含量的大幅

度增加以及高含量 CO_2 对烃类气体的重整转化作用抑制有机气体的产生。

2.3 液态产物分析

根据热解产物种类不同,将液态产物分为左旋葡聚糖、含氧小分子化合物、长链烯烃、长链烷烃、长链醇与其他。CE 与 HDPE 不同混合比例热解的主要液态产物如图 5 所示。CE 单独热解的产物主要为左旋葡聚糖和含氧小分子化合物(包括呋喃类、酮类、吡喃类、醇类、脂类、醛类等),HDPE 单独热解的主要产物为长链烷烃和长链烯烃。随着 HDPE 比例的增加,CE 的主要产物的含量不断降低,而 HDPE 主要产物的浓度不断增加。特别地在 CE 与 HDPE 共热解时,液态产物中也出现了长链醇^[29],并且占液态产物的 31.39%–42.65%。

从图 5 还可以发现, CE 主要产物和长链烯烃的减少量约等于长链醇的增加量。

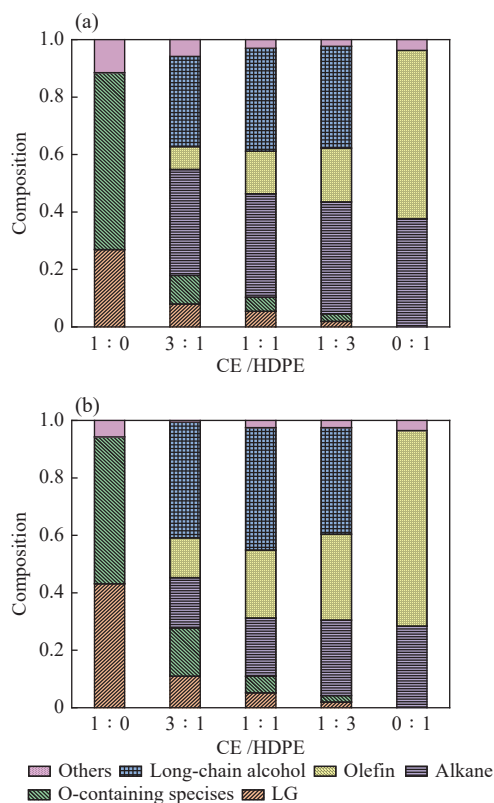


图 5 CE/HDPE 不同混合比例的液态产物分布
Figure 5 Liquid products distribution of CE and HDPE with different blending ratios

(a): slow pyrolysis; (b): fast pyrolysis

主要的液态产物随 CE 与 HDPE 比例变化如图 6 所示。慢速热解与快速热解液态产物的变化趋势基本相同, 共热解显示着对左旋葡聚糖、含氧小分子化合物和长链烯烃的抑制作用以及对长链烷烃的促进作用。慢速热解时, 左旋葡聚糖与含氧小分子化合物的含量分别从 26.95% 和 61.58% 降到 0, 长链烷烃与长链烯烃的含量分别从 0 提高到 37.59% 和 58.65%; 快速热解时, 左旋葡聚糖与含氧小分子化合物的含量分别从 43.17% 和 51.11% 降到 0, 长链烷烃与长链烯烃的含量分别从 0 提高到 28.4% 和 68.11%。还可以发现, 与慢速热解相比, 快速热解产生的左旋葡聚糖和长链烯烃占有更高的相对含量, 而产生更低含氧小分子化合物和长链烷烃的相对含量。这种现象可能是因为随着 HDPE 比例的增加, CE 的主要产物降低, HDPE 的主要产物增加; 与此同时, 共热解发生相互作用, HDPE 会产生游离的 H 自由基, 促进左旋葡聚糖的进一步分解产生更多的 OH 自由基,

并反过来促使 HDPE 断链并与长链烯烃并合成成长链醇^[30,31]。快速热解时, CE 与 HDPE 产生的挥发分相互反应, 促进焦炭的深度分解与 HDPE 的断链, 产生更多的气态产物并抑制左旋葡聚糖和长链烯烃的产率。总的来说, 共热解时 CE 与 HDPE 的分解相互补偿, HDPE 产生的 H 自由基促进 CE 中碳氧键的断裂、抑制焦炭的形成, 而从 CE 中脱离的 OH 自由基能促进 HDPE 的破碎, 产生更多的烷烃, 同时 OH 自由基与 HDPE 衍生脂肪族化合物结合生成醇, 最终会抑制含氧化合物(主要是左旋葡聚糖、呋喃、醛、酸等)的生成, 降低热解油的含氧量, 提高烃类产率, 从而提高产品的质量^[32,33]。

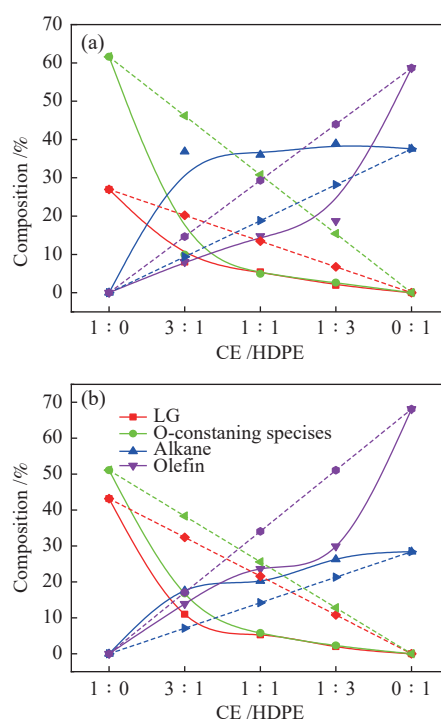


图 6 液态产物随 CE/HDPE 不同混合比例的变化
Figure 6 Changes of liquid products for CE and HDPE with different blending ratios

(a): slow pyrolysis; (b): fast pyrolysis

2.4 相互作用分析

为了进一步加深对 CE 与 HDPE 之间共热解相互作用的理解, 对混合实验样品主要气态产物和液态产物的实验值与计算值的差异进行分析。图 7 显示了不同比例下气态产物的差异; 图 8 显示了不同比例下液态产物的差异。

由图 7 可以看出, 在慢速热解过程中, CE 与 HDPE 共热解对 CO、CO₂ 和 C₂H₄ 的产率影响较大, 而对 H₂ 和 CH₄ 的影响较小。整体来看, 对 CO 和 CO₂ 的产生成为促进作用, 对 C₂H₄ 的生成

为抑制作用,且随着 HDPE 比例的增加,裂解产生的 H 自由基越多,共热解作用的效果更加强烈,当 CE 与 HDPE 比为 1:3 时,作用效果达到最大;而快速热解过程中,在 CE 与 HDPE 为 3:1 时,如图 3(b)所示,此时相互作用最强,气体产率处于峰值,对所有气体的生成都是促进作用,随着 HDPE 比例的增加,相互作用减弱,共热解对 CH_4 和 C_2H_4 的生成出现了抑制作用,在 CE 与 HDPE 比为 1:1 时,对 C_2H_4 的抑制效果达到最大,而其他气体在 CE 与 HDPE 比为 1:3 时,作用效果达到最大。

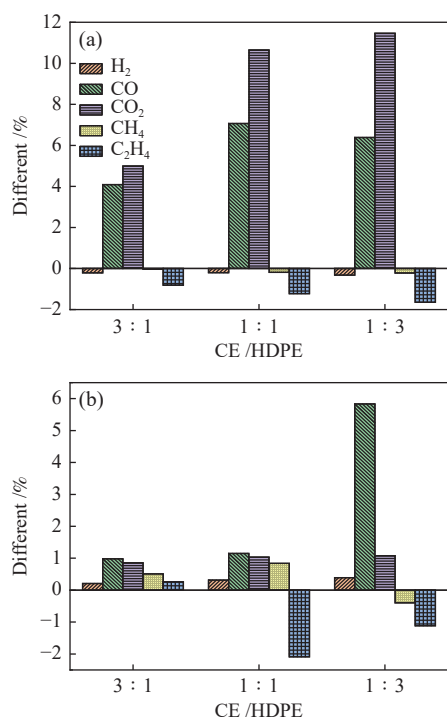


图 7 气态产物差异

Figure 7 Different of gas products
(a): slow pyrolysis; (b): fast pyrolysis

如图 8 所示,慢速热解与快速热解对液态产率有着相同的作用效果,都体现着抑制左旋葡聚糖、含氧小分子化合物和长链烯烃的形成,同时促进长链烷烃和长链醇的形成,说明 HDPE 的存在促进 CE 的裂解与二次反应。随着 HDPE 比例的增加,除长链烯烃与长链醇外,对其他液态产物的作用效果逐渐降低。这种现象的主要原因是 HDPE 热解会产生游离的 H 自由基,抑制酚类化合物聚合并促进 CE 的裂解脱离含氧基团并生成芳烃和烯烃^[27],其中,部分含氧基团分解为 CO 和 CO_2 ,而另一部分来自 CE 的 OH 自由基反过来促进 HDPE 断链及其初级热解产物二次裂解,并与长链烯烃反应生成长链醇,还能抑制焦炭的形成^[26]。随着

HDPE 比例的增加,样品中含氧量逐渐降低,因此,对左旋葡聚糖、含氧小分子化合物与长链烷烃的作用减弱。

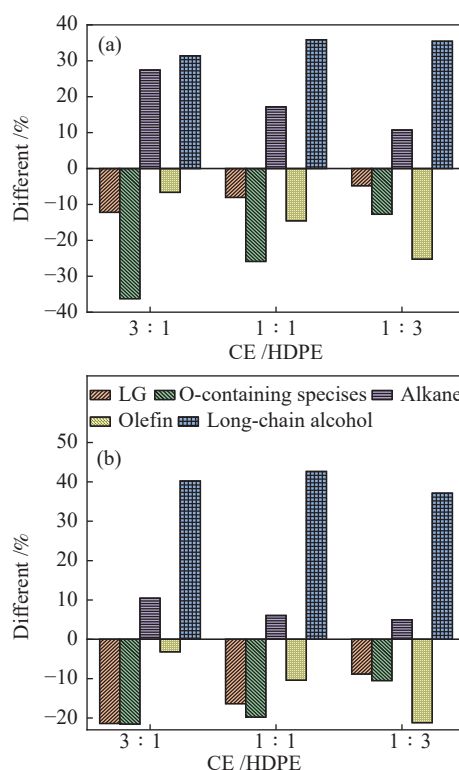


图 8 液态产物差异

Figure 8 Different of liquid products
(a): slow pyrolysis; (b): fast pyrolysis

3 结 论

本实验采用固定床对 CE 与 HDPE 不同比例进行了慢速热解与快速热解实验,通过对热重结果和热解三态产物产量的变化,研究 CE 与 HDPE 共热解发生的相互作用,

CE 与 HDPE 的共热解对三态产物产率有明显的影响,且慢速热解和快速热解对三态产物产率的影响并不相同。慢速热解时,由于 CE 的热分解温度低,因此先热降解,随着温度的升高,HDPE 开始热解,产生的挥发分与 CE 热解剩余物相互作用,促进焦炭中碳氧键解聚并转化为芳烃和烯烃,使得焦油产率增加 9.8%;快速热解时,反应剧烈发生,在 H 自由基的作用下,抑制碳的生成并促进 CE 衍生物不断进行解聚、脱水、脱羧、脱羰并产生游离的 OH 自由基,而 OH 自由基可以促进 HDPE 长链断链,导致生物油产率下降 14.5%,气态产率提高 14.1%。

慢速共热解的相互作用和快速共热解的相互

作用对气态产物的影响巨大。其中,对CO和CO₂的影响显著,慢速热解时产生的CO高于CO₂,而快速热解时产生的CO低于CO₂。这主要是因为慢速热解CE先热解导致大部分羧基基团已被去除,剩余物中主要发生脱羧反应,而快速热解反应剧烈,产生大量气体产物,且脱羧反应更为强烈。

慢速热解和快速热解发生的相互作用对液态产物作用效果相同。慢速共热解左旋葡聚糖和含氧小分子化合物的产率分别降低了4.8%–12.2%

和12.8%–36.2%;快速共热解左旋葡聚糖和含氧小分子化合物的产率分别降低了8.8%–21.4%和10.5%–21.6%。这主要是因为共热解对液态产物的作用主要体现在H自由基与含氧基团的作用,无论快速热解还是慢速热解都会促使HDPE产生游离H自由基来攻击CE的碳氧键,促进CE及其衍生物的分解,而分解后产生的羟基自由基能促进HDPE断链并与HDPE产生的长链烯烃反应生成链醇。

参考文献

- [1] YANG J X, RIZKIANA J, WIDAYATNO W B, KARNJANAKOM S, KAEWPANHA M, HAO X G, ABUDULA A, GUAN G Q. Fast co-pyrolysis of low density polyethylene and biomass residue for oil production[J]. *Energy Conv Manag*, 2016, **120**: 422–429.
- [2] HASSAN H, LIM J K, HAMEED B H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil[J]. *Bioresour Technol*, 2016, **221**: 645–655.
- [3] HOORNWEG D, BHADA-TATA P, KENNEDY C. Waste production must peak this century[J]. *Nature*, 2013, **502**(7473): 615–617.
- [4] YUAN H R, FAN H G, SHAN R, HE M Y, GU J, CHEN Y. Study of synergistic effects during co-pyrolysis of cellulose and high-density polyethylene at various ratios[J]. *Energy Conv Manag*, 2018, **157**: 517–526.
- [5] ONAL E, UZUN B B, PUTUN A E. An experimental study on bio-oil production from co-pyrolysis with potato skin and high-density polyethylene (HDPE)[J]. *Fuel Process Technol*, 2012, **104**: 365–370.
- [6] WANG Z W, BURRA K G, LEI T Z, GUPTA A K. Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2021, **84**: 51.
- [7] XUE Y, ZHOU S, BROWN R C, KELKAR A, BAI X L. Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor[J]. *Fuel*, 2015, **156**: 40–46.
- [8] OZSIN G, PUTUN A E. A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride: Synergistic effects and product characteristics[J]. *J Clean Prod*, 2018, **205**: 1127–1138.
- [9] DHYANI, VAIBHAV, BHASKAR, THALLADA. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *Renewable Energy*, 2018.
- [10] OENAL E, UZUN B B, PUETUEN A E. Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene[J]. *Energy Conv Manag*, 2014, **78**: 704–710.
- [11] FAN L L, CHEN P, ZHANG Y N, LIU S Y, LIU Y H, WANG Y P, DAI L L, RUAN R. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of lignin and low-density polyethylene with HZSM-5 and MgO for improved bio-oil yield and quality[J]. *Bioresour Technol*, 2017, **225**: 199–205.
- [12] UZOEJINWA B B, HE X H, WANG S, ABOMOHA A, HU Y M, WANG Q. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide[J]. *Energy Conv Manag*, 2018, **163**: 468–492.
- [13] KIM S, TSANG Y F, KWON E E, LIN K Y A, LEE J. Recently developed methods to enhance stability of heterogeneous catalysts for conversion of biomass-derived feedstocks[J]. *Korean J Chem Eng*, 2019, **36**(1): 1–11.
- [14] MISKOLCZI N, BARTHA L, DEAK G, JOVER B. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons[J]. *Polym Degrad Stabil*, 2004, **86**(2): 357–366.
- [15] ZHENG Y W, TAO L, YANG X Q, HUANG Y B, LIU C, ZHENG Z F. Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2018, **133**: 185–197.
- [16] TANG F, JIN Y Q, CHI Y, ZHU Z X, CAI J, LI Z R, LI M J. Effect of steam on the homogeneous conversion of tar contained from the co-pyrolysis of biomass and plastics[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, **11**: 68909–68919.
- [17] XU D J, HUANG G, GUO L, CHEN Y J, DING C, LIU C C. Enhancement of catalytic combustion and thermolysis for treating polyethylene plastic waste[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2022, **5**(1): 113–129.
- [18] SINGH S, PATIL T, TEKADE S P, GAWANDE M B, SAWARKAR A N. Studies on individual pyrolysis and co-pyrolysis of corn cob and polyethylene: Thermal degradation behavior, possible synergism, kinetics, and thermodynamic analysis[J]. *Sci Total Environ*, 2021, **783**: 14.
- [19] GUNASEE S D, DANON B, GORGENS J F, MOHEE R. Co-pyrolysis of LDPE and cellulose: Synergies during devolatilization and condensation[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2017, **126**: 307–314.
- [20] HASSAN H, HAMEED B H, LIM J K. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and waste high-density polyethylene: Synergistic effect and product distributions[J]. *Energy*, 2020, **191**: 11.
- [21] ANSARI K B, HASSAN S Z, BHOI R, AHMAD E. Co-pyrolysis of biomass and plastic wastes: A review on reactants synergy, catalyst impact, process parameter, hydrocarbon fuel potential, COVID-19[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, **9**(6): 14.
- [22] SURIAPPARAO D V, BORUAH B, RAJA D, VINU R. Microwave assisted co-pyrolysis of biomasses with polypropylene and polystyrene for

- high quality bio-oil production[J]. *Fuel Process Technol*, 2018, **175**: 64–75.
- [23] LIU C, DUAN X, CHEN Q, CHAO C, MEGHARAJ M. Investigations on pyrolysis of microalgae *Diplosphaera* sp. MM1 by TG-FTIR and Py-GC/MS: Products and kinetics[J]. *Bioresour Technol*, 2019, **294**: 122126.
- [24] ASMADI M, KAWAMOTO H, SAKA S. Gas- and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood lignins[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2011, **92**(2): 417–425.
- [25] ZHOU L, WANG Y, HUANG Q, CAI J. Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis[J]. *Fuel Process Technol*, 2006, **87**(11): 963–969.
- [26] LU P, HUANG Q X, BOURTSALAS A C, CHI Y, YAN J H. Synergistic effects on char and oil produced by the co-pyrolysis of pine wood, polyethylene and polyvinyl chloride[J]. *Fuel*, 2018, **230**: 359–367.
- [27] LIANG F, WANG R J, XIANG H Z, YANG X M, ZHANG T, HU W H, MI B B, LIU Z J. Investigating pyrolysis characteristics of moso bamboo through TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Bioresour Technol*, 2018, **256**: 53–60.
- [28] BURRA K G, GUPTA A K. Synergistic effects in steam gasification of combined biomass and plastic waste mixtures[J]. *Appl Energy*, 2018, **211**: 230–236.
- [29] WANG Y Z, LI Y J, ZHANG C X, YANG L G, FAN X X, CHU L Z. A study on co-pyrolysis mechanisms of biomass and polyethylene via ReaxFF molecular dynamic simulation and density functional theory[J]. *Process Saf Environ Protect*, 2021, **150**: 22–35.
- [30] YUAN, HAORAN, FAN, HONGGANG, SHAN, RUI, HE, MINGYANG, GU, JING. Study of synergistic effects during co-pyrolysis of cellulose and high-density polyethylene at various ratios[J]. *Energy Conv Management*, 2018, **157**: 517–526.
- [31] TANG Z Y, CHEN W, HU J H, LI S Q, CHEN Y Q, YANG H P, CHEN H P. Co-pyrolysis of microalgae with low-density polyethylene (LDPE) for deoxygenation and denitrification[J]. *Bioresour Technol*, 2020, **311**: 123502.
- [32] MILATO J V, FRANCA R J, CALDERARI M. Co-pyrolysis of oil sludge with polyolefins: Evaluation of different Y zeolites to obtain paraffinic products[J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, **8**: 103805.
- [33] SALVILLA J, OFRASIO B, ROLLON A P, MANEGDEG F G, LUNA M. Synergistic co-pyrolysis of polyolefin plastics with wood and agricultural wastes for biofuel production[J]. *Applied Energy*, 2020, **279**: 115668.