# 市政污泥与废塑料共热解特性及动力学研究

李廉明[1]，潘 煜[2]，宋 焜[2]，李 培[2]，王怡弘[1]，龚 俊[1]，李 凯[1]，黄群星[2]
（1.嘉兴新嘉爱斯热电有限公司，浙江 嘉兴 314024；2.浙江大学 热能工程研究所，浙江 杭州 310013）

**摘 要**：文章以市政污泥(MS)、聚丙烯塑料(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯塑料(PET)为原料，研究了添加塑料对污泥热解特性及产物分布的影响。利用热重分析法和 Coats-Redfern 积分法获得了 MS/PP，MS/PET 共热解时的质量变化情况和动力学特性，并采用热裂解-气相色谱质谱联用技术分析了共热解产物组分。结果表明：MS/PP，MS/PET 共热解的协同效应使热解向低温区偏移，热解转化率有所提升；MS/PP，MS/PET 共热解所需的表观活化能低于污泥单独热解，掺混 PP，PET 对高温区重质分子热解所需表观活化能的降低程度更大；与污泥单独热解相比，MS/PP 共热解提高了 C30+有机物和脂肪烃的相对含量，MS/PET 共热解主要提高了 C10~C15 产物的相对含量，且醇类有机物、脂肪烃和芳香烃的相对含量显著增加。

**关键词**：市政污泥；聚丙烯；聚对苯二甲酸乙二醇酯；共热解
**中图分类号**：TK6；X705 **文献标志码**：A **文章编号**：1671-5292(2026)01-0008-09

## 0 引言

我国污泥(Municipal Sludge，MS)产量基数大、增速快，预计 2060 年污泥干重将达到 1.4 亿 t[1]。作为污水处理的必然副产物，污泥富集了污水中大量的有机物和污染物，具有“污染”和“资源”的双重属性[2]。通过热解技术将污泥转化为热解气、热解油和热解炭，用于发电供热和修复土壤，是污泥资源化处理的重要途径，也是一种清洁高效的环保技术[3]。

目前，全球废塑料年均产量超过 3 亿 t，预计到 2050 年废塑料总产量可达 120 亿 t[4,5]。由于缺乏高效清洁且经济的处置手段，仅 25%的废塑料被回收利用，另有 31%用于焚烧，其余 44%被填埋或丢弃[6]。污泥具有灰分含量高、碳含量低的特点，直接热解效果较差。作为一种量大且廉价的碳源，废塑料具有热值高、灰分低的特点，其与污泥协同热解的技术路线已受到广泛关注。Ding Z 研究了纺织染色污泥与医用废塑料共热解的性能、协同机理及产物分布，发现废塑料能使共热解产生更多脂肪烃、醇和环烃[7]。赵佳琪研究了污泥和聚氯乙烯（Polyvinyl Chloride，PVC）的共热解特性，发现 PVC 能提高热解气品质和高温热解油中重质组分的含量[8]。Lee W B 研究了污泥和聚对苯乙二酸乙二醇酯(Polyethylene Terephthalate，PET)的共热解特性，研究发现，与污泥单独热解相比，单芳烃产率有所提高[9]。因此，污泥和塑料共热解处理对优化能源结构、实现多种废弃物的协同处置及保护生态环境具有极为重要的意义。

作为聚烯烃塑料的代表，聚丙烯(Polypropylene，PP)是全球塑料生产的主要类型，全球产量占比为 19.3%；PET 是热塑性聚酯塑料的主要品种，常用作食品和饮料包装，全球产量占比为 6.2%[10]。本文选取 MS，PP 和 PET 作为实验原料进行共热解，采用热重分析(Thermogravimetric Analysis，TGA)和热解气相色谱/质谱分析(Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry，Py-GC/MS)方法对共热解协同效应进行量化和表征，通过 Coats-Redfern 积分法获得热解动力学参数及机理函数，并探讨 MS/PP，MS/PET 的热解产物分布。研究结果可为污泥与废塑料协同热解制备燃料积累理论依据和关键参数。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

MS 来自嘉兴市的一座市政污水处理厂，PP 和 PET 颗粒购自中国美晟工程塑化公司。湿污泥在 105 ℃烘 48 h 后，用球磨机粉碎，筛分至粒径

**收稿日期**：2024-03-12。
**基金项目**：浙江省重点研发计划项目(2021C03164)。
**作者简介**：李廉明(1986-)，男，博士，正高级工程师，研究方向为热电节能减排技术与装备。E-mail：lilianming@azgroup.cn
**通信作者**：黄群星(1977-)，男，博士，教授，博士生导师，研究方向为燃烧诊断与固废资源化利用。E-mail：hqx@zju.edu.cn

小于 0.15 mm(过 100 目筛),储存于密封袋中备用。PP 和 PET 颗粒干燥后过 100 目筛,储存于密封袋中备用。将 MS 和 PP,MS 和 PET 分别以 7:3 和 5:5 的质量比混合 (混合样品质量超过 10 g),混合后的样品置于离心管中,使用 HY300 型多功能漩涡混匀仪在 3 000 r/min 的转速下震荡 30 min, 保证样品混合均匀, 并分别记为 MP73, MP55,MT73 和 MT55。对 MS,PP,PET 干燥基进行工业分析、元素分析和热值分析,结果如表 1 所示。

**表 1　MS,PP 和 PET 干燥基的工业、元素分析及低位热值**

Table 1 Approximate,ultimate analysis and low calorific values of MS,PP and PET as dry basis

| 样品 | 工业分析/% | | | | 元素分析/% | | | | | 低位热值 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 水分 | 灰分 | 挥发分 | 固定碳 | C | H | N | S | O | kJ/kg |
| MS | 2.80 | 20.16 | 75.15 | 1.89 | 56.39 | 9.80 | 0.72 | 1.79 | 8.34 | 27 120 |
| PP | 0.31 | | 99.68 | 0.01 | 86.47 | 9.30 | | 1.88 | 2.04 | 43 890 |
| PET | 0.27 | 0.03 | 91.91 | 7.79 | 62.51 | 6.21 | | 0.23 | 30.75 | 21 823 |

### 1.2　热重分析

采用 NETZSCHTG209F3 型热重分析仪对 MS,PP,PET 单独热解和共热解过程进行分析,记录失重率(TG)和失重速率(DTG)。实验参数设置如下:利用高纯氩气(99.99%)吹扫(氩气流量为 100 mL/min),排出空气,保证样品在惰性气氛下热解;每次称取约 3.5 mg 的样品放入 $Al_2O_3$ 坩埚,将样品置于氩气气氛下热解,以 10 ℃/min 的升温速率从 35 ℃升温至 900 ℃。在实验开始之前均进行了空白测试。

### 1.3　Py-GC/MS 分析

采用 Frontier Lab PY1-4950 型热解反应器联合气相色谱/质谱分析(GC/MS)仪开展热解产物组分分析(每次称取 0.6 mg 样品,以氩气为载气,反应温度设为 650 ℃)。其中,气相色谱仪配有 DB-WAX 型毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),采用程序升温模式,初始温度设为 40 ℃并保持 2 min, 然后以 10 ℃/min 的升温速率加热至 320 ℃,直至实验结束,分流比设为 50;质谱分析仪在电子电离(EI)模式下运行,离子源强度为 70 eV,质荷比为 40~650。由于污泥组分复杂,在单独热解和共热解过程中检测到了较多产物, 因此选取峰面积占比大于 0.5%的特征峰进行归一化分析。根据 NIST(National Institute of Standards and Technology)数据库分析热解产物,根据色谱峰面积占总峰面积的百分比得到各产物的相对含量。

### 1.4　热解动力学分析

由热重实验结果计算污泥单独热解及共热解时的动力学参数:指前因子 $A$、表观活化能 $E$ 和机理函数 $f(\alpha)$。基于阿伦尼乌兹定律的热解动力学方程[4]如下所示。

$$\frac{d\alpha}{dt}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{1}$$

$$f(\alpha)=(1-\alpha)^n \tag{2}$$

$$\alpha=\frac{m_0-m_t}{m_0-m_\infty} \tag{3}$$

式中:$\beta$ 为升温速率,K/min;$R$ 为气体常数, 本文取 8.314 J/(mol·K);$T$ 为绝对温度,K;$n$ 为反应级数;$\alpha$ 为热解转化率,%;$m_0$ 为样品初始质量,mg;$m_t$ 为样品热解到 $t$ 时刻的质量,mg;$m_\infty$ 为样品热解终止时刻的质量,mg。

根据 Coats-Redfern 法对式 (1) 进行数学变换,结果如下所示。

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=-\frac{E}{RT}+\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right),(n=1) \tag{4}$$

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]=-\frac{E}{RT}+\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right),(n\neq 1) \tag{5}$$

$$y=\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right],(n=1) \tag{6}$$

$$y=\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right],(n\neq 1) \tag{7}$$

$$x=\frac{1}{T} \tag{8}$$

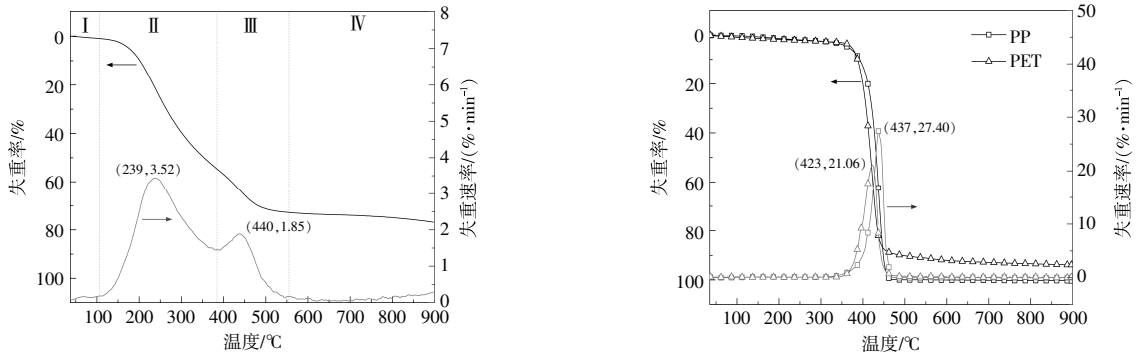
根据不同反应级数下的拟合结果, 选择决定系数($R^2$)最大的拟合模型作为近似机理函数,利用所得直线的斜率和截距求解动力学参数。

## 2　结果与讨论

### 2.1　单独热解特性分析

MS,PP 和 PET 单独热解的 TG/DTG 曲线如图 1 所示。

从图 1(a)可以看出,MS 的热解区间较宽,可分为 4 个阶段。其中:阶段 Ⅰ 为干燥过程(37~107




(a)MS 单独热解　　(b)塑料单独热解

**图 1　MS 和塑料单独热解的 TG/DTG 曲线**

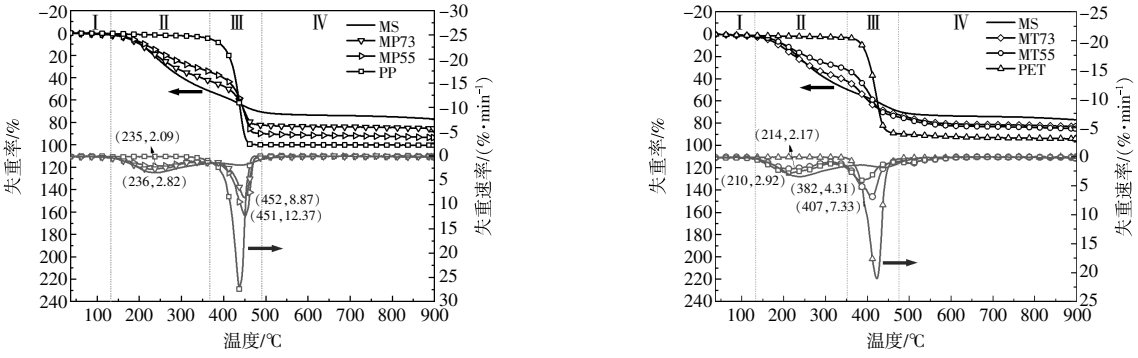
Fig.1 TG/DTG curves of mono-pyrolysis of MS and plastics

℃)，主要是 MS 中水分的析出，失重率仅为 1.17%;阶段Ⅱ(107~385 ℃)的 TG 曲线急剧下降，失重率高达 53.74%,主要发生纤维素、半纤维素以及不稳定蛋白质的裂解反应;阶段Ⅲ(385~556 ℃)的 TG 曲线继续下降,失重率为 18.08%,在此阶段,重质分子(脂肪类、大分子蛋白质、木质素)进一步热解;阶段Ⅳ(556~900 ℃)的 TG 和DTG 曲线均趋于平缓,失重率仅为 4.07%,主要发生无机盐类的分解反应[11],多孔炭逐渐形成。

从图 1(b)可以看出:PP 和 PET 热解的 TG 和 DTG 曲线的变化趋势相同，热解区间均较窄,表明 PP 和 PET 的热解行为相似;PP 和 PET 失重温度分别为 373~474,365~480 ℃，均只有一个失重峰，最大失重速率分别为 27.40,21.06%/min。PP 热解失重完全,而 PET 残渣产率为 6.08%。这是因为 PET 热解产物会发生交联,从而生成更多的聚芳烃,导致焦炭生成[12]。相比结构简单的 PP 和 PET,MS 组分复杂，其小分子有机物可以在较低温度下发生裂解反应，灰分中的无机盐会在高温区分解,导致热解结束时的温度较高,因此 MS 的热解区间更宽。MS,PP 和 PET 单独热解的失重峰存在重叠温区,初步表明了共热解的适用性。

## 2.2　共热解特性分析

MS/PP,MS/PET 共热解的 TG/DTG 曲线见图 2。




(a)MS/PP 共热解　　(b)MS/PET 共热解

**图 2　MS/PP,MS/PET 共热解的 TG/DTG 曲线**

Fig.2 TG/DTG curves of co-pyrolysis from MS/PP and MS/PET

从图 2 可以看出:MS/PP,MS/PET 共热解的失重曲线介于 MS 和塑料(PP 和 PET)单独热解的失重曲线之间,有两个明显的热解失重峰;随着塑料掺混比例的增加,残渣产率减小,MS 热解更充分。这是因为 PP 和 PET 会在共热解体系中产生·H 自由基和脂肪烃类有机物，与 MS 协同热解,产生更多挥发分[13]。与 MS 单独热解相比,随着塑料添加比例的增加,共热解的 DTG 曲线第 1 个失重峰逐渐变得缓和，说明塑料熔化时会包裹 MS 颗粒,阻碍了传热传质,导致 MS 热解速率降低;而第 2 个失重峰逐渐变得陡峭,说明塑料的添加可促使 MS 中重质分子热解反应加速，缩短了热解完成所需的时间。与 MS/PET 共热解相比，MS/PP 共热解的最大失重速率更大。这是因为 PP

含氢量更高,且具有侧链甲基,在热解过程中更易脱落形成·$CH_3$和·H自由基[14],与MS热解组分的相互促进作用更显著。值得注意的是,MS/PET共热解的DTG曲线在508 ℃出现额外肩峰,说明PET热解残留物会与MS热解炭继续反应,导致热解结束时间推迟。

采用综合热解特性指数$S_N$评价塑料对共热解的影响,$S_N$越大,样品的热解性能就越好[11]。

$$S_N=[(d\alpha/dt)_{max}\cdot(d\alpha/dt)_{mean}\cdot w_\infty]/(t_b t_{max}\Delta t_{1/2}) \quad (9)$$

式中:$(d\alpha/dt)_{max}$为最大失重速率,%/min;$(d\alpha/dt)_{mean}$为平均失重速率,%/min;$w_\infty$为热解终止时刻的失重率,%;$t_b$为外推初始热解温度,℃;$t_{max}$为最大失重速率对应的温度,℃;$\Delta t_{1/2}$为$(d\alpha/dt)_{mean}/(d\alpha/dt)_{max}=1/2$时对应的温度区间,℃。

MS,PP,PET单独热解和共热解时的特性参数如表2所示(表中:$t_e$为外推终止热解温度,℃)。

**表2　MS,PP,PET,MS/PP和MS/PET的热解特性参数**

Table 2 Performance parameters of pyrolysis from MS,PP,PET,MS/PP and MS/PET

| 样品 | $t_b$/℃ | $t_{max}$/℃ | $t_e$/℃ | $w_\infty$/% | $(d\alpha/dt)_{mean}$/(%·min$^{-1}$) | $(d\alpha/dt)_{max}$/(%·min$^{-1}$) | $\Delta t_{1/2}$ | $S_N$/[10$^{-5}$·(min$^2$·℃$^3$)$^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MS | 183 | 239 | 556 | 76.89 | 0.90 | 3.52 | 154.15 | 3.61 |
| PP | 373 | 437 | 474 | 100.00 | 1.17 | 27.40 | 28.28 | 69.55 |
| PET | 365 | 423 | 480 | 93.92 | 1.09 | 21.06 | 35.61 | 39.21 |
| MP73 | 168 | 452 | 500 | 85.39 | 0.99 | 8.87 | 35.45 | 27.85 |
| MP55 | 179 | 451 | 486 | 93.55 | 1.09 | 12.37 | 35.85 | 43.58 |
| MT73 | 163 | 382 | 486 | 83.02 | 0.97 | 4.31 | 81.44 | 6.84 |
| MT55 | 168 | 407 | 475 | 84.88 | 0.99 | 7.33 | 54.93 | 16.40 |

从表2可以看出,当掺混比例相同时,MS/PP共热解的$t_{max}$高于MS/PET。这是因为PP和PET热解机制不同,当单独热解时,PP(427 ℃)最大失重速率对应温度高于PET(423 ℃)。随着PP掺混比例的增加,MS/PP共热解的$S_N$从27.85增至43.58;随着PET掺混比例的增加,MS/PET共热解的$S_N$从6.84增至16.40。这说明PP和PET均能提高热解反应活性,促使热解反应更容易且稳定充分地进行,使热解过程向低温区偏移,降低反应能耗,且MS/PP共热解的特性显著优于MS/PET。值得注意的是,PP和PET单独热解时的$S_N$均高于MS/PP,MS/PET共热解,且MS/PP,MS/PET共热解的最大失重速率均低于PP和PET单独热解。这说明塑料单独热解更容易发生,MS在热解时形成的多孔炭会吸附挥发物,导致共热解失重速率低于塑料单独热解。结合图2可知,MS/PP共热解的最大失重峰较PP单独热解均向右移,而MS/PET共热解的最大失重峰较PET单独热解均向左移。这可能是因为MS热解产生的自由基消耗了PP热解产生的富氢自由基,导致PP热解延迟,而MS热解脱水促进了PET在酯基处发生水解反应,使PET热解进程提前。

### 2.3　相互作用分析

利用式(10),(11)求共热解的理论TG和DTG曲线[15],并与实验曲线进行对比,探讨MS与PP和PET共热解时的相互作用。

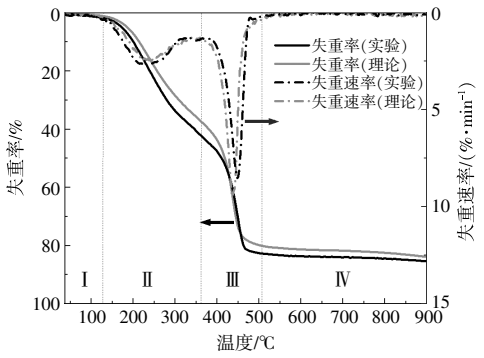
$$TG_{cal}=rTG_{MS}+(1-r)TG_{PP(PET)} \quad (10)$$

$$DTG_{cal}=rDTG_{MS}+(1-r)DTG_{PP(PET)} \quad (11)$$

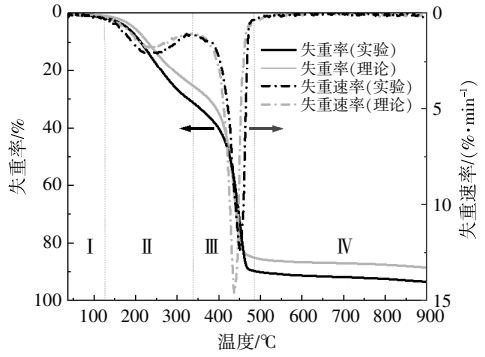
式中:$TG_{cal}$,$TG_{MS}$,$TG_{PP(PET)}$分别为混合样品热解的理论TG值、MS单独热解的实验TG值和PP(PET)单独热解的实验TG值,%;$r$为混合样品中MS的占比,%;$DTG_{cal}$,$DTG_{MS}$,$DTG_{PP(PET)}$分别为混合样品热解的理论DTG值、MS单独热解的实验DTG值,PP(PET)单独热解的实验DTG值,%/min。

图3为MS/PP,MS/PET共热解的理论和实验TG/DTG曲线。

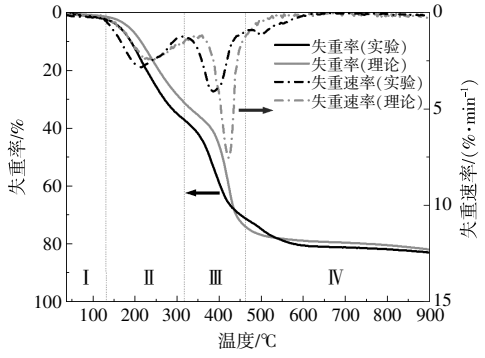
从图3可以看出,理论和实验曲线并不重合,说明MS/PP,MS/PET的共热解曲线并不是单独热解曲线以质量数加权叠加。图3(a),(b)显示,MS/



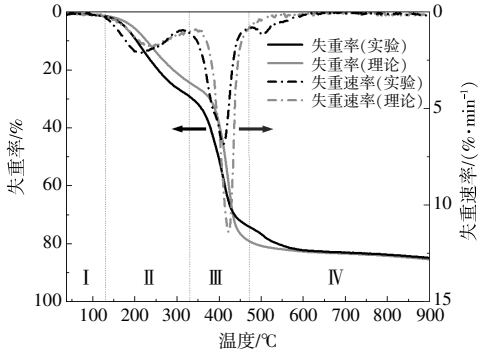

(a)MP73共热解




(b)MP55 共热解




(c)MT73 共热解




(d)MT55 共热解

**图 3 MS/PP,MS/PET 共热解的理论和实验 TG/DTG 曲线**

Fig.3 Theoretical and experimental TG/DTG curves of co-pyrolysis from MS/PP and MS/PET

PP 共热解的残渣产率实验值小于理论值;图 3(c),(d) 显示,MS/PET 共热解的残渣产率理论值与实验值几乎相等。这表明 PP 掺混比例越高,共热解越能释放出更多的挥发分, 而 PET 与 MS 的相互作用对残渣产率影响较小。

综合图 2,3 可以发现: 在第Ⅱ阶段,MS/PP,MS/PET 共热解的失重率实验值高于理论值,但低于 MS 单独热解的失重率; 在第Ⅲ阶段,MS/PP,MS/PET 共热解的失重率实验值由高于理论值过渡为低于理论值;在第Ⅳ阶段,MS/PP,MS/PET 共热解的失重速率实验值低于或持平于理论值。这是因为,在第Ⅱ阶段,MS 中的小分子有机物开始分解,产生了羟基、羰基、羧基等自由基[13],有利于诱发塑料发生端链断裂和无规链断裂。因此共热解的失重率实验值高于理论值。然而, 此时 PP,PET 熔化后包裹 MS 颗粒,影响了传热传质,导致 MS 挥发分释放延迟。由于塑料对 MS 的影响强于 MS 对塑料的影响, 因此共热解的失重率实验值低于 MS 单独热解的失重率。在第Ⅲ阶段,塑料进一步加热软化,MS 在挥发分扩散过程中形成的多孔结构被粘性塑料堵塞,阻止了挥发分析出;但在此过程中, 塑料热解产生的自由基与 MS 热解产生的自由基相互反应,使 MS 热解更为充分。因此, 出现了共热解的失重率实验值从高于理论值到低于理论值的过渡。在第Ⅳ阶段,塑料流动性进一步提高且几乎热解完全, 阻碍 MS 挥发分析出的作用逐渐减弱。

### 2.4 热解动力学分析

表 3 给出了 MS,MS/PP,MS/PET 的热解动力学参数。由表 3 可知: 拟合直线方程的相关系数 $R^2$ 均为 0.927~0.994,说明拟合结果可靠;MS 在热解阶段Ⅲ所需的表观活化能高于阶段Ⅱ, 这是因为随着热解温度升高,MS 的低沸点挥发分先释放出来, 高沸点挥发分须克服更高的能垒才能释放[16]。与 MS 单独热解相比,PP 的添加使共热解阶段Ⅱ, Ⅲ所需的表观活化能分别降低了 6.9%~24.8%,57.7%~76.7%;PET 的添加使共热解阶段Ⅱ, Ⅲ所需的表观活化能分别降低了 6.6%~14.8%,67.7%~73.6%。指前因子 $A$ 也随着塑料掺混比例的增加而减小, 这说明塑料掺混能够降低表观活化能, 且阶段Ⅲ所需的表观活化能降低程度最显著。MS/PP 共热解的表观活化能的实验值与理论值的偏差均为负值, 而 MS/PET 共热解的表观活化能的实验值与理论值的偏差几乎为正值。这可能是因为:在第Ⅱ阶段,PET 熔化后比 PP 更粘稠,导致 MS 传热恶化;在第Ⅲ阶段,PET 热解残留物会覆盖堵塞 MS 孔隙结构。上述原因导致 MS/PET 热解反应的实际速率低于理论速率,因此表观活化能的实验值较理论值大; 而 PP 热解会产生大量·$CH_3$ 和·H 自由基,可充分稳定 MS 热解的中间产物,且无剩余残留物,因此表观活化能的实验值较理论值小。

**表 3　MS,MS/PP,MS/PET 的热解动力学参数**

Table 3 The kinetic triplets of the pyrolysis of MS, MS/PP, MS/PET

| 样品 | | 热解阶段 | 拟合直线方程 | $R^2$ | 反应级数 $n$ | 表观活化能 $E$/(kJ·mol$^{-1}$) | | | 指前因子 $A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 实验值 | 理论值 | 偏差 | min$^{-1}$ |
| MS | | Ⅱ | $y$=−4 940.4$x$−3.6736 | 0.993 5 | 3 | 41.07 | | | 1 254.12 |
| | | Ⅲ | $y$=−17 383.8$x$+15.678 9 | 0.983 3 | 4 | 144.53 | | | 1.12×10$^{12}$ |
| MS/PP | 7:3 | Ⅱ | $y$=−4 597.4$x$−4.526 8 | 0.990 9 | 4 | 38.22 | 38.36 | −0.14 | 497.22 |
| | | Ⅲ | $y$=−7 353.8$x$−2.397 5 | 0.927 1 | 1 | 61.14 | 177.97 | −116.83 | 6 687.92 |
| | 5:5 | Ⅱ | $y$=−3 717.1$x$−6.767 7 | 0.990 2 | 4 | 30.90 | 32.83 | −1.93 | 42.76 |
| | | Ⅲ | $y$=−4 020.7$x$−7.908 7 | 0.941 9 | 0 | 33.70 | 93.99 | −60.29 | 14.78 |
| MS/PET | 7:3 | Ⅱ | $y$=−4 617.7$x$−4.163 3 | 0.994 0 | 4 | 38.39 | 39.24 | −0.85 | 718.34 |
| | | Ⅲ | $y$=−5 607.8$x$−3.782 7 | 0.973 7 | 2 | 46.62 | 33.99 | 12.63 | 1 276.40 |
| | 5:5 | Ⅱ | $y$=−4 209.1$x$−5.524 2 | 0.986 7 | 4 | 34.99 | 31.99 | 3.00 | 167.90 |
| | | Ⅲ | $y$=−4 588.9$x$−6.235 | 0.947 5 | 1 | 38.15 | 37.27 | 0.88 | 89.93 |

## 2.5　热解产物分析

根据 NIST 结果，将热解产物划分为 $CO_2$、脂肪烃、芳香烃、酮、醛、醇、羧酸、酯和其他。引入混合样品热解产物理论峰面积占比，与实验值进行比较[15]，评估 MS 和塑料共热解对产物组分的影响。

$$A_{i,\mathrm{cal}}=rA_{i,\mathrm{MS}}+(1-r)A_{i,\mathrm{P}} \tag{12}$$

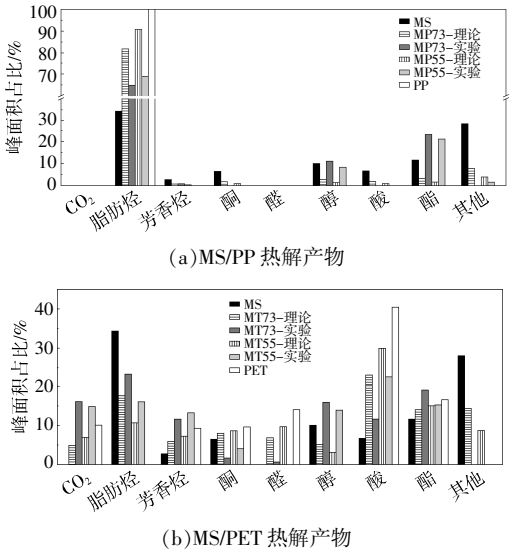
$$p_{i,\mathrm{cal}}=\frac{A_{i,\mathrm{cal}}}{A_{\mathrm{total,cal}}}=\frac{A_{i,\mathrm{cal}}}{\sum_i A_{i,\mathrm{cal}}} \tag{13}$$

$$\Delta p_i=p_{i,\mathrm{exp}}-p_{i,\mathrm{cal}} \tag{14}$$

式中：$A_{i,\mathrm{cal}}$ 为 MS/PP(MS/PET)第 $i$ 种热解产物峰面积的理论值；$A_{i,\mathrm{MS}}$ 为 MS 第 $i$ 种热解产物的峰面积；$A_{i,\mathrm{P}}$ 为 PP(PET)第 $i$ 种热解产物的峰面积；$p_{i,\mathrm{cal}}$ 为 MS/PP(MS/PET)第 $i$ 种热解产物峰面积占比的理论值；$A_{\mathrm{total,cal}}$ 为 MS/PP(MS/PET)热解产物总峰面积的理论值；$\Delta p_i$ 为 MS/PP(MS/PET)第 $i$ 种热解产物峰面积占比的理论值与实验值之差；$p_{i,\mathrm{exp}}$ 为 MS/PP(MS/PET)第 $i$ 种热解产物峰面积占比的实验值。

图 4 给出了 MS,MS/PP,MS/PET 热解产物峰面积占比的理论值和实验值。

从图 4 可以看出，MS 单独热解的产物主要为脂肪烃(34.35%)和含氧产物(酯、醇、酸、酮)(34.84%)，其中脂肪烃中约 92.1%为烯烃。结合表 1 可知，MS 的 C/H 较高，因此 MS 热解产物以烯烃和环烷烃为主[17]，且长链烷烃断裂产生的烷基自由基通常也会转化为烯烃[18]。PP 热解遵循随机断链的规则，其产物大多为聚合物碎片，分为烯烃和烷烃。PET 热解从酯基断开，产生 $CO_2$(10.07%)、




(a)MS/PP 热解产物




(b)MS/PET 热解产物

**图 4　MS/PP,MS/PET 热解产物的理论和实验峰面积占比**

Fig.4 Theoretical and experimental peak−area percentage of pyrolysis products from MS/PP and MS/PET

含氧有机物(40.44%的酸、16.56%的酯、14.03%的醛和 9.62%的酮)和芳香烃(9.28%)。

从图 4(a)可以看出，MP73,MP55 共热解产生的脂肪烃相对含量(分别为 64.81%和 68.91%)高于 MS 单独热解(34.35%)，其中烯烃相对含量分别增加了 51%和 34%，烷烃相对含量分别增加了 5 倍和 8 倍。然而，与理论值相比，碳氢化合物相对含量的实验值却分别有所降低。这是因为部分碳氢化合物会与 MS 丰富的官能团发生反应，生成其他类型有机物。MP73,MP55 共热解产生的含氧有机物相对含量(分别为 34.34%和 29.47%)低于 MS 单独热解(34.84%)，其中醇类和酯类有机物相对含量的实验值高于理论值，酮类和酸类有

机物相对含量的实验值低于理论值。这是因为在富氢环境及 MS 灰分催化作用下,MS 中部分碳水化合物发生脱氧反应[19],酮类和酸类被还原为醇,继而与酸反应生成酯。

从图 4(b)可以看出,MT73,MT55 共热解产生的含氧有机物相对含量（分别为 48.92%和 55.90%)高于 MS(34.84%)单独热解,其中醇类有机物的相对含量增加了 38%~58%,酸类有机物的相对含量增加了 73%~239%，酯类有机物的相对含量增加了 31%~64%。随着 MS 占比的增加,PET 脱羧反应增强，表现为酸类有机物的相对含量由 PET 单独热解时的 40.44%降至 11.62%，醇类有机物的相对含量由 PET 单独热解时的 10.05%增至 15.91%,$CO_2$ 的相对含量由 PET 单独热解时的 10.07%增至 16.08%。$CO_2$、醇类和酯类有机物相对含量的实验值分别比理论值高 7.89%~11.17%,10.76%~10.79%和 0.23%~5.03%,醛、酮、酸类及其他有机物相对含量的实验值均低于理论值。MT73,MT55 共热解时的芳香烃相对含量（分别为 11.61%和 13.23%)高于 MS(2.75%)和 PET(9.28%)单独热解，且脂肪烃和芳香烃相对含量的实验值高于理论值。这是因为在共热解过程中,来自 PET 的·H 自由基会在分子间移动，促进了 PET 的脱羧和脱羰反应,形成羟基和 $CO_2$[20];且 MS 和 PET 热解产物的相互作用促进了碳水化合物脱氧裂解成脂肪烃(主要为烯烃),裂解后的脂肪烃会通过芳构化、环化和低聚反应生成芳香烃[19]。

由于 MS,PP 和 PET 单独热解时有重叠的温度区间,因此,MS/PP,MS/PET 共热解时可能发生交联反应,产物发生选择性分布。图 5 给出了热解产物的碳数分布情况。

从图 5 可以看出,MS,MS/PP,MS/PET 热解产物的碳数均多数不大于 C10，而 PP 的添加使 C30+有机物的相对含量增加,PET 的添加使 C10~C15 有机物的相对含量显著增加。

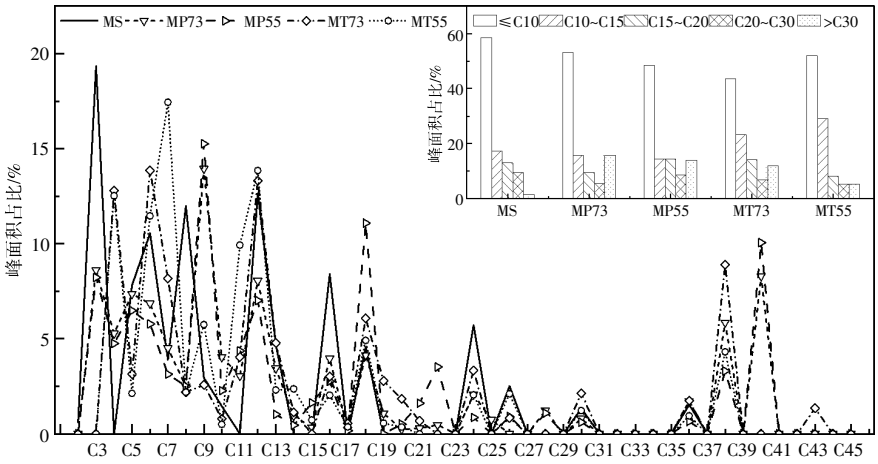



**图 5　MS,MS/PP,MS/PET 热解产物的碳数分布**

Fig.5 Carbon number distribution of pyrolysis products from MS,MS/PP,MS/PET

## 3　结论

本文利用热重分析法研究了 MS,MS/PP,MS/PET 的热解失重特性,并辅以 Coats-Redfern 积分法获得了热解机理函数、表观活化能和指前因子等关键动力学参数，利用 Py-GC/MS 分析了 MS,MS/PP,MS/PET 的热解产物分布,得出如下结论。

①MS,PP 和 PET 单独热解的失重峰存在重叠温区,初步证明了共热解的适用性。MS/PP,MS/PET 共热解可有效减少固体残留，使热解过程向低温区偏移,降低热解反应的能耗。

②MS/PP 共热解的 $S_N$ 优于 MS/PET，这是因为 PP 含氢量更高，可产生大量·$CH_3$ 和·H 自由基，使 MS 热解更容易且稳定充分地进行;MS/PET 共热解时,PET 热解残留物会与 MS 热解炭在高温区反应,导致 DTG 曲线出现额外肩峰。

③PP 和 PET 的掺混均能降低 MS 热解的表观活化能，增强反应活性。尤其在热解阶段Ⅲ,PP,PET 掺混对重质分子热解所需表观活化能的降低程度更大。

④MS/PP 共热解显著提高了 C30+有机物的相对含量,并促使 MS 中碳水化合物脱氧,提高了脂肪烃的相对含量;MS/PET 共热解主要提高了 C10~C15 产物的相对含量,促进了脱羧、脱羰反

应,提高了醇类和脂肪烃的相对含量,同时促进了芳构化和环化反应,提高了芳香烃的相对含量。

**参考文献:**


[1] 赵莹莹,赵青玲.污泥资源化利用技术的研究进展[J].能源研究与利用,2023,(5):40-44.

[2] 谢炎东,蒋心茹,闫志英,等.果蔬废弃物与剩余污泥协同厌氧消化特性研究[J].可再生能源,2022,40(1):8-14.

[3] Zhong M,Li J,Zhou L,et al. Co-pyrolysis of cellulose and polyethylene terephthalate by TG-MS:Pyrolysis behavior, conventional gas and solid phase product characteristics [J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2023,172:106002.

[4] Miandad R,Rehan M,Barakat M A,et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste:Moving toward pyrolysis based biorefineries [J].Frontiers in Energy Research, 2019,7:437000.

[5] Mong R-G,Tan H,Chin Vui Sheng D D,et al. A review on plastic waste valorisation to advanced materials: Solutions and technologies to curb plastic waste pollution [J].Journal of Cleaner Production,2024,434: 140180.

[6] Geyer R,Jambeck J R,Law K L. Production,use,and fate of all plastics ever made [J].Science Advances, 2017,3(7):e1700782.

[7] Ding Z, Liu J, Chen H, et al. Co-pyrolysis performances,synergistic mechanisms,and products of textile dyeing sludge and medical plastic wastes [J]. Science of the Total Environment,2021,799:149397.

[8] 赵佳琪,黄亚继,李志远,等.污泥和聚氯乙烯共热解三相产物特性[J].化工进展,2023,42(4):2122-2129.

[9] Lee W B,Jae J,Kim J H,et al. Co-feeding effect of municipal sludge on the pyrolysis of polyethylene terephthalate[J].Korean Journal of Chemical Engineering, 2023,40(11):2701-2707.

[10] Plastic Europe. Plastics-the Facts 2022 [R].Brussels: Plastics Europe,2022.

[11] 徐期勇,章佳文,刘虎,等.市政污泥与木屑共热解特性及动力学分析[J].可再生能源,2021,39(9):1150-1156.

[12] Singh R K, Ruj B, Sadhukhan A K, et al. A TG-FTIR investigation on the co-pyrolysis of the waste HDPE, PP,PS and PET under high heating conditions [J]. Journal of the Energy Institute,2020,93 (3):1020-1035.

[13] 李晓娜,潘超,宋洋,等.典型塑料与生物质废弃物的共热解技术及高值化利用[J].环境科学研究,2023,36(9):1765-1778.

[14] 朱琦.典型塑料的催化热解动力学研究及积碳特性分析[D].天津:河北工业大学,2020.

[15] He T,Tong C,Chen L,et al. Pyrolytic kinetics,products and reaction mechanisms of invasive plant and high-density polyethylene:TG,Py-GC/MS and DFT analysis [J].Fuel,2021,303:121231.

[16] 谢磊,李爱民,高宁博,等.含油污泥大物料热重实验研究[J].热力发电,2014,43(3):52-57,64.

[17] Chen L,Zhang X,Sun L,et al. Study on the fast pyrolysis of oil sludge and its product distribution by PY-GC/MS [J].Energy & Fuels,2016,30 (12):10222-10227.

[18] 李俏虹.含油污泥热解产物特性的研究[D].大连:大连理工大学,2021.

[19] Qi P,Chang G,Wang H,et al. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic co-pyrolysis of microalgae and polypropylene using HZSM-5 [J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2018,136:178-185.

[20] Kusch P. Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) [J].Comprehensive Analytical Chemistry,2017,75:169-207.

# Research on co-pyrolysis characteristics and kinetics of municipal sludge and waste plastics

Li Lianming[1], Pan Yu[2], Song Kun[2], Li Pei[2], Wang Yihong[1], Gong Jun[1], Li Kai[1], Huang Qunxing[2]
(1.Jiaxing New Jies Heat & Power Co.,Ltd., Jiaxing 314024, China; 2.Institute for Thermal Power Engineering of Zhejiang University, Hangzhou 310013, China)

**Abstract**: This study employed municipal sludge (MS), polypropylene (PP), and polyethylene terephthalate (PET) as feedstocks to investigate the effects of plastic co-feeding on the pyrolysis characteristics and product distribution of MS. The mass changes and kinetic properties associated with the co-pyrolysis of MS/PP and MS/PET blends were obtained by thermogravimetric analysis coupled with the Coats-Redfern integral method. Additionally, the compositions of the resulting co-pyrolysis products were analyzed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The results indicated that the synergistic effects observed during the co-pyrolysis of MS/PP and MS/PET shifted the pyrolysis process toward lower temperatures and enhanced the overall conversion efficiency. The apparent activation energy required for the co-pyrolysis of both MS/PP and MS/PET blends was lower than that for MS mono-pyrolysis. Moreover, the addition of PP and PET led to a more pronounced reduction in the apparent activation energy associated with the pyrolysis of heavy molecular-weight species in the high-temperature region. Compared to the mono-pyrolysis of MS, co-pyrolysis of MS/PP increased the relative contents of C30+ organics and aliphatic hydrocarbons, whereas co-pyrolysis of MS/PET not only primarily enhanced the relative yield of C10~C15 products, but also increased the relative contents of alcohols, aliphatic and aromatic hydrocarbons.

**Keywords**: municipal sludge; polypropylene; polyethylene terephthalate; co-pyrolysis