

纸塑铝包装废弃物水热产油过程组分交互作用

王玉珍, 王滢, 朱怡彤, 方长青

(西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院, 西安 710048)

摘要: **目的** 研究纸塑铝复合包装袋中主要组分(纸纤维、低密度聚乙烯和铝箔)水热液化产油特性,分析各组分共液化过程的交互影响作用。**方法** 采用微型反应釜在温度为 360 °C, 压力为 20 MPa, 反应时间为 30 min 条件下, 分别对纸纤维、低密度聚乙烯(LDPE)和铝箔单组分、双组分及三组分样品进行水热液化反应, 对油品产率、元素组成、成分以及固体残渣形貌等进行表征。**结果** 单组分纸纤维的生物产油率为 13.67%, 但其氧含量高达 24.19%, 单组分低密度聚乙烯(LDPE)在该条件下基本不解聚。双组分纸纤维/LDPE 的产油率(14.88%)明显高于单组分的理论产油率(10.75%), 且油品中烃类产物显著升高, 酮类、酯类和醇类均有所降低。铝箔能显著降低纸纤维液化油品产物的氧含量, 提高了油品热值, 油品组分中酯类和酚类产物得到明显降低。三组分纸纤维/LDPE/铝箔产油率由理论计算值 10.21% 提升至 19.00%, 高热值由 28.80 MJ/kg 升至 30.04 MJ/kg, 油品氧含量降低至 21.76%, 产物组分中酮类组分由 28.12% 降低至 8.96%。**结论** 纸纤维与 LDPE 共液化具有显著的协同作用, 铝箔在水热条件下对油品实现原位加氢。纸塑铝共液化过程会产生纸塑协同及铝水反应原位加氢的叠加效应。

关键词: 水热液化; 纸塑铝包装废弃物; 生物油; 交互作用; 废物处理

中图分类号: X705; TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2021)21-0143-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.21.020

Interactive Effect between the Main Components of Al-PE-Pa Complex Packaging Waste during Hydrothermal Process for Bio-Oil Production

WANG Yu-zhen, WANG Ying, ZHU Yi-tong, FANG Chang-qing

(Faculty of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: The work aims to study the main components (paper fiber, low-density polyethylene and aluminum foil) in Al-PE-Pa complex packaging and analyze their interactive effect during hydrothermal liquefaction. At 360 °C and 20 MPa, the micro reaction still was used to conduct hydrothermal liquefaction reaction on paper fiber, low-density polyethylene and aluminum foil samples of single component, bi-component and three-component for 30 min to characterize the oil product yield, element composition, constituent and solid residue morphology, etc. The results showed that the bio-oil yield of the single-component paper fiber was 13.67%, but its oxygen content was as high as 24.19%. The single-component of low-density polyethylene (LDPE) was barely depolymerized at this condition. The yield of bio-oil

收稿日期: 2021-03-30

基金项目: 陕西省自然科学基金面上项目(2021JM-325); 西安市碑林区科技计划(GX2110)

作者简介: 王玉珍(1985—), 女, 博士, 西安理工大学讲师, 主要研究方向为亚/超临界水技术在固体废弃物能源化转化的应用。

通信作者: 方长青(1978—), 男, 博士, 西安理工大学教授、博导, 主要研究方向为包装废弃物的资源化回收利用。

(14.88%) was significantly higher than the theoretical yield (10.75%) of simple addition of single components. The hydrocarbon products in the oil were significantly increased. Ketones, esters and alcohols were all reduced. Aluminum foil could significantly reduce the oxygen content of the bio-oil from paper fiber, increase the heating value of the bio-oil, and significantly reduce the ester and phenol contents in the bio-oil. The bio-oil yield of three-component paper fiber, LDPE/aluminum foil increased from the theoretical calculated value of 10.21% to 19.00%. The high heating value increased from 28.80 MJ/kg to 30.04 MJ/kg. The oxygen content of oil decreased to 21.76%. And the ketones in the product components decreased significantly from 28.12% to 8.96%. Co-liquidation of paper fiber and LDPE has synergistic effect. The aluminum foil achieves site hydrogenation of oil products at hydrothermal conditions. The co-liquefaction of three-component paper fiber/LDPE/aluminum foil has superimposed effect of the synergistic effect of paper-plastic synergy and in-situ hydrogenation of aluminum-water reaction.

KEY WORDS: hydrothermal liquefaction; Al-PE-Pa complex packaging waste; bio-oil; interaction; waste treatment

人口增长与城镇化发展促进了城市固体废弃物数量和种类的增加。包装废弃物约占城市固体废弃物的 1/3 以上, 主要以塑料类及复合包装袋为主。其中, 纸塑铝复合材料由于具有阻隔性高和成本低廉等特点, 在全球范围内被广泛应用于各种包装领域。我国每年消耗的利乐包等纸塑铝制品达 1500~2000 万 t, 而环保企业回收利用不足总数的 5%, 产生了巨大的资源浪费和沉重的环境负荷^[1]。

纸塑铝复合材料是由质量分数为 75% 的优质纸浆, 质量分数为 20% 的低密度聚乙烯 (LDPE) 和质量分数为 5% 的铝箔通过热压粘合而成^[2], 材料的复杂性使纸塑铝包装废弃物回收再生成为一个具有挑战性的问题。现有纸塑铝包装废弃物的回收再生方法可分为整体直接再生和分离后再生两大类。其中, 整体直接再生, 如塑木、彩乐板只能作为低价值的副产品, 如垃圾箱等, 且回收范围主要局限在生产、灌装厂的洁净包装废料。分离后再生方法中纸和铝塑相对容易分离, 但在回收纸纤维漂洗过程中, 容易产生废水, 且铝塑分离困难, 其中, 有机溶剂萃取容易产生二次污染, 等离子技术建造和运行成本过高, 难以推广^[3]。此外, 由于我国尚未建立完善的包装废弃物回收体系, 包装废弃物通常与食品垃圾混在一起, 回收困难是我国纸塑铝复合包装废弃物回收利用面临的主要问题。

在能源约束和环境污染的背景下, 通过热解与水热液化等热化学转化技术将纸塑铝包装废弃物转化为燃料气或生物油等能源类产品受到了关注^[4]。这 2 种方法均在高温无氧条件下, 使大有机物分子断链形成油品^[5]。由于热解需要对物料进行干燥处理, 会耗费大量能量, 且热解过程产生的生物焦含量高, 因此所产的生物油含氧量相比水热液化技术高, 导致油品热值较低^[6]。

水热液化 (Hydrothermal liquefaction, HTL) 以水为介质, 利用水在亚/超临界状态下 (200~400 °C, 5~30 MPa), 具有类似液体的密度、气体的扩散系数

以及特殊的溶解性能和离子积常数等特殊性质^[7-8], 从而有利于水热条件下有机质大分子水解以及中间产物与气体或固体 (如催化剂、生物焦) 的接触, 减小或消除相间传质阻力, 最终促进打断大分子量有机物的分子键, 使之转变为低分子量物质^[9-10]。

相比热解, HTL 在较低温度和低加热速率条件下运行, 物料无需干燥, 运行温度低, 具有高能量转化率、低焦油产率、原料来源广、环境友好等优点, 是一种很有潜力的绿色液化技术^[11]。纸塑铝包装废弃物通常与食品残渣等混在一起, 含水率较高, 采用 HTL 更具有适用性。此外, 纸塑铝包装废弃物中纸纤维的原料为秸秆类等生物质, 农业生物质 HTL 产油主要的问题是油品酸度大, 现有研究开始关注将生物油与富氢塑料一起共液化, 以实现油品的加氢脱氧^[12-13]。Seshasayee 等^[14]研究发现, 生物质与塑料共液化可以使生物油产量增加 2 倍, 并加速了塑料的解聚。纸塑铝类废弃物恰好为纸纤维与富氢塑料的混合物, 有望实现两者的协同液化, 提高油品品质; 铝箔在水热条件下也可发生水热反应产生氢, 实现了生物油原位加氢脱氧提质。YANG 等^[15]研究了零价 Al 对玉米秸秆和水稻秸秆等的原位加氢作用, 结果显示, HTL 油品的脱氧率可达 50 % 以上。笔者对利乐包纸塑铝包装废弃物 HTL 过程各操作参数的影响进行了一系列研究, 结果显示, 在温度为 360 °C, 压力为 22 MPa, 反应时间为 30 min, 进料质量为 20 % 条件下, 可以得到最大生物油产率为 35.55%^[16]。

文中研究以纸塑铝包装废弃物中的主要成分纸纤维、LDPE、铝箔为研究对象, 模拟真实废弃物中各组分分配比, 分别开展单组分纸纤维、LDPE, 双组分纸纤维/LDPE (质量比 75 : 20)、纸纤维/铝箔 (质量比 75 : 5)、LDPE/铝箔 (质量比 20 : 5), 以及纸纤维/LDPE/铝箔复合物 (质量比 75 : 20 : 5) 在一定反应条件 (温度为 360 °C, 压力为 20 MPa 和反应时间为 30 min) 下的 HTL 产油特性, 揭示各组分对生物油组分的调控机制。

1 实验

1.1 材料和设备

主要材料: 纸纤维, 蒙牛特仑苏利乐包通过机械破碎分离获得; LDPE, 废弃的 LDPE 包装袋; 铝箔, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 乙酸乙酯 (AR), 天津市富宇精细化工有限公司; 去离子水, 西安市新城区东徽实验设备采供站。

主要设备: SS-TC-ML10, 微型反应釜, 深圳市飞托克实业有限公司; GSL-1400X, 管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; H1850, 离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; JTN100-1, 氮吹仪, 杭州聚同电子有限公司。

1.2 方法

在微型反应釜中加入一定质量的物料和一定体积的去离子水, 其中, 去离子水的加入量根据反应釜内体积、反应所需温度和水密度计算得到。装配完成后, 将反应釜放入管式炉内, 以平均升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热至 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, 当达到设定温度后, 在管式炉内保温 30 min 。反应结束后, 将反应釜移出管式炉, 并将反应釜水冷 2 h 。

打开反应釜用 9 mL 乙酸乙酯反复冲洗, 将冲洗出的水相、固相及含乙酸乙酯的油相以 $9000\text{ r}/\text{min}$ 的速率在离心机中离心 20 min 。待产物分层后将含乙酸乙酯的油相转移到试管, 并用氮吹仪在 N_2 气氛 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下吹扫试管以去除乙酸乙酯, 当试管内质量变化不超过 ± 0.001 时即得到生物油产物, 并称量。固相在烘箱温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 8 h , 即得到固体残渣。

1.3 性能表征

1.3.1 元素分析

采用 VARIO EL cube 型元素分析仪 (德国 Elementar 公司) 测定生物油样品 C, H, O 元素含量, O 含量通过插值法计算。

1.3.2 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR-8400S, 日本岛津公司) 测定生物油样品化合物基团, 范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.3 气相色谱-质谱分析

采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) (Trace 1300 GC ISQ, 美国 Thermo Scientific 公司) 分析生物油样品中有机物组分, 毛细管柱采用 TR-5 ($30\text{ m}\times\phi 0.25\text{ mm}$, 膜厚度为 $0.25\text{ }\mu\text{m}$)。

1.3.4 扫描电子显微镜分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) (JSM-6390A, 日本电子公司) 分析固相产物形貌。

1.3.5 X 射线衍射分析

采用 X 射线衍射 (XRD) 仪 (DX-2500, 北京普析通用仪器有限责任公司) 分析铝及其氧化物晶型, 扫描角度 2θ 的范围为 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫描速率为 $10\text{ }(^{\circ})/\text{min}$ 。

1.4 数据处理

产油率 Y_{bo} 计算见式 (1)。

$$Y_{\text{bo}} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

油品的高热值 (HHV, MJ/kg) 由 Dulong 公式计算^[17]:

$$\text{HHV} = 0.338w_{\text{C}} + 1.428(w_{\text{H}} - 0.125w_{\text{O}}) \quad (2)$$

式中: m_0 为原物料进料质量 (g); m_1 为产生生物油质量 (g); w_{C} , w_{H} , w_{O} 为碳、氢和氧元素的质量分数。

2 结果与分析

2.1 产油率的变化规律与固体残渣的表面形貌

单组分纸纤维、纸纤维/LDPE 及其与铝箔的混合物在实验条件下的产油率、HHV 的变化规律见图 1。单组分 LDPE 与双组分 LDPE/铝箔在亚临界条件下完全不发生液化反应, 产油率为 0% , 这主要是因为 LDPE 结构稳定, 液化温度较高, 一般需超过 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[18]。单组分纸纤维 HTL 的产油率为 13.61% , 这主要是因为纸纤维中纤维素和半纤维素容易发生糖苷键断裂, 解聚为较低分子有机物。纸纤维主要由纤维素、半纤维素和木质素构成。纤维素由葡萄糖通过 β -1,4 糖苷键联结而成, 具有很强的分子内和分子间氢键, 高于 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后主要通过水解、末端糖苷键断裂脱水解聚, 先形成低聚糖, 然后转化为单糖和液化产物^[19]。半纤维素由木糖、甘露糖等单糖组成, 由于侧链基团丰富, 结构不均匀, 降解温度相对较低, 在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上很容易溶解和水解^[20]。木质素由 3 种不同类型的苯基丙烷结构单元通过 C—O—C 键或 C—C 键连接而成, 是具有交联网状的芳香族高分子化合物, 降解困难^[21]。纯木质素 HTL 降解温度在 $350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 主要通过 C—O 和 C—C 键断裂形成低分子量的木质素碎片, 然后解聚为各种酚和甲氧基酚, 再通过甲氧基水解进一步降解^[22]。

相比 LDPE 和纸纤维单组分, LDPE 和纸纤维的混合物产油率远高于其“组分加和模型”所得的理论产油率, 表明两者之间存在协同作用。组分加和模型即总产油率为各组分质量比与单组分产油率乘积的加和, 见式 (3)。

$$Y_{\text{m}} = Y_1X_1 + Y_2X_2 \quad (3)$$

式中: Y_m 代表混合物产油率; Y_1 和 Y_2 分别代表 2 种不同组分的产油率; X_1 和 X_2 分别代表 2 种不同组分的质量分数。

较多研究已发现, 生物质与塑料共液化具有协同作用。Baloch 等^[23]研究发现, 甘蔗渣与高密度聚乙烯 (HDPE) 和 LDPE 共液化可分别获得质量分数为 31.50% 和 30.30% 的生物油产率, 且与纯甘蔗渣液化所得的生物油相比具有更好的油品质量。Yuan 等^[24]研究樟木屑与 HDPE 共液化对生物油产油率的影响, 发现当樟木屑/HDPE 的质量比为 20:80 时, 产油率接近 60.00%, 且 HDPE 可以使液化反应条件更加温和。纸纤维与 LDPE 之间的协同作用, 主要体现在以下两点: 纸纤维中纤维素及半纤维素的液化产物可以降低 LDPE 的分解温度, 使其在较低温度下参与到 HTL 进程中; LDPE 解聚一般为自由基反应, 解聚后产生的 $\text{CH}\cdot$ 自由基非常容易结合纸纤维液化产生的自由基, 可能阻断纸纤维降解中间产物自由基之间的团聚结焦, 进而提高产油率^[24-25]。

当在纸纤维中加入铝箔后, 生物油产油率提高至 15.71%, 说明铝箔对纸纤维 HTL 起到催化作用, 见图 1。零价铝对生物质液化的催化作用可能有两方面原因: 铝箔表面氧化物 Al_2O_3 , 可能作为路易斯酸催化醇脱水^[26]; Al_2O_3 在水热条件下水合反应后裸露的零价铝水合产氢影响了生物油组分的产生路径。Yang 等^[27]研究发现, 玉米秸秆加入质量分数为 30.00% 的零价铝 HTL 后, 产油率由 16.00% 增加至 26.54%。在三组分纸板/LDPE/铝箔中, 产油率提高到 19.00%, 进一步表明铝箔在液化进程中起到了催化作用。

从不同原料反应后的固体残渣形貌见图 2。由图 2 可知, 纸纤维/LDPE 共液化后的固体残渣较纸纤维液化残渣表面更加疏松, 絮状物增多, 这可能与 LDPE

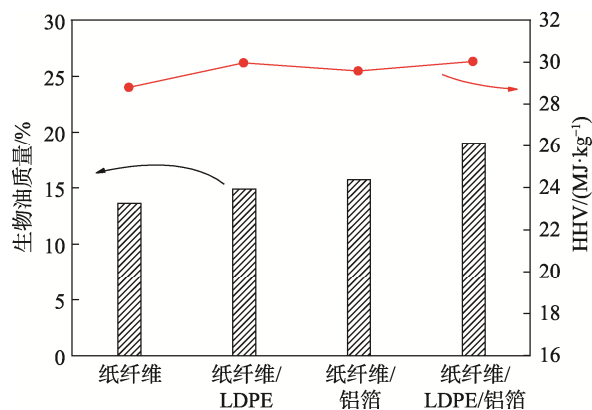
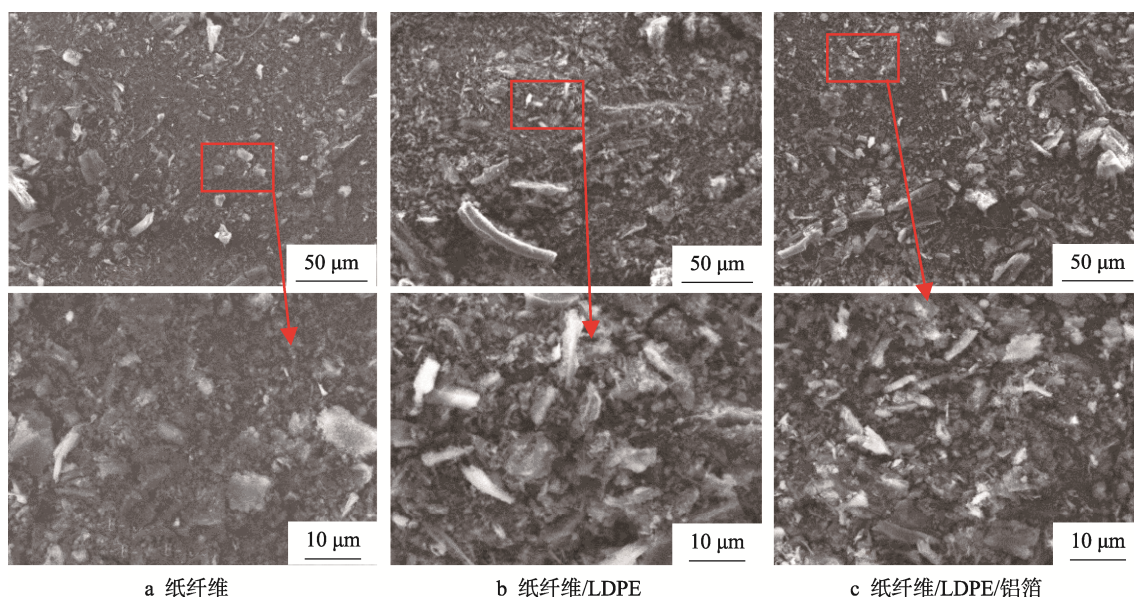


图 1 不同原料产油率及油品高热值的变化规律
Fig.1 Variation law of oil product yield and high calorific value from different reactants

的解聚, 以及其 $\text{CH}\cdot$ 自由基与纸纤维液化自由基链反应有关, 阻止了液化中间产物的进一步聚合。产物之间的相互作用进一步促进了基体高分子链的断裂, 使表面呈现疏松孔结构。纸纤维/LDPE/铝箔共液化后残渣的形貌跟纸纤维/LDPE 液化残渣形貌相似, 主要由于铝箔主要对油品组分起到加氢作用, 对有机物反应后的残渣影响不大。

2.2 油品元素分布和高热值

不同原料液化的生物油元素质量、原子质量比和 HHV 见表 1。LDPE 和铝箔的加入显著提高了纸纤维油品的 H/C 质量比, 并降低了 O/C 质量比, 相应地提高了油品 HHV。这主要是因为富氢塑料的中间产物在捕捉 C, H 的同时能重新分配 O 元素到 H_2O 中, 将含氧基团转化为生物油中的不饱和直链烃, 提高油品 H 含量, 从而降低酸度^[28-30]。Wu 等^[12]研究了杜



a 纸纤维

b 纸纤维/LDPE

c 纸纤维/LDPE/铝箔

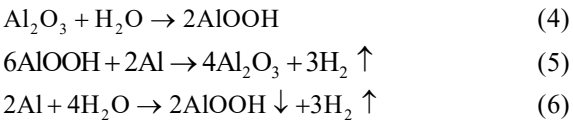
图 2 不同原料 HTL 后固体残渣的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of solid residue of different reactants after HTL

氏藻与聚丙烯（PP）共液化过程的反应机理，发现杜氏藻与 PP 质量比为 8：2 时，酸含量低于检测限（<100 mg/L），远低于单组分杜氏藻所产生生物油的酸度（18.73%）。Hongthong 等^[31]研究发现，加入质量分数为 10%的聚乙烯（PE）与开心果壳共液化可以使生物油氧含量由 18.00%降低至 10.00%，且 HHV 从 33.60 MJ/kg 增加至 38.00 MJ/kg。这主要是因为富氢聚烯烃链生成的 H⁻可以通过加氢脱水、脱羧等反应，降低含氧基团的浓度。

铝箔对油品的原位加氢主要靠铝水产氢反应。通常铝箔表面覆盖着致密的 Al₂O₃ 氧化膜^[32]，氧化膜存在时铝水产氢反应可分为 3 个阶段，见图 3。第 1 阶段，氧化膜的水合，即 Al₂O₃ 与 H₂O 接触发生水合反应生成 AlOOH 见式（4）；第 2 阶段，水合膜的增长，即整个原生氧化层 Al₂O₃ 被水合后，产物 AlOOH 与零价 Al 表面接触发生反应见式（5），产生 H₂ 和 Al₂O₃，产生的 Al₂O₃ 又持续反复的发生反应见式（4—5），使得水合层逐渐变厚；第 3 阶段，Al-H₂O 产氢反应。由于 H₂ 在 AlOOH 膜中的渗透率和在零价 Al 中的溶解度都很低，反应（式 5）产生的 H₂ 会形成一个个小气泡，并均匀分布在零价 Al 与水合膜界面上。气泡的气压随着反应的进行不断增大，当超过零价 Al 表面水合膜所能承受的最大压力时，水合膜破裂（图 3c），使得内部的 Al 与 H₂O 直接接触，并发生 Al-H₂O 反应（见式 6）生成 AlOOH。该阶段新形成的 AlOOH 由于伴随 H₂ 的产生，其结构更疏松。H₂O 分子可以

通过其孔径扩散至 Al 层发生持续的反应见式（6），直到 Al 反应完全。在实验反应条件下，通过对后期固体残渣的 XRD 表征（图 4）发现残渣表面铝的主要形态为 Al₂O₃ 和 AlOOH，还有少量 Al，表明在实验过程中确实发生了原位产氢反应，但该反应时间下，未能使铝箔内的零价 Al 反应彻底，如何提高铝箔的水热产氢速率是提高原位加氢效率的关键。



2.3 油品组分布

为进一步分析共液化过程中产物组分的变化规律，采用 FT-IR 和 GC-MS 对不同原料液化的油品进行分析，见图 5。结果显示，不同原料条件下 FT-IR 图谱特征吸收峰位置基本相近，可观察到 3390~3365 cm⁻¹ 处的 O—H 伸缩振动峰，表明油品中醇类物质存在。2925 cm⁻¹ 处显示亚基及亚甲基的对称或不对称伸缩振动，以及 1360 cm⁻¹ 处的 C—H 弯曲振动，表明油品中可能有脂肪烃存在。纸纤维/LDPE 混合物产物中该特征峰的峰高显著高于纸纤维生物油峰高，表明混合物共液化过程中脂肪烃类显著增加，这主要源于 LDPE 的解聚。1693 cm⁻¹ 处为 C=O 伸缩振动峰，表明生物油中存在酸、酮等 C=O 类物质。1280 cm⁻¹ 处的 C—O 的拉伸振动峰，以及 1040 cm⁻¹ 的 O—H 的变形振动峰振动表明油品中存在酯类及醇类物质，

表 1 不同原料油品的元素质量分数、原子质量比和 HHV
Tab.1 Elemental distribution, atomic ratio and HHV of bio-oils from different reactants

序号	组分	元素质量分数/%			原子质量比		HHV/ (MJ·kg ⁻¹)
		C	H	O	O/C	H/C	
1	纸纤维	68.46	6.97	24.19	0.35	0.10	28.80
2	纸纤维/LDPE	70.26	7.12	22.26	0.32	0.10	29.96
3	纸纤维/铝箔	70.22	6.86	22.29	0.32	0.10	29.58
4	纸纤维/LDPE/铝箔	70.70	7.00	21.76	0.31	0.10	30.04

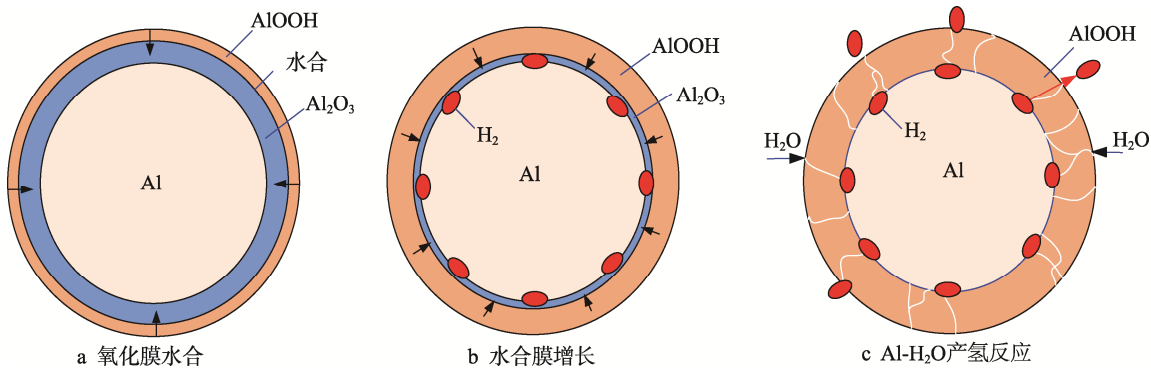


图 3 表面氧化的铝箔水热产氢过程

Fig.3 Schematic diagram of the hydrothermal hydrogen production process of surface oxidized aluminum foil

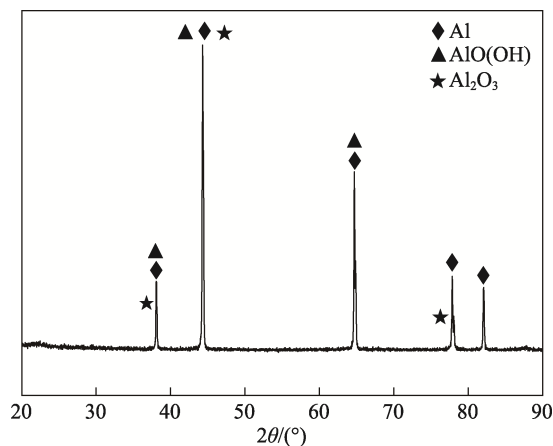


图4 纸纤维/LDPE/铝箔 HTL 后铝箔表面的 XRD 图谱
Fig.4 XRD pattern of the aluminum foil surface of paper fiber/LDPE/ aluminum foil after HTL

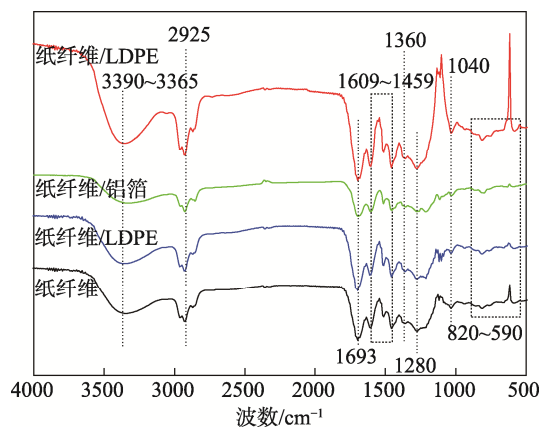


图5 不同原料油品的 FT-IR 图谱
Fig.5 FT-IR spectra of bio-oils from different reactants

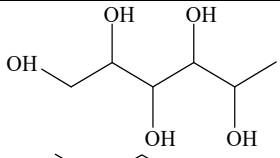
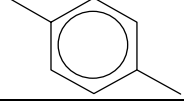
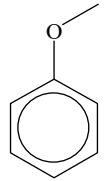
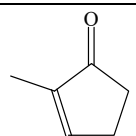
1609~1459 cm^{-1} 为芳基振动带,表明油品中芳香环类物质存在,820~590 cm^{-1} 处的单个取代多环芳基振动带,这主要是纸纤维中木质素及其降解中间产物。FT-IR 结果表明,原料组分对油品的化学组成影响不大,主要有酚、酮、醛、酯、烃、羧酸类化合物以及多环芳基类化合物,具体的相对浓度采用 GC-MS 做进一步分析。

根据 GC-MS 检测结果(见表2),按官能团种类,对油品组分划分为酮、酯、醇、烃、醛、酚及醚类化合物等,其分布情况见图6。从图6中可以看出,单组分纸纤维的生物油样品中没有检测到烃类化合物,而加入 LDPE 后烃类化合物升高至 7.11%,此外酚类化合物有所升高。加入 LDPE 后,酮类、酯类及醛类含氧化合物的组分明显降低,分别下降了 5.95%、4.92% 和 1.57%。充分证明富氢 LDPE 通过脱羧、脱水、加氢等反应降低了氧含量,增加了氢含量,从而提高油品品质调控生物油组分分布^[33-35]。

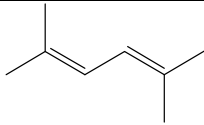
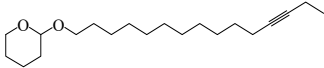
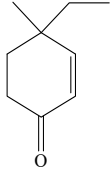
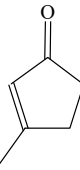
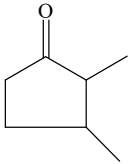
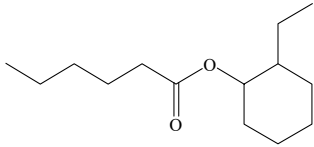
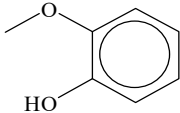
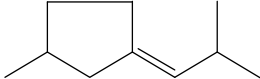
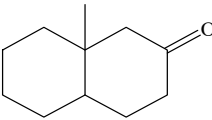
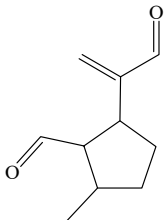
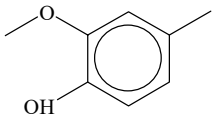
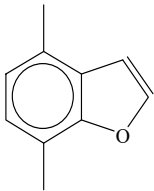
在双组分纸纤维/铝箔液化油品中,酯类和酚类物质分别下降了 9.77% 和 5.89%,烃类物质和醚类物质分别上升了 1.98% 和 3.10%,这主要因为铝水产氢,酚类化合物通过加氢脱水转化为了烃类物质,酯类化合物中 $\text{C}=\text{O}$ 键通过加氢脱水等反应进一步转化为醚类或烃类物质^[26]。

在三组分纸纤维/LDPE/铝箔液化油品中,烃类物质峰值比上升到 5.44%,酚类物质占比大幅度提升,峰值比约为纸纤维液化油品的 2 倍,而其他含氧基团均进一步降低,而酚类物质浓度的提高很可能跟纸纤维中木质素的解聚得到促进有关。在纸纤维/LDPE/

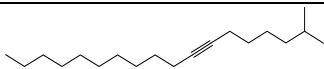
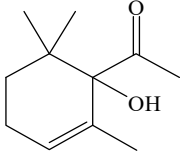
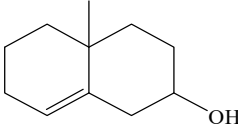
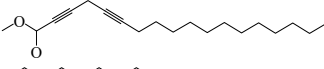
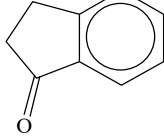
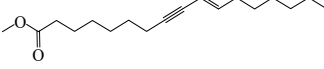
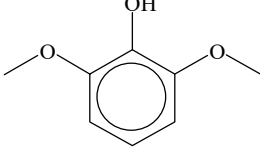
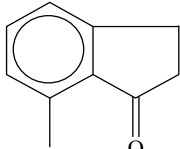
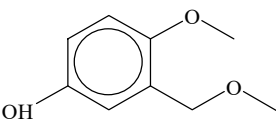
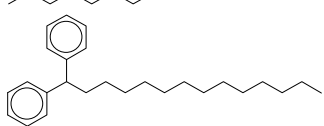
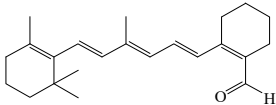
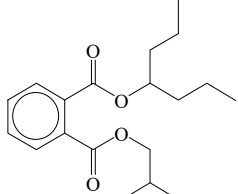
表2 不同原料油品中的主要化合物
Tab.2 Main compounds of bio-oils from different reactants

序号	反应时间/ min	化学组分	峰值比/%			
			纸纤维	纸纤维/LDPE	纸纤维/铝箔	纸纤维/LDPE/铝
1	3.64		2.45	0.85	—	—
2	3.69		—	4.35	—	3.16
3	4.05		—	—	5.53	—
4	6.65		—	1.71	3.30	—

续表 2

序号	反应时间/ min	化学组分	峰值比/%			
			纸纤维	纸纤维/LDPE	纸纤维/铝箔	纸纤维/LDPE/铝
5	7.54		—	1.59	—	—
6	8.10		—	1.58	—	—
7	8.29		10.85	—	12.24	—
8	8.32		—	8.42	—	—
9	8.65		12.97	6.20	4.77	4.06
10	8.79		—	2.20	—	1.24
11	9.30		15.94	16.47	14.53	14.53
12	9.93		—	1.17	—	—
13	10.00		2.43	—	—	—
14	10.31		1.92	1.04	3.98	0.89
15	10.41		—	—	3.35	13.39
16	10.62		6.18	7.70	10.54	0.54

续表 2

序号	反应时间/ min	化学组分	峰值比/%			
			纸纤维	纸纤维/LDPE	纸纤维/铝箔	纸纤维/LDPE/铝
17	11.06		—	—	1.98	—
18	11.44		—	5.84	—	4.90
19	11.50		—	—	3.89	0.50
20	11.54		10.82	11.48	6.29	5.19
21	11.79		—	2.81	0.50	—
22	11.95		—	—	6.05	—
23	12.17		11.21	0.62	0.74	—
24	12.63		20.97	15.40	13.14	28.59
25	13.27		1.87	—	3.40	—
26	13.63		—	8.92	—	12.34
27	14.32		—	—	4.64	4.32
28	14.89		—	—	—	2.28
29	15.29		1.44	0.75	—	0.87
30	17.48		—	—	—	1.49

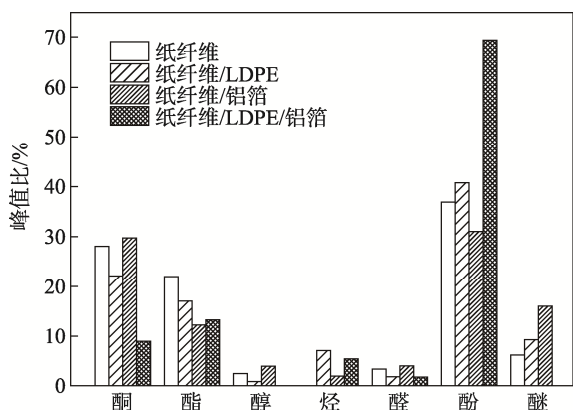


图 6 不同原料油品中不同基团的峰值比
Fig.6 Peak ratio of different groups in bio-oils from different reactants

铝箔液化油品中,多环物质的峰值比由三组分纸纤维样品中的 11.92% 下降到 3.15%,而单苯环物质却由 43.09% 上升到了 75.78%,其中酚类化合物 2-甲氧基苯酚 (Phenol, 2-methoxy-) 和甲氧甲酚 (Creosol) 的总峰值比由 15.94% 升至 27.92%,这 2 种物质是木质素液化过程中主要的中间产物^[36-37],说明 LDPE 与铝箔的协同作用可促进难分解的木质素转化,有助于获得富苯的生物油。

3 结语

以纸塑铝包装废弃物中的主要组分 (纸纤维、LDPE 和铝箔) 为研究对象,模拟真实纸塑铝废弃物配比,研究了纸纤维、LDPE、铝箔单组分、双组分及三组分物料在温度为 360 °C,压力为 20 MPa 和反应时间为 30 min 共液化条件下的 HTL 产油特性。

1) 单组分纸纤维液化产油率为 13.61%,单组分 LDPE 在实验条件下基本不液化,但与纸纤维共液化后其液化温度降低,油品的实际产油率明显高于理论产油率,由 10.75% 提升至 14.88%,HHV 由 28.80 MJ/kg 升高至 29.96 MJ/kg,且生物油中酮、酯和醛等含氧物质质量分别下降了 5.95%,4.92% 和 1.57%,烃类化合物质量由无升高至 7.11%,纸纤维与 LDPE 共液化明显促进了脱氧加氢反应生成。

2) 铝箔对纸纤维单组分的作用主要体现在油品氧含量的降低,对油品产率提高不显著,主要源于在铝水产氢作用下,羰基、羧基等的原位加氢促进了含氧官能团的脱除。

3) 三组分纸纤维/LDPE/铝箔共液化过程会产生纸塑协同、铝水反应原位加氢的叠加效应。产油率由理论计算 10.21% 提升至 19.00%,HHV 由 28.80 MJ/kg 升至 30.04 MJ/kg,产物组分中酮类质量由 28.12% 降低至 8.96%,酚类化合物质量由 36.91% 升高至 69.36%,主要是由于纸纤维中木质素的降解得到了促进。后期研究中应着眼于如何提高铝水反应速率,以

增强原位加氢效率。

参考文献:

- [1] JIA Fu, WU Zhao-hui, GOSLING J. Tetra Pak: Sustainable Initiatives in China[M]. Managing Sustainable Business Springer Dordrecht, 2019: 63—82.
- [2] LOKAHITA B, YOSHIKAWA K, TAKAHASHI F. Hydrothermal Treatment of Postconsumer Aseptic Packaging Material: Solid Fuel Production and Aluminum Recovery[J]. Energy Procedia, 2017(105): 610—615.
- [3] MARTÍNEZ-BARRERA G, ANA L, MARTÍNEZ-LÓPEZ M, et al. Recovery and Reuse of Waste Tetra Pak Packages by Using a Novel Treatment[J]. Trends in Beverage Packaging, 2019: 303—341.
- [4] MA Yu-hui. Changing Tetra Pak: from Waste to Resource[J]. Science Progress, 2018, 101(2): 161—170.
- [5] JHA K K, KANNAN T T M. Recycling of Plastic Waste into Fuel by Pyrolysis-A Review[J]. Materials Today: Proceedings, 2020(37): 3718—3720.
- [6] HU Yu-lin, GONG Meng-yue, FENG Shang-huan, et al. A Review of Recent Developments of Pre-Treatment Technologies and Hydrothermal Liquefaction of Microalgae For Bio-Crude Oil Production[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019(101): 476—492.
- [7] HONG Chen, WANG Zhi-qiang, SI Yan-xiao, et al. Preparation of Bio-Oils by Hydrothermal Liquefaction (HTL) of Penicillin Fermentation Residue (PR): Optimization of Conditions and Mechanistic Studies[J]. Science of the Total Environment, 2021(761): 143216.
- [8] HIETALA D C, SAVAGE P E. A Molecular, Elemental, and Multiphase Kinetic Model for the Hydrothermal Liquefaction of Microalgae[J]. Chemical Engineering Journal, 2021(407): 127007.
- [9] AKHTAR J, AMIN N A S. A Review on Process Conditions for Optimum Bio-Oil Yield in Hydrothermal Liquefaction of Biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(3): 1615—1624.
- [10] GOLLAKOTA A R K, KISHORE N, GU S. A review on Hydrothermal Liquefaction of Biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018(81): 1378—1392.
- [11] DIMITRIADIS A, BEZERGIANI S. Hydrothermal Liquefaction of Various Biomass and Waste Feedstocks for Biocrude Production: A State of the Art Review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017(68): 113—125.
- [12] WU Xiu-yun, LIANG Jun-mei, WU Yu-long, et al. Co-Liquefaction of Microalgae and Polypropylene in Sub-/Super-Critical Water[J]. RSC advances, 2017, 7(23): 13768—13776.
- [13] RAIKOVA S, KNOWLES T D J, ALLEN M J, et al.

- Co-Liquefaction of Macroalgae with Common Marine Plastic Pollutants[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7): 6769—6781.
- [14] SESHASAYEE M S, SAVAGE P E. Synergistic Interactions During Hydrothermal Liquefaction of Plastics and Biomolecules[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021: 129268.
- [15] YANG Tian-hua, SHI Lin-ping, LI Run-dong, et al. Hydrodeoxygenation of Crude Bio-Oil in Situ in the Bio-Oil Aqueous Phase with Addition of Zero-Valent Aluminum[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019(184): 65—72.
- [16] WANG Yu-zhen, ZHU Yi-tong, LIU Zhuan, et al. Influences of Operating Parameters on Liquefaction Performances of Tetra Pak in Sub-/Supercritical Water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019(237): 545—551.
- [17] HUANG Hua-jun, YUAN Xing-zhong, ZHU Hui-na, et al. Comparative Studies of Thermochemical Liquefaction Characteristics of Microalgae, Lignocellulosic Biomass and Sewage Sludge[J]. *Energy*, 2013(56): 52—60.
- [18] LOKAHITA B, AZIZ M, YOSHIKAWA K, et al. Energy and Resource Recovery from Tetra Pak Waste Using Hydrothermal Treatment[J]. *Applied Energy*, 2017(207): 107—113.
- [19] XU Jun-ming, XIE Xin-feng, WANG Jing-xin, et al. Directional Liquefaction Coupling Fractionation of Lignocellulosic Biomass for Platform Chemicals[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(10): 3124—3138.
- [20] YANG Jie, NIU Hai-bo, CORSCADDEN K, et al. Hydrothermal Liquefaction of Biomass Model Components for Product Yield Prediction and Reaction Pathways Exploration[J]. *Applied Energy*, 2018(228): 1618—1628.
- [21] KIM J Y, HEO S, CHOI J W. Effects of Phenolic Hydroxyl Functionality on Lignin Pyrolysis Over Zeolite Catalyst[J]. *Fuel*, 2018(232): 81—89.
- [22] MIYATA Y, SAGATA K, YAMAZAKI Y, et al. Mechanism of the Fe-Assisted Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(44): 14870—14877.
- [23] BALOCH H A, NIZAMUDDIN S, SIDDIQUI M T H, et al. Co-Liquefaction of Synthetic Polyethylene and Polyethylene Bags with Sugarcane Bagasse Under Supercritical Conditions: A Comparative Study[J]. *Renewable Energy*, 2020(162): 2397—2407.
- [24] YUAN Xing-zhong, CAO Hong-tao, LI Hui, et al. Quantitative and Qualitative Analysis of Products Formed During Co-Liquefaction of Biomass and Synthetic Polymer Mixtures in Sub and Supercritical Water[J]. *Fuel processing technology*, 2009, 90(3): 428—434.
- [25] YANG Jie, YANG Lin-xi. A Review on Hydrothermal Co-Liquefaction of Biomass[J]. *Applied Energy*, 2019(250): 926—945.
- [26] LI Run-dong, LI Bing-shuo, KAI Xing-ping, et al. Hydro-Liquefaction of Rice Stalk in Supercritical Ethanol with in Situ Generated Hydrogen[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017(167): 363—370.
- [27] YANG Tian-hua, ZHANG Wen-qi, LI Run-dong, et al. Deoxy-Liquefaction of Corn Stalk in Subcritical Water with Hydrogen Generated in Situ Via Aluminum-Water Reaction[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 9605—9612.
- [28] ZHANG Xue-song, LEI Han-wu, ZHU Lei, et al. Thermal Behavior and Kinetic Study for Catalytic Co-Pyrolysis of Biomass with Plastics[J]. *Bioresource Technology*, 2016(220): 233—238.
- [29] ZHANG Xue-song, LEI Han-wu, ZHU Lei, et al. Optimizing Carbon Efficiency of Jet Fuel Range Alkanes from Cellulose Co-Fed with Polyethylene Via Catalytically Combined Processes[J]. *Bioresource technology*, 2016(214): 45—54.
- [30] YANG Chang-yan, LI Rui, CUI Chang, et al. Catalytic Hydroprocessing of Microalgae-Derived Biofuels: A Review[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(13): 3684—3699.
- [31] HONGTHONG S, RAIKOVA S, LEESE H S, et al. Co-Processing of Common Plastics with Pistachio Hulls Via Hydrothermal Liquefaction[J]. *Waste Management*, 2020(102): 351—361.
- [32] DENG Zhen-Yan, FERREIRA J M F, TANAKA Y, et al. Physicochemical Mechanism for the Continuous Reaction of Γ - Al_2O_3 -Modified Aluminum Powder with Water[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5): 1521—1526.
- [33] BALOCH H A, SIDDIQUI M T H, NIZAMUDDIN S, et al. Catalytic Co-Liquefaction of Sugarcane Bagasse and Polyethylene for Bio-Oil Production Under Supercritical Conditions: Effect of Catalysts[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021(153): 104944.
- [34] BALOCH H A, NIZAMUDDIN S, SIDDIQUI M T H, et al. Co-Liquefaction of Synthetic Polyethylene and Polyethylene Bags with Sugarcane Bagasse Under Supercritical Conditions: A Comparative study[J]. *Renewable Energy*, 2020(162): 2397—2407.
- [35] WANG Bao-feng, HUANG Ya-ru, ZHANG Jin-jun. Hydrothermal Liquefaction of Lignite, Wheat Straw and Plastic Waste in Sub-Critical Water for Oil: Product Distribution[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014(110): 382—389.
- [36] KABYEMELA B M, ADSCHIRI T, MALALUAN R M, et al. Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(8): 2888—2895.
- [37] LUIJKX G C A, RANTWIJK F V, BEKKUM H V. Hydrothermal Formation of 1, 2, 4-Benzenetriol from 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde and D-Fructose[J]. *Carbohydrate Research*, 1993(242): 131—139.