

烘焙生物质-聚乙烯塑料混合物与烟煤共热解特性及其动力学研究

韩彬¹, 刘梦杰^{1,2}, 白进³, 王学涛^{1,2}, 邢利利¹, 李浩杰^{1,2}, 黄宇¹, 李文³

(1. 河南科技大学 车辆与交通工程学院, 河南 洛阳 471003; 2. 龙门实验室, 河南 洛阳 471003;
3. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要: 利用有机固废替代化石燃料的共热解技术, 在降低煤炭消耗和资源高效利用方面具有双重价值。为将传统生物质/塑料-煤二元混合体系拓展至生物质-塑料-煤三元混合体系, 借助 TG-MS 联用仪研究了烘焙生物质(稻壳、玉米秸秆)和聚乙烯塑料(PE)与烟煤(BC)的共热解特性及动力学。结果表明, 烘焙可显著提高生物质的碳含量, 改善其热解特性。在 BC 与固废组成的二元混合物共热解中, 引入烘焙玉米秸秆(HC)或 PE 都能促进 BC 热解, 也可增大可燃气体(H₂、CH₄ 和 CO)释放量, 而添加烘焙稻壳(HR)则抑制了可燃气体生成。对于三元混合物, BC-HC-P(P 代表烘焙后 PE)共热解产生的协同效应远强于 BC-HR-P, 其协同指数最大值为 4.73%, 并且 BC-HC-P 共热解可释放更多 H₂。通过 Coats-Redfern 法发现 BC-HC 和 BC-HC-P 在共热解第二阶段的活化能和平均活化能分别为 91.07 kJ/mol 和 111.23 kJ/mol。

关键词: 烟煤; 热解; 烘焙生物质; 废塑料; 协同效应; 动力学分析

中图分类号: TQ530.2 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(2026)04-107-11

Study on co-pyrolysis characteristics and kinetics of torrefied biomass-polyethylene plastic mixtures and bituminous coal

HAN Bin¹, LIU Mengjie^{1,2}, BAI Jin³, WANG Xuetao^{1,2}, XING Lili¹, LI Haojie^{1,2}, HUANG Yu¹, LI Wen³

(1. School of Vehicle and Traffic Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, Henan, China; 2. Longmen Laboratory, Luoyang 471003, Henan, China; 3. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

Abstract: The co-pyrolysis technology that uses organic solid waste to replace fossil fuels has dual value in reducing coal consumption and promoting efficient utilization of resource. To extend traditional biomass/plastic-coal binary mixed system to biomass-plastic-coal ternary mixed system, the co-pyrolysis characteristics and kinetics of torrefied biomass (rice husks, corn stalks) and polyethylene plastic (PE) with bituminous coal (BC) were studied by TG-MS coupling instrument. The results show that torrefaction can significantly increase the carbon content of biomass and improve the pyrolysis characteristics. In co-pyrolysis of binary mixtures composed of BC and solid wastes, the addition of torrefied corn stalks (HC) or PE can not only promote the pyrolysis of BC but also can increase the release amounts of combustible gases (H₂, CH₄ and CO), while the addition of torrefied rice husks (HR) can inhibit the generation of combustible gases. For the ternary mixtures, the synergistic effect produced by co-pyrolysis of BC-HC-P (P represents torrefied PE) is much stronger than that of BC-HR-P, with the maximum synergistic index of 4.73%, and the co-pyrolysis of BC-HC-P can release more H₂. It is found through the Coats-Redfern method that the activation energy and average activation energy of BC-HC and BC-HC-P in stage two of co-pyrolysis are 91.07 kJ/mol and 111.23 kJ/mol, respectively.

Keywords: bituminous coal; pyrolysis; torrefied biomass; waste plastics; synergistic effect; kinetic analysis

煤、石油与天然气等传统化石能源的快速消耗推动了经济和产业发展, 同时导致了能源危机和环

境污染, 这使人类迫切需要寻求环保可再生能源替代传统化石能源。生物质不仅是我国处理有机固

收稿日期: 2025-04-26; 修回日期: 2025-05-07。

基金项目: 河南省自然科学基金青年项目(242300420548); 河南省科技攻关计划(252102321084, 242102321089, 242102321049)。

第一作者: 韩彬(2000—), 硕士研究生, 研究方向为煤与含碳资源清洁高效利用, E-mail: 19337089997@163.com。

通信作者: 刘梦杰(1992—), 博士, 讲师, 研究方向为煤与含碳资源清洁高效利用, E-mail: liumj2021@haust.edu.cn。

废难题的重点,也是可全方位替代传统化石能源的优质可再生资源之一,生物质能源在能源领域具有广阔的应用前景^[1]。塑料因具有可塑性强、成本低廉等优点而被广泛用于包装和农业领域,然而聚乙烯塑料的过度使用导致了严重的“白色污染”问题。目前,有机固废主要通过填埋和焚烧方式处理,这不仅浪费了资源,还会造成二次污染。此外,生物质和塑料常混合使用(如生产农业地膜),这导致固废回收成本进一步增大。因此,研发将有机固废作为可再生能源替代传统化石能源的技术,不仅有助于减少煤等传统化石能源消耗和CO₂排放,缓解环境污染问题,还可实现资源综合高效利用。

热解作为重要的热化学转化技术,无需对有机固废进行分离和净化,可直接将其转化为气液固燃料,因此表现出良好的应用前景。我国烟煤储量占煤炭总储量的75%以上^[2],将有机固废与其进行协同热解,可实现区域固废资源化与煤清洁利用的耦合优化。近年来,研究人员主要采用热重分析(TGA)等方法研究了生物质、塑料与煤混合物的共热解过程及特性。PARADELA等^[3]发现松树残渣热解生成的自由基可促进塑料分解,而塑料的富氢特性可使其作为氢供体参与多种反应。在生物质与塑料共热解过程中,生物质的挥发性成分可与塑料中丰富的碳、氢组分结合产生协同效应,提高热解效率^[4]。李奕飞等^[5]发现 $m(\text{废塑料})/m(\text{煤+废塑料})$ 增大时,混合物在共热解时的质量损失增大,反应活化能先增大后减小,并且共热解过程中存在协同作用。生物质中氮、硫含量低,挥发分含量高,因此用生物质替代部分煤可有效降低CO₂、SO₂和氮氧化物的排放,并改善煤的着火性能^[6]。阎维平等^[7]选取多种生物质与烟煤进行了共热解实验。结果表明,烟煤挥发分析出温度与生物质挥发分析出终止温度位于某一微小温度区间(甚至出现重合),并且生物质先发生热解,其热解产生的K和Na等碱金属可以促进烟煤热解,生物质与烟煤共热解过程中存在明显的协同作用。

然而,生物质具有水含量高、能量密度低等低品质特点,与煤性质差异显著,这极大地制约了生物质的利用。烘焙预处理技术能改善生物质结构和化学组成等特性^[8]。如王燕杰等^[9]发现烘焙木屑在热解中具有更高的初始热解温度和更多的热解剩余物,其热解特性与褐煤类似。生物质-塑料、生物质-煤和塑料-煤等不同二元混合物的共热解研究结果揭示了协同效应在提高热解产物产率

和能源回收效率方面的巨大潜力。相较于二元混合物,由生物质、塑料及煤3种物质构成的三元混合物或可进一步实现物质特性互补,进而在热化学转化过程中产生更显著的协同增效作用。LIAO等^[11]发现 $w(\text{生物质+塑料})$ 增大时,煤-生物质-塑料三元混合物在共燃烧过程中表现出更低的着火温度和燃尽温度,并且燃烧稳定性指数更高; $w(\text{煤})$ 减小时,煤-生物质-塑料三元混合物中烃挥发分含量显著升高。由此可见,生物质-塑料-煤组成的三元混合物在氧化反应中存在协同增效机制,但目前关于该三元混合物的热转化研究主要集中在共燃烧方面,而在共热解方面较少。此外,实际情况中由生物质、塑料构成的二元混合物的分离成本较高,未预处理的原料与煤难以在现有热转化系统中稳定高效利用,但经烘焙的生物质-塑料-煤三元混合物的共热解化学转化研究较少,烘焙预处理、原料种类与混合比例等因素对三元混合物在共热解过程中热失重特性及气体产物性质的影响尚不清楚。因此,深入研究经烘焙预处理的生物质-塑料-煤三元混合物的共热解过程,不仅可为混合热解技术与合成气生产优化提供参考,还可为传统化石燃料替代和固废合理利用提供新思路。热重-质谱联用(TG-MS)技术广泛应用于燃料热解研究,该技术能同时监测样品质量变化和气体释放情况,提供比较全面、准确的热解信息,揭示共热解中不同组分的转化规律。

动力学分析作为热解过程的定量研究方法,对揭示混合物热解行为的动态变化规律具有重要意义^[12]。通过选择合适的动力学模型,可定量描述热解反应速率和机理,进而为工程设计和生产操作提供参考。因此,结合TG-MS技术进行动力学分析,有助于深入了解烘焙生物质、塑料与煤的共热解过程,从而为推动资源综合利用和环境友好型能源开发提供借鉴。

本文采用烘焙预处理方法耦合TG-MS技术对生物质、塑料与煤组成的混合物的共热解过程进行研究,探讨其热解特性、影响因素及动力学行为,期为固废资源综合利用和清洁能源开发提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

本研究选择延安市禾草沟烟煤(BC)作为煤样品,洛阳市常见稻壳(RH)和玉米秸秆(CS)作为生物质样品,上海麦克林商行提供的低密度聚乙烯(PE)作为塑料样品。实验开始前,所有样品均在

105 °C干燥箱中静置24 h以去除水分,然后将其保存在干燥的密封容器中。为适应实验室烘焙系统,使用实验室自制破碎机将BC、RH、CS和PE处理至74 μm以下。

采用5EMAG 6600BII型工业分析仪(济南华煤矿设备有限公司)参照GB/T 30732—2014相关要求对样品进行工业分析;采用Vario M-CUBE型元

素分析仪(广州傲湾仪器设备有限公司)参照GB/T 30733—2014相关要求对样品进行元素分析,工业分析和元素分析结果见表1。采用S8 TIGER Series 2型X射线荧光光谱仪(德国布鲁克公司)按照GB/T 212—2008和ASTM D4326相关要求测定BC的灰分组成;按照GB/T 36057—2018相关要求测定RH与CS的灰分组成,结果见表2。

表1 样品的工业分析与元素分析结果

Table 1 Proximate and ultimate analysis results of samples

样品	工业分析 / %				元素分析 / %				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{t,ad}
BC	1.61	8.27	36.38	53.74	75.26	5.06	7.50	1.72	0.52
RH	3.97	16.45	69.18	10.40	40.56	4.13	34.46	0.32	0.11
CS	2.53	5.86	81.44	10.17	45.38	5.01	40.62	0.39	0.21
PE	0.08	0.13	99.43	0.36	82.86	16.93	0	0	<0.01

注: M_{ad}、A_{ad}、V_{ad}、FC_{ad}、C_{ad}、H_{ad}、O_{ad}、N_{ad}和S_{t,ad}分别代表空气干燥基水分、灰分、挥发分、固定碳、碳、氢、氧、氮和硫的含量(质量分数,下同);氧含量采用差减法计算。

表2 样品的灰分组成

Table 2 Ash compositions of samples

样品	含量 / %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	其他
BC	54.47	21.08	5.33	6.33	1.99	2.03	0.82	1.41	0.89	5.65
RH	91.62	0.23	0.76	0.94	0.51	0.32	2.54	0.76	0.88	1.44
CS	31.94	1.78	0.41	7.62	12.36	0.49	35.08	3.19	2.27	4.86

注:其他组分含量采用差减法计算。

1.2 烘焙预处理

烘焙实验前,在反应装置内通入流速为150 mL/min的Ar气排净空气确保形成惰性气体氛围。将样品置于石英管反应器中,以10 °C/min的升温速率加热至105 °C后保持10 min,再继续升温至300 °C保持30 min,在Ar气氛下自然冷却至室温。本研究基于平衡生物质脱氧与碳保留的需求,并避免PE过度分解,选择300 °C为烘焙温度。烘焙预处理所得样品均被研磨至尺寸为74 μm以下,烘焙后稻壳、玉米秸秆和塑料依次记为HR、HC和HP。

1.3 热解实验

在热解实验前,分别制备了二元、三元混合物。将HR、HC和HP分别按照质量分数比50%:50%与BC进行均匀混合,所得二元混合物分别记为BC-HR、BC-HC和BC-HP。将HR、HC分别与HP按照质量分数比50%:50%进行预混,然后将预混物与烟煤分别按照质量分数比20%:80%、40%:60%和60%:40%进行二次混合,所得三元混合物分别记为80BC20HR-P、60BC40HR-P、40BC60HR-P、80BC20HC-P、60BC40HC-P和40BC60HC-P。

采用Setsys Evolution型热重分析仪(法国塞塔拉姆公司)与Omnistar型质谱仪(上海伯东设备有限公司)组建TG-MS联用仪,研究样品热分解特性和气体释放规律。为了确保TG和MS数据的同步性,两者数据同时开始记录保存。在每次热解实验之前,先向装置内通入Ar气10 min以排净内部空气。每次称取(15 ± 0.2) mg样品置于Al₂O₃坩埚中,在Ar气氛下以10 °C/min的升温速率从30 °C加热到1000 °C,当样品质量不再变化时,将其自然冷却至室温。热解实验期间均持续通入流速为150 mL/min的高纯Ar气作为载气,确保将热解产生的气体转移到MS中。气体转移管温度保持在150 °C,以防止气体冷凝,并对m/z分别为2(H₂)、16(CH₄)、28(CO)和44(CO₂)的正离子质谱峰进行监测。

1.4 协同效应评价

为描述热解过程,可通过式(1)计算样品转化率(α,%)。

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \times 100\% \quad (1)$$

式中,m₀表示样品原始质量,mg;m_t表示t时刻样品质量,mg;m_∞表示热解结束时样品质量,mg。

为量化不同样品共热解时的相互作用程度^[13],可根据式(2)计算共热解计算值(TG_{Cal},%)。

$$TG_{Cal} = \sum(w_i \cdot TG_i) \quad (2)$$

式中,w_i表示混合物中样品i的质量分数,%;TG_i表示样品i的热解质量损失实验值,%。

使用协同指数(ΔW,%)评价混合物各组分之间的相互作用效果(协同效应),ΔW接近于0,表示热

解期间未产生协同作用,混合物样品中各组分保持原热解特性; ΔW 大于0,表明混合物样品中各组分之间存在正协同影响^[13-14]。 ΔW 的计算方法见式(3)~式(5)。

$$\Delta W = W_{\text{Exp}} - W_{\text{Cal}} \quad (3)$$

$$W_{\text{Exp}} = 100\% - \text{TG}_{\text{Exp},T} \quad (4)$$

$$W_{\text{Cal}} = 100\% - \text{TG}_{\text{Cal},T} \quad (5)$$

式中, W_{Exp} 、 W_{Cal} 分别表示共热解样品质量损失的实验值、计算值,%; $\text{TG}_{\text{Exp},T}$ 、 $\text{TG}_{\text{Cal},T}$ 分别表示瞬时温度 T 下共热解样品质量分数的实验值、计算值,%。

1.5 动力学模型

Coats-Redfern (CR)法被广泛用于研究固体燃料的反应动力学,可通过质量损失曲线得到反应活化能、指前因子和反应模型等参数(式(6))^[11]。

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

式中, $g(\alpha)$ 表示与动力学模型相关的积分形式函数(表3)^[15]; A 表示指前因子, min^{-1} ; R 表示标准状态下摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; β 表示升温速率, K/min ; E_a 表示表观活化能, kJ/mol 。

在特定升温速率下, $\ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right]$ 可视为常数,以 $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2}$ 对 $1/T$ 作图获得一条直线,直线的斜率和截距分别为 E_a 和 A ^[16]。选择最高拟合度(R^2)直线的动力学函数作为最可能的动力学模型^[17]。

表3 不同动力学模型与 $g(\alpha)$ 的对应关系

Table 3 Corresponding relationships between different kinetic models and $g(\alpha)$

动力学模型		$g(\alpha)$
扩散模型	D1	α^2
	D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
	D3	$\left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^2$
	D4	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$
反应顺序模型	O1	$-\ln(1-\alpha)$
	O2	$(1-\alpha)^{-1}$
	O3	$(1-\alpha)^{-2}$
相界控制反应模型	R2	$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
	R3	$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$

2 结果与讨论

2.1 不同样品单独热解过程分析

烘焙和未烘焙样品在单独热解过程中的TG和DTG曲线见图1。由图1可知,RH、CS在单独热解

过程中都存在两个明显的失重峰,这两个峰分别属于半纤维素和纤维素的分解。由于晶体结构的差异^[18],半纤维素链解聚所需能量低于纤维素链,半纤维素首先发生降解。生物质样品的DTG最大峰值出现在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。PE因化学结构、组成都比较简单,其在 $430\sim 490 \text{ }^\circ\text{C}$ 内呈现单一阶段分解,未出现其他失重峰。BC的DTG曲线分别在 $100\sim 135 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $380\sim 490 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现失重峰,第一个失重峰归因于BC中自由水与结合水的脱除,第二个失重峰则与BC热解过程中主要热解挥发物的释放相关。此外,HR、HC、HP和BC的主要热解区间存在重叠,这为混合样品在共热解中产生协同作用提供了可能。

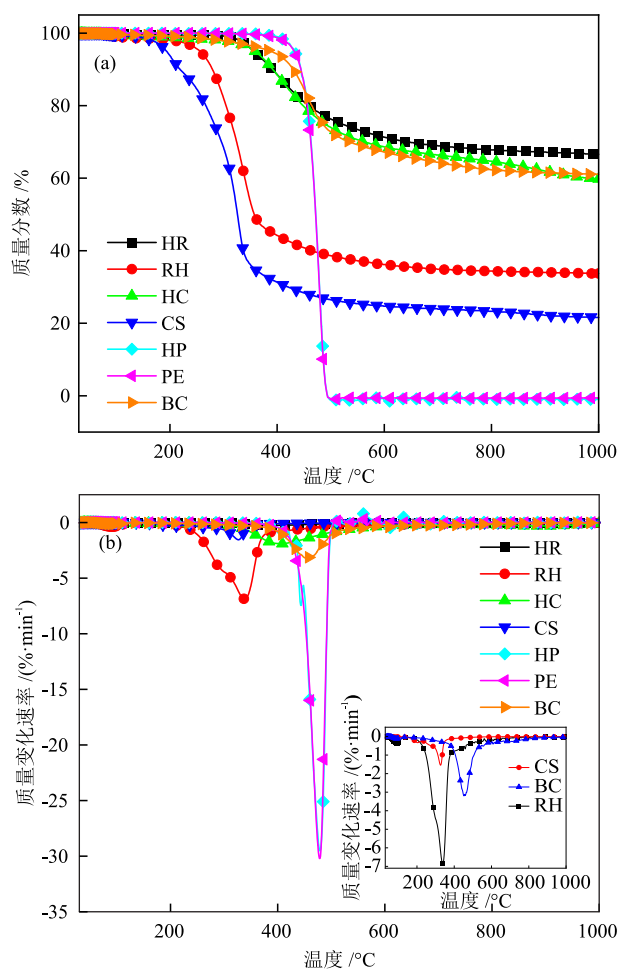


图1 烘焙和未烘焙样品在单独热解过程中的TG (a)和DTG (b)曲线

Fig. 1 TG (a) and DTG (b) curves of torrefied and untreated samples during separate pyrolysis processes

烘焙样品的工业分析和元素分析结果见表4。结合图1(a)和表4可知,经烘焙后RH、CS单独热解的残余质量分别从 33.7% 、 22.1% 增大至 66.9% 、 62.3% ,固定碳含量分别从 10.40% 、 10.17% 增大至

37.71%、44.34%，这表明烘焙可使生物质中碳含量升高，进而提高能量密度。该结果与DENG等^[19]的研究结果一致，作者发现在300℃下烘焙30min，稻草和油菜秸秆的固定碳含量较烘焙前升高了15%~17%。HR、HC在单独热解过程中无明显的第一失重峰，可能是烘焙时生物质的半纤维素已反应完全。此外，烘焙能降低生物质样品的DTG峰值强度，使其热解曲线形态与BC更接近。尽管烘焙后生物质样品的热解特性与BC仍存在差异，但烘焙

处理有望改善生物质样品在共热解中的热解性能，进而有利于优化共热解行为。然而，PE与HP的TG、DTG曲线重叠率较高，表明烘焙对PE的热解特性影响较小。这是由于PE主要由长链饱和烷烃单元(—CH₂—CH₂—)构成，其C—C键的键能较高，需要在较高的热裂解温度(400~600℃)下才能有效断裂。因此，在300℃下烘焙处理PE对其热解特性的影响较小。此外，惰性气氛排除了PE的氧化降解路径，限制了催化位点的引入，从而影响了PE裂解过程。

表4 烘焙样品的工业分析和元素分析结果

Table 4 Proximate and ultimate analysis results of torrefied samples

样品	工业分析 /%				元素分析 /%				
	M _d	A _d	V _d	FC _d	C _d	H _d	O _d	N _d	S _{t,d}
HR	0	30.12	32.17	37.71	49.68	2.35	17.52	0.24	0.09
HC	0	17.54	38.12	44.34	53.14	3.75	24.15	0.31	0.14
HP	0	0.19	97.74	2.07	84.58	15.23	0	0	0

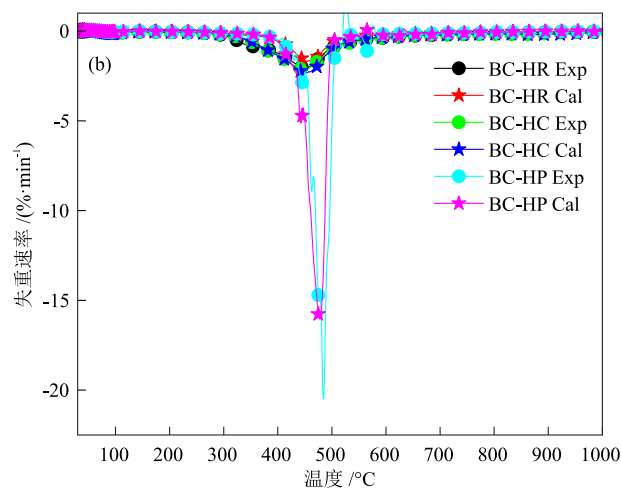
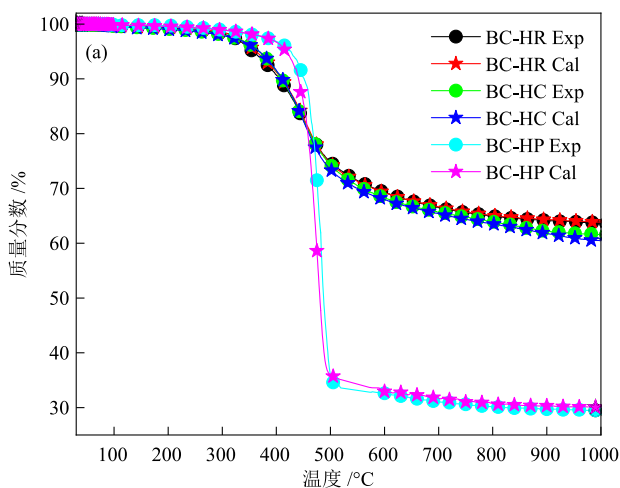
注:d代表干燥基。

2.2 二元混合物共热解过程分析

2.2.1 共热解热失重特性

二元混合物在共热解过程中的TG和DTG曲线见图2。由图2可知，与BC-HR相比，BC-HC与BC-HP的TG实验值高于计算值，表明BC-HC与BC-HP在共热解中产生了协同作用，加入HC、HP均有利于提高BC的热解反应性能。BC-HR的TG实验值与理论值曲线高度重合，未表现出协同效

应，可能与RH中主要组分及碱金属含量有关。生物质中存在碱金属对提高混合物的热解反应性能有重要作用^[20]。生物质释放的K首先会侵蚀炭表面并使其形成沟槽。随后，K渗透扩散到炭内部结构中，使芳环骨架解聚，形成更多含K的活性结构，这些活性结构可加速C—C键和C=C键断裂，释放出更多挥发性气体和碱金属，进而引发链式反应^[21]。



Exp和Cal分别代表实验值和计算值。

图2 二元混合物在共热解过程中的TG (a)和DTG (b)曲线

Fig. 2 TG (a) and DTG (b) curves of binary mixtures during co-pyrolysis processes

结合图2和表2可知，与CS相比，RH中Si含量较高(91.62%)，而可与BC产生协同效应的碱金属K和Na的含量较低，分别为2.54%和0.88%；PE中含有大量的H，可作为外部氢源促进BC热解。因

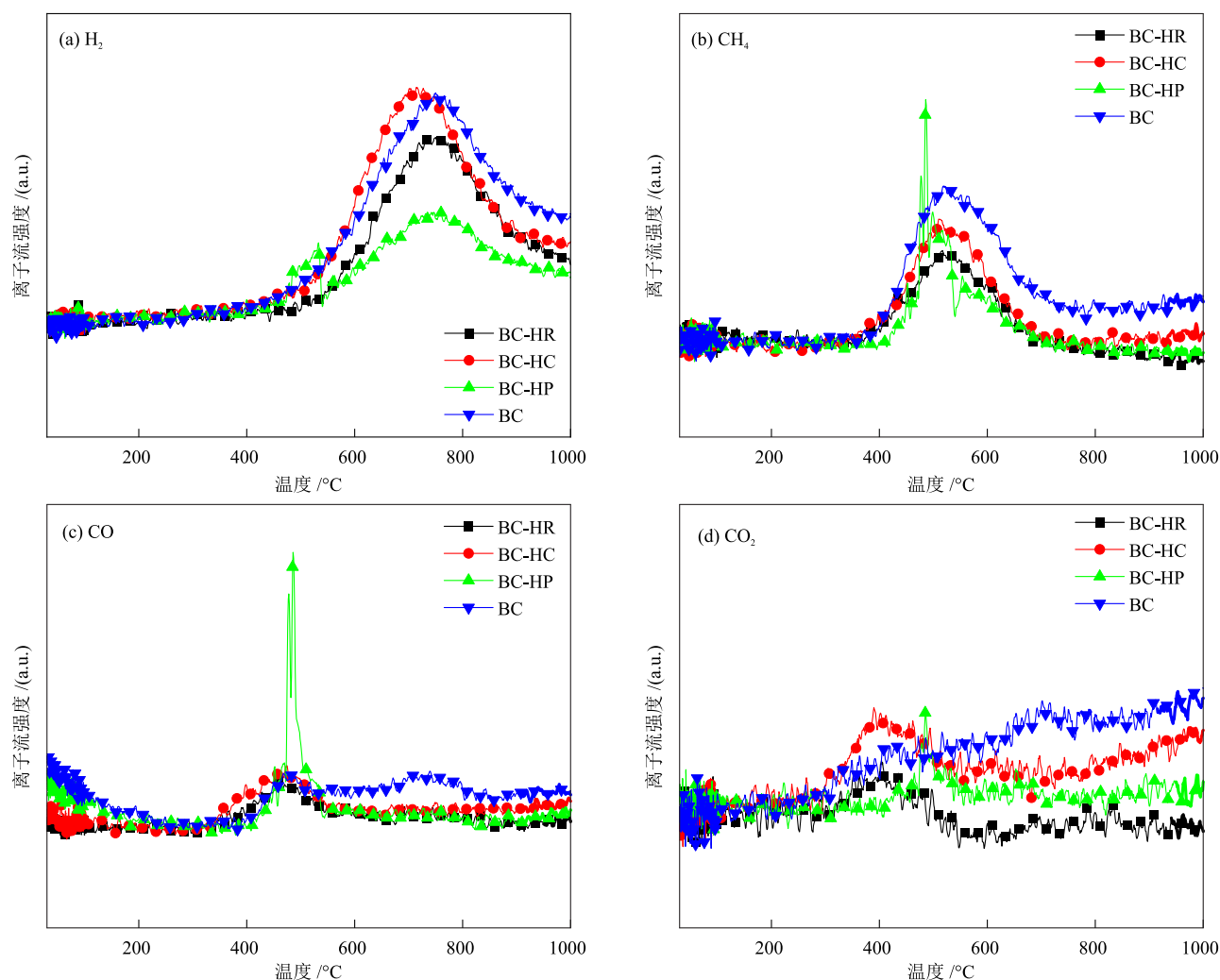
此，BC-HC、BC-HP在共热解过程中表现出较显著的协同效应，但热解效率的提升幅度均低于4%（以计算值为基准），可能是由于CS和PE在热解过程中释放的挥发性物质和反应性自由基对BC热解有促

进作用。在经过烘焙后,生物质中的挥发性成分减少,使热解效率的提升受到了限制。而在BC热解前,CS热解产生的灰分和熔融态的PE可能会堵塞BC中炭的孔隙,从而抑制BC的热解反应。该结果与宋利强等^[22]的研究结果一致。

2.2.2 共热解气体逸出行为

BC单独热解与二元混合物共热解过程中主要气体的释放特性见图3。由图3(a)可知,对于H₂释放过程,BC单独热解时的H₂释放曲线在405~890 °C存在单一峰,最大释放峰出现在750 °C;在BC-HR、BC-HC共热解过程中,H₂释放曲线在510~890 °C存在单一峰,且分别在750 °C与715 °C附近出现最大释放峰,

其原因在于温度超过510 °C时,半焦中大分子自由基可发生缩聚反应或挥发分发生了二次热解^[23];BC-HP共热解过程中的H₂释放曲线出现了两个明显的释放峰。第一个释放峰位于450~540 °C,这是由于PE中的富氢自由基发生了缩聚反应;第二个释放峰出现在550~790 °C,主要由于芳香族化合物发生缩聚脱氢反应,释放出H₂。此外,BC-HC共热解过程的H₂释放量高于BC,而BC-HR、BC-HP低于BC,这表明对于BC而言,添加HC有助于促进H₂释放。CS中丰富的纤维素与半纤维素在热解过程中产生了大量含氧自由基,这些活性基团可通过氢抽取反应促进BC中大分子芳环结构的解聚,进而产生H₂。



通过积分峰面积分析气体释放量。

图3 BC单独热解和二元混合物共热解过程中主要气体的释放特性

Fig. 3 Release characteristics of main gases during separate pyrolysis process of BC and co-pyrolysis of binary mixtures

由图3(b)和图3(c)可知,在BC单独热解过程中,其CH₄释放曲线存在单一峰,而CO释放曲线存在两个峰,其中CH₄释放曲线的单一峰和CO释放

曲线的第一个峰处于相同区间(390~539 °C),CO释放曲线的第二个峰位于540~810 °C。在共热解过程中,BC-HR、BC-HC和BC-HP的CH₄、CO释放

曲线均在400~600 °C内存在单一峰,这是因为CH₄的释放主要源自脂肪族侧链(如—CH₂—、—CH₃和—O—CH₃)及相应桥键的断裂,脂肪族侧链断裂产生的自由基具有较强的反应性且反应区间位于该温度范围内。而CO的释放则与醛基、羰基的松散键合、需要更高温度才能分解的醚基,以及羟基的断裂过程相关^[24]。因此,CO在高温下呈现大量释放趋势。在BC单独热解和二元混合物共热解中的CH₄、CO释放量变化存在相似规律,按释放量由大到小排列均为BC-HP、BC、BC-HC和BC-HR,这说明引入HP可以提高BC在热解过程中的CH₄、CO释放量。

由图3(d)可知,在BC单独热解过程中,随温度升高CO₂释放量逐渐增大。然而,在BC-HR、BC-HC共热解过程中,其在300~550 °C存在释放峰,主要归因于脂肪族化合物和含氧羧基的断裂与再结合反应;对于BC-HP,其CO₂释放峰位于470~560 °C,当温度超过470 °C时,BC-HP中的醚、酮以及较为稳定的含氧杂环化合物开始分解并释放CO₂^[25]。4种

样品的CO₂释放量由大到小依次为BC、BC-HC、BC-HP和BC-HR,这说明引入生物质和PE均可减少BC在热解时的CO₂释放量。

2.3 三元混合物共热解过程分析

2.3.1 共热解热失重特性

不同混合比例三元混合物共热解的TG和DTG曲线见图4。由图4可知,三元混合物共热解主要分为3个阶段,第一阶段位于30~290 °C,热解失重率为2%左右,质量损失主要归因于BC中水分的脱除;第二阶段位于290~500 °C,热解失重率为51%,质量损失主要归因于发生脱羧反应及BC结构中脂肪侧链上弱键断裂,导致大量大分子自由基和挥发分释放;第三阶段位于500 °C以上,热解失重率约10%,质量损失主要归因于热解半焦缩聚及矿物质分解。结合图1(a)、图2(a)和图4(a)可知,与BC单独热解残余质量分数(61%)及二元混合物共热解残余质量分数(60%~63%)相比,三元混合物共热解残余质量分数(42%~54%)显著减小,说明三元混合物共热解效率更高,反应速率更快。

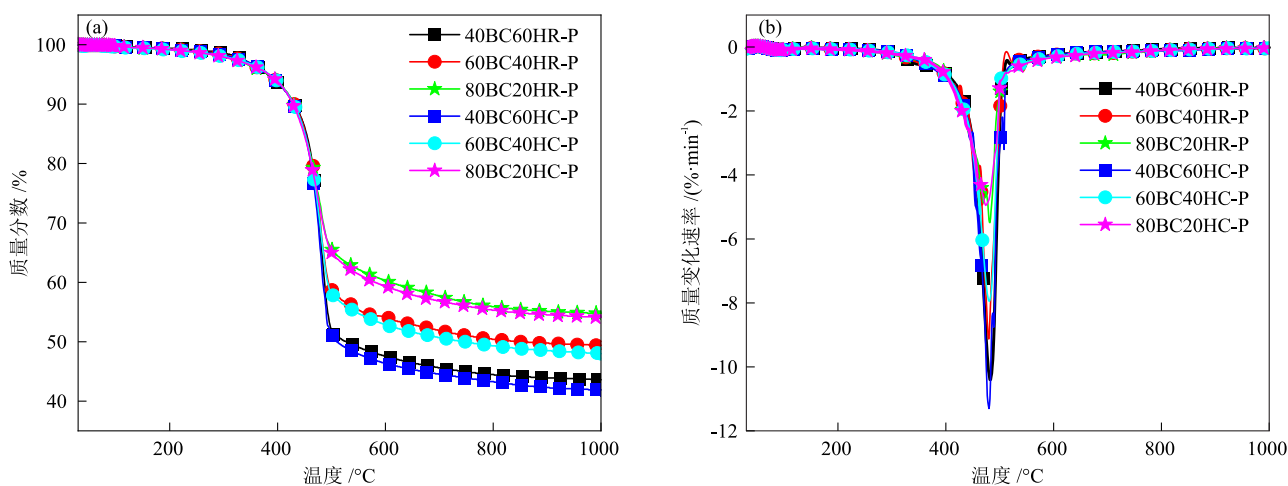


图4 不同混合比例三元混合物共热解的TG (a)和DTG (b)曲线

Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of ternary mixtures co-pyrolysis with different mixing ratios

在不同混合比例下,BC-HR-P、BC-HC-P的TG曲线在第一和第二阶段表现出高度重叠特点,仅在第三阶段有差异,同时两种三元混合物均呈现相似变化,即随生物质-塑料占比从20%增大到60%,三元混合物的残余质量分数显著减小,且热解失重率明显增大,表明增大二元混合物的占比有助于加快三元混合物共热解,提高热解效率。在相同混合比例下,BC-HC-P的热解失重率始终高于BC-HR-P,说明HC-P对BC热解的促进作用大于HR-P。

2.3.2 共热解气体逸出行为

BC单独热解和不同混合比例三元混合物共热

解过程中主要气体的释放曲线见图5。由图5(a)可知,所有样品的H₂释放温度区间大致重合,均位于440~910 °C,在735 °C左右存在最大释放峰,其原因在于H₂生成可分为两个阶段,第一阶段发生在440~600 °C,可能是生物质自由基之间的缩聚作用;第二阶段发生在600~910 °C,该阶段中芳香族结构和氢化芳香族结构的缩聚脱氢反应导致产生了大量H₂^[26]。与其他三元混合物相比,添加40% HC-P所得样品的H₂释放量显著提高,这对提高产品质量和经济价值有利。

由图5(b)可知,所有样品的CH₄释放温度区间

均为380~670 °C,且在520 °C附近出现最大释放峰。 CH_4 的释放过程可分为3个阶段,第一阶段发生在380~450 °C,该阶段中长链芳香族-烷基醚结构断裂,分解生成小分子 CH_4 ;第二阶段发生在500~550 °C,该阶段中 $-\text{CH}_3$ 进一步裂解释放 CH_4 ;第三阶段发生在550~670 °C,该阶段主要由芳香族分子的缩聚反应产生 CH_4 。60BC40HR-P共热解的 CH_4 释放量远高于其他三元混合物,说明在BC中添加40% HR-P促进了 CH_4 的生成。

由图5(c)可知,对于所有样品而言,当温度为200~350 °C时, CO 释放速率较慢, CO 生成量较低;当温度升高到350~650 °C时, CO 释放量达到最高,并在482 °C时出现最快 CO 释放速率,这是由于 CO

的形成主要受到脂肪族-脂肪族醚结构或脂肪族-芳烃醚结构分解的控制,这些化学反应主要存在此温度区间,该发现与文献^[27]报道结果一致。同时,研究发现在570 °C与730 °C出现小的峰值波动,这种现象归因于二芳基醚团的解离和焦炭分解的二次反应。

由图5(d)可知,对于所有样品而言,其 CO_2 释放曲线均较平缓,未出现较大波动。三元混合物共热解的 CO_2 释放量均小于BC单独热解。在低温(200~400 °C)下, CO_2 的生成主要来源于脂肪族、芳香族羧基和羧酸基的转化;而在较高温(大于400 °C)下, CO_2 则主要来自醚结构、醌类化合物及含氧杂环的分解反应^[28]。

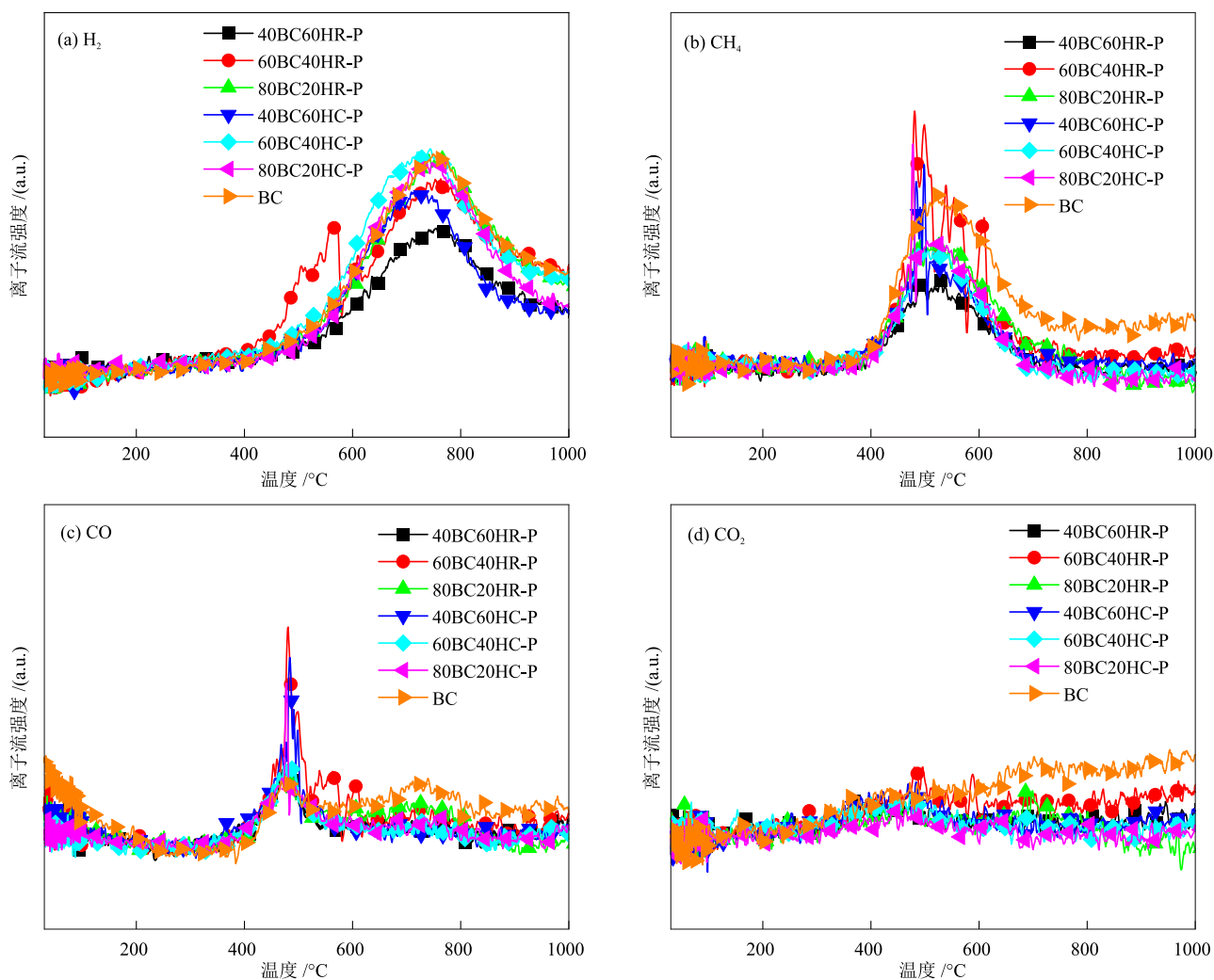


图5 BC单独热解和三元混合物共热解过程中主要气体的释放特性

Fig. 5 Release characteristics of main gases during separate pyrolysis process of BC and co-pyrolysis of ternary mixtures

2.3.3 共热解过程协同效应

不同混合比例三元混合物共热解的协同指数曲线见图6。由图6可知,所有样品在30~190 °C下协同

指数趋近于0,主要原因在于BC处于脱水状态,与生物质-塑料均未发生反应;当温度升高到300~510 °C时,协同指数大于0,协同指数最大值为4.73%,说明

三元混合物之间产生了较强的正协同效应,这与王雪婷等^[13]的研究结果相似(协同指数为4.23%)。

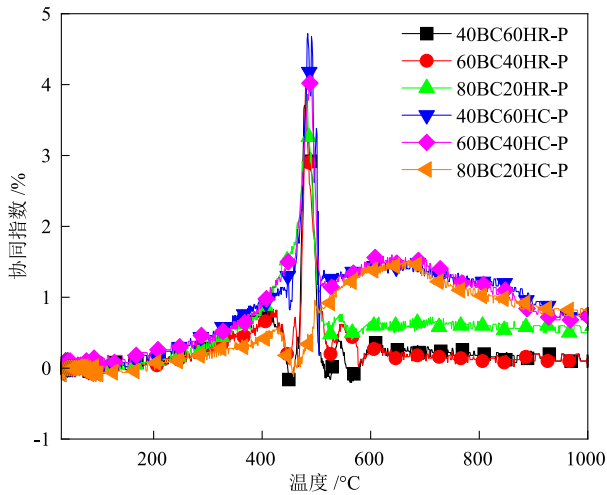


图6 不同混合比例三元混合物共热解的协同指数曲线

Fig. 6 Synergistic index curves of co-pyrolysis of ternary mixtures with different mixing ratios

在300℃左右,生物质优先热解并释放出大量热量,这为后续PE、BC的热解提供了热量。在350℃左右时,PE开始热解,释放出大量H₂、挥发性气体与反应性自由基,进一步促进了BC的热解反应。在温度升高至510℃后,BC-HR-P、BC-HC-P的协同指数曲线表现出显著差异。其中,在510~590℃内,BC-HR-P的协同指数曲线呈锯齿状波动,而BC-HC-P的协同指数曲线则呈现逐渐上升趋势。这是因为BC-HR-P较高的Si含量会导致产生大量熔融态硅酸盐与硅

铝酸盐,并覆盖在BC、PE表面,堵塞孔隙,从而阻碍挥发分的扩散,导致协同效应强度减弱。此外,硅酸盐层的导热系数较小,会导致热量向BC、PE的传递受到阻碍。

2.4 共热解反应动力学分析

采用CR模型计算了不同阶段BC单独热解、二元混合物共热解和三元混合物共热解的动力学参数,结果见表5和表6。由表5和表6可知,BC单独热解时在3个阶段的活化能依次为6.01 kJ/mol、60.66 kJ/mol和39.15 kJ/mol;BC-HR、BC-HC与BC-HP共热解时的第一阶段活化能分别为7.64 kJ/mol、7.05 kJ/mol和7.47 kJ/mol,第二阶段活化能分别为101.68 kJ/mol、91.07 kJ/mol和103.76 kJ/mol,第三阶段活化能分别为16.32 kJ/mol、11.92 kJ/mol和13.35 kJ/mol。此外,为了更好地比较原料种类对三元混合物的影响,计算出BC-HR-P和BC-HC-P在第一阶段到第三阶段的平均活化能分别为7.28 kJ/mol和7.20 kJ/mol、112.19 kJ/mol和111.23 kJ/mol,以及90.20 kJ/mol和84.93 kJ/mol。与BC单独热解不同,随共热解反应进行混合物的活化能均呈现先增大后减小的趋势,主要是由于反应初期样品温度低,且发生了脱水反应,而样品中稳定的碳链结构需要较高的能量才能参与反应。随反应温度升高,样品中的碳链结构反应程度逐渐增大,这使共热解反应更易产生,减小了反应过程的活化能。

表5 不同阶段BC单独热解和二元混合物共热解的最佳拟合模型及动力学参数

Table 5 Optimal fitting models and kinetic parameters of separate pyrolysis of BC and co-pyrolysis of binary mixtures at different stages

样品	第一阶段				第二阶段				第三阶段			
	最佳拟合模型	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	R^2	最佳拟合模型	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	R^2	最佳拟合模型	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	R^2
BC	O3	6.01	13.7	0.996	D1	60.66	5.8	0.942	O2	39.15	6.3	0.939
BC-HR	O3	7.64	14.2	0.997	D1	101.68	0.1	0.998	O3	16.32	15.8	0.995
BC-HC	O3	7.05	14.1	0.999	D1	91.07	0.2	0.986	D3	11.92	13.7	0.941
BC-HP	O3	7.47	14.2	0.998	D1	103.76	0.1	0.858	O3	13.35	15.5	0.971

表6 不同阶段三元混合物共热解的最佳拟合模型及动力学参数

Table 6 Optimal fitting models and kinetic parameters of co-pyrolysis of ternary mixtures at different stages

样品	混合比例	第一阶段				第二阶段				第三阶段			
		最佳拟合模型	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	R^2	最佳拟合模型	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	R^2	最佳拟合模型	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	R^2
BC-HR-P	40%:60%	O3	7.41	14.2	0.998	D1	120.83	4.4	0.955	O3	88.28	3.8	0.977
	60%:40%	O3	7.30	14.2	0.998	D1	111.81	3.2	0.955	O3	88.15	3.1	0.951
	80%:20%	O3	7.13	14.1	0.999	D1	103.94	1.9	0.954	O3	94.18	3.5	0.965
BC-HC-P	40%:60%	O3	7.31	14.1	0.998	D1	119.01	4.2	0.944	O3	86.12	2.9	0.983
	60%:40%	O3	7.22	14.1	0.998	D1	110.81	2.9	0.945	O3	81.01	2.2	0.978
	80%:20%	O3	7.07	14.1	0.999	D1	103.86	1.9	0.953	O3	87.67	2.7	0.973

不同样品在共热解过程中的活化能变化示意图见图7。结合表5、表6和图7可知,BC-HC、BC-HC-P在3个阶段中的活化能均低于同类型其他混合物,进一步验证了HC、HC-P在共热解过程中起到的显著协同效

应。二元和三元混合物的共热解反应机理模型具有一定相似性。在第一阶段均遵循O3化学反应模型($R^2 > 0.996$),第二阶段均遵循D1扩散控制模型($R^2 \geq 0.858$),而第三阶段主要遵循O3化学反应模型($R^2 \geq 0.951$)。

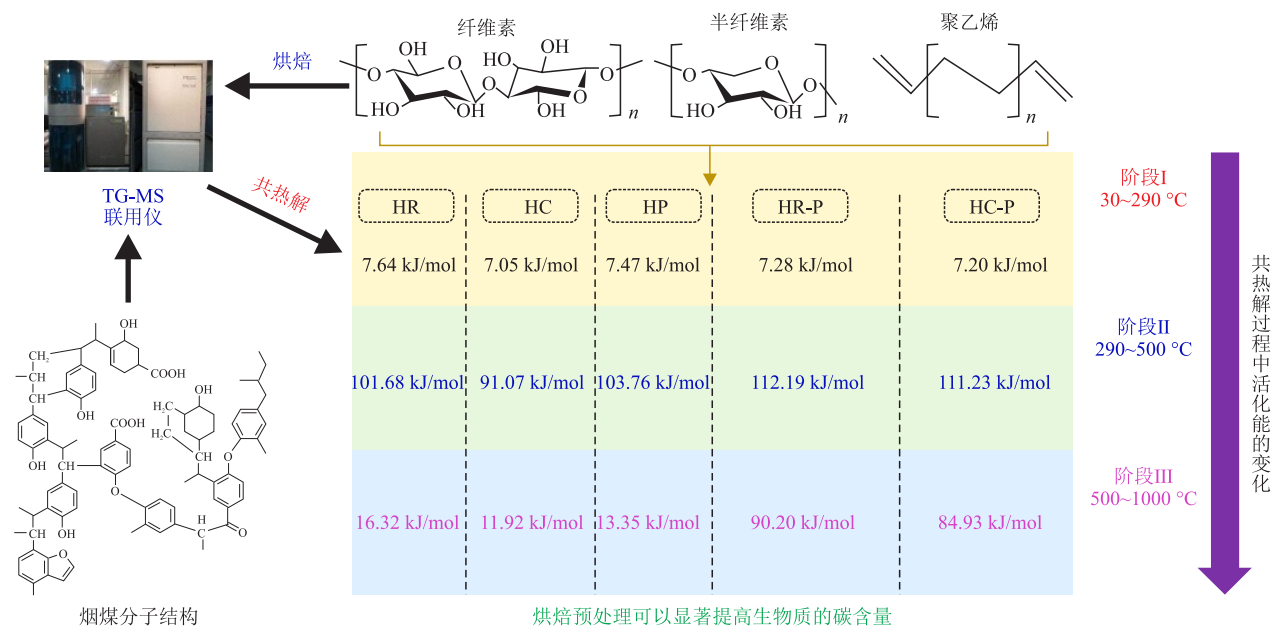


图7 不同样品在共热解过程中的活化能变化示意图

Fig. 7 Schematic diagram of changes of activation energies of different samples during co-pyrolysis

3 结论

本研究采用TG-MS联用仪研究了烘焙生物质、聚乙烯塑料和烟煤在共热解过程中的热失重特性和气体释放规律,并采用CR法对热解动力学进行了分析,得出如下结论。

(1)在二元混合物中,BC-HC、BC-HP在共热解过程中存在显著协同作用, H_2 、 CH_4 及CO释放量较BC升高;在BC中引入HR抑制了 H_2 、 CH_4 及CO释放。

(2)在三元混合物中,增大HR-P、HC-P的占比有助于加快三元混合物的热解过程,提高热解反应性能。BC-HC-P在300~510 °C、510~590 °C内均存在正协同作用,其协同指数最大值为4.73%。引入HC-P比HR-P可产生更多 H_2 。

(3)BC-HC和BC-HC-P在第二阶段的活化能和平均活化能分别为91.07 kJ/mol和111.23 kJ/mol。二元、三元混合物共热解反应机理模型有相似性,两种混合物在第一、第二阶段均分别遵循O3化学反应模型、D1扩散控制模型,在第三阶段均主要遵循O3化学反应模型。

参考文献

- [1] LIU M J, HAN B, BAI J, et al. Insights into the co-combustion characteristics and synergistic effects of biomass and polyethylene plastic under rapid heating conditions [J]. Energy, 2025, 325: 136113.
 - [2] SONG Y W, CHEN Y F, SU S, et al. Effects of inorganic sodium on the combustion characteristics of Zhundong coal with fast-heating rate [J]. Fuel, 2022, 319: 123801.
 - [3] PARADELA F, PINTO F, GULYURTLU I, et al. Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2008, 11(1): 115-122.
 - [4] LIU M J, HAN B, BAI J, et al. Investigation on the synergistic effects and thermokinetic analyses during co-combustion of corn stalk and polyethylene plastic: Effect of heating rate and placement method [J]. Fuel, 2025, 385: 134032.
 - [5] 李奕飞, 钟文琪, 周冠华. 煤与废塑料共热解过程协同效应及产物分布[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2023, 53(4): 733-740.
- LI Y F, ZHONG W Q, ZHOU G H. Synergistic effect and product distribution of co-pyrolysis of coal and waste plastics [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2023, 53(4): 733-740.

- [6] SAML M, ANNAMALAI K, WOOLDRIDGE M. Co-firing of coal and biomass fuel blends [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2001, 27(2): 171-214.
- [7] 阎维平, 陈吟颖. 生物质混合物与煤共热解的协同特性[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(2): 80-86.
YAN W P, CHEN Y Y. Interaction performance of co-pyrolysis of biomass mixture and coal of different rank [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(2): 80-86.
- [8] 赵振伟, 陈雷, 伊晓路, 等. 烘焙提升纤维素类生物质热解气化性能的研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(5): 2509-2516.
ZHAO Z W, CHEN L, YI X L, et al. Research advances in improvement of cellulosic biomass pyrolysis/gasification process by torrefaction [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(5): 2509-2516.
- [9] 王燕杰, 应浩, 孙云娟, 等. 烘焙木屑与褐煤共热解特性研究[J]. *太阳能学报*, 2015, 36(4): 981-987.
WANG Y J, YING H, SUN Y J, et al. Study on co-pyrolysis characteristics of torrefied sawdust and lignite [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2015, 36(4): 981-987.
- [10] GOU X, ZHAO X, SINGH S, et al. Tri-pyrolysis: A thermokinetic characterisation of polyethylene, cornstalk, and anthracite coal using TGA-FTIR analysis [J]. *Fuel*, 2019, 252: 393-402.
- [11] LIAO X J, SINGH S, YANG H P, et al. A thermogravimetric assessment of the tri-combustion process for coal, biomass and polyethylene [J]. *Fuel*, 2021, 287: 119355.
- [12] LIU M J, LI X M, WANG X T, et al. Insights into the effect of particle size on coal char particle gasification by thermogravimetric analyzer and high temperature stage microscope [J]. *Fuel*, 2022, 313(4): 123011-123013.
- [13] 王雪婷, 钟梅, 代正华, 等. 低阶煤与聚丙烯共热解协同效应分析[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(4): 187-195.
WANG X T, ZHONG M, DA Z H, et al. Synergetic effect during co-pyrolysis of low-rank coal and polypropylene [J]. *Clean Coal Technol*, 2024, 30(4): 187-195.
- [14] 周晓东, 吴浩, 刘景梅, 等. TG-FTIR 研究煤油共热解产物逸出行为[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, 52(4): 525-535.
ZHOU X D, WU H, LIU J M, et al. TG-FTIR study on escape behavior of products from co-pyrolysis of coal and residuum [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(4): 525-535.
- [15] KHAWAM A, FLANAGAN D R. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(35): 17315-17328.
- [16] BOUMANCHAR I, CHHITI Y, M'HAMDI ALAOUI F E, et al. Investigation of (co)-combustion kinetics of biomass, coal and municipal solid wastes [J]. *Waste Manage*, 2019, 97: 10-18.
- [17] MA P Y, YANG J, XING X J, et al. Isoconversional kinetics and characteristics of combustion on hydrothermally treated biomass [J]. *Renew Energy*, 2017, 114: 1069-1076.
- [18] YEO J Y, CHIN B L F, TAN J K, et al. Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(1): 27-37.
- [19] DENG J, WANG G J, KUANG J H, et al. Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86(2): 331-337.
- [20] HUANG X L, LI Y H, REN J Y, et al. Experimental study on potassium catalyzed gasification of large particle size biomass with CO₂ [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 111: 101397.
- [21] YANG H P, SONG H, ZHAO C, et al. Catalytic gasification reactivity and mechanism of petroleum coke at high temperature [J]. *Fuel*, 2021, 293: 120469.
- [22] 宋利强, 周敏, 孟磊, 等. 稻壳与煤的共热解特性[J]. *中国农机化*, 2011, (4): 114-118.
SONG L Q, ZHOU M, MENG L, et al. Co-pyrolysis characteristics of rice hull and coal [J]. *Chinese Agricultural Mechanization*, 2011, (4): 114-118.
- [23] ZHANG Y J, WANG J F, WEI J T, et al. Effect of alkali metal occurrence on the pyrolysis behavior of rice straw [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(6): 752-758.
- [24] LIU J X, JIANG X M, SHEN J, et al. Pyrolysis of superfine pulverized coal. Part 2. Mechanisms of carbon monoxide formation [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 87: 1039-1049.
- [25] 王小令, 王绍清, 陈昊, 等. 不同镜惰比低阶煤的结构特征及其热解行为[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(5): 294-301.
WANG X L, WANG S Q, CHEN H, et al. Structural characteristics and pyrolysis behavior of low-rank coal with different vitrinite/inertinite ratio [J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(5): 294-301.
- [26] JAYARAMAN K, KOK M V, GOKALP I. Thermogravimetric and mass spectrometric (TG-MS) analysis and kinetics of coal-biomass blends [J]. *Renew Energy*, 2017, 101: 293-300.
- [27] WANG M, LI Z S, HUANG W B, et al. Coal pyrolysis characteristics by TG-MS and its late gas generation potential [J]. *Fuel*, 2015, 156: 243-253.
- [28] ZHAO Y P, HU H Q, JIN L J, et al. Pyrolysis behavior of macerals from weakly reductive coals [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(12): 6314-6320.