

介孔生物炭负载 MgO 纳米颗粒制备及其催化 PVC 热解脱氯研究

王瓶瓶, 刘武军*

(中国科学技术大学 环境科学与工程系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 热解是处理聚氯乙烯(PVC)塑料的重要方法。然而, PVC 热解过程中产生的氯污染严重影响了热解产物的应用价值, 是其热解资源化过程中的一大挑战。为了应对这个挑战, 提出催化 PVC 热解脱氯的思路, 通过设计合理的脱氯催化剂来实现 PVC 热解过程中氯高效固定。首先通过热解水合氯化镁负载的生物质大规模制备介孔生物炭负载 MgO 纳米颗粒。该方法在以接近 40% 的产率获得介孔生物炭负载 MgO 纳米颗粒材料的同时, 还可以 55% 的产率获得以酚类物质为主要成分的生物油, 实现生物质废弃物的无害化处置和资源回收。将制备得到的介孔生物炭负载 MgO 纳米颗粒材料作为催化剂用于催化 PVC 热解脱氯, 可将 PVC 中的氯高效固定在热解炭中。具体而言, 氯在热解残炭中的固定效率可从未加催化剂时的 10% 左右提升到催化热解后的 80%, 显著避免其挥发至热解油或气相中造成二次污染, 实现了废弃 PVC 热解资源化过程的污染控制。

关键词: 生物炭; MgO; 聚氯乙烯; 热解; 脱氯

中图分类号: X705

文献标识码: A

Synthesis of Mesoporous Biochar-Supported MgO Nanoparticles and Their Performance in Catalytic Dechlorination of PVC Pyrolysis

WANG Pingping, LIU Wujun*

(Department of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Pyrolysis is an important method for treating PVC waste and recovering resources. However, the formation and emission of chlorine (Cl)-based compounds (e.g., HCl and small molecule chlorinated hydrocarbons) during PVC pyrolysis significantly limit the potential applications of the pyrolysis products. This poses a major challenge for PVC waste treatment via pyrolysis. To address this challenge, we propose a catalytic pyrolysis method for the dichlorination of PVC without affecting the quality of the pyrolysis products. Mesoporous biochar-supported magnesium oxide nanoparticles were investigated as the catalyst for catalytic dichlorination during PVC pyrolysis. The catalyst can be produced on a large scale through pyrolysis of lignocellulosic biomass supported with hydrated magnesium chloride. During material preparation, mesoporous biochar-supported magnesium oxide nanoparticles can be obtained in a yield of nearly 40%. Simultaneously, bio-oil, in which phenolic compounds are the main components, can be obtained with a yield of 55%, achieving environmentally friendly disposal and resource recovery of biomass waste. The synthesized mesoporous biochar-

收稿日期: 2024-12-09

修回日期: 2025-02-24

接受日期: 2025-02-28

DOI: 10.20078/j.ep.20250314

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22122608)

第一作者: 王瓶瓶(2002—), 女, 安徽霍邱人, 硕士研究生, 主要研究方向为有机固废资源化利用。E-mail: wangpingping@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 刘武军(1985—), 男, 江西高安人, 教授, 主要研究方向为有机固废污染控制和清洁转化。E-mail: liuwujun@ustc.edu.cn

supported magnesium oxide nanoparticle was then used as a catalyst for dechlorination of PVC via pyrolysis, efficiently immobilizing the chlorine from PVC in the pyrolytic char. During the catalytic pyrolysis process, hydrogen chloride emissions are reduced to 20%, compared to 90% in conventional pyrolysis without catalysis. During typical PVC pyrolysis, the hydrogen chloride formed in situ reacts with O^{2-} active sites on MgO surface in the catalyst to form $MgCl_2$, thereby fixing the Cl from the PVC in the pyrolytic char. The active sites, specific surface area and pore structure of the catalyst play a crucial role in this process, significantly enhancing the adsorption and conversion efficiency of chlorine. The abundance of C—Cl bonds in the PVC pyrolysis products at different temperatures was further compared using a Thermogravimetric Infrared Spectroscopy (TG-FTIR) to evaluate the dechlorination efficiency of the catalytic pyrolysis process, demonstrating that the abundance of C—Cl bonds in the products from non-catalysis is significantly higher than that from catalytic pyrolysis. This process effectively minimizes secondary pollution caused by the volatilization of Cl-based compounds into pyrolysis oil or gas, thereby simultaneously achieving pollution control and resource recovery during the pyrolysis of waste PVC plastics. This work presents a novel waste-to-resource approach, offering significant application potential and value.

Keywords: Biochar; MgO; PVC; Pyrolysis; Dechlorination

0 引 言

聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC)是世界上产量位居第三的合成聚合物塑料(仅次于聚乙烯和聚丙烯)^[1]。PVC因良好的加工性能、成本低、耐化学性强而被广泛应用于建筑、包装、医疗、汽车等领域^[2]。PVC在日常生活中主要以硬质和软质2种形式存在,硬质PVC用于管道、电线外皮等,软质PVC用于塑料薄膜、软管、玩具等^[3]。全球每年生产大约4 000万t PVC,由于PVC的广泛使用,每年产生的废弃PVC塑料量巨大^[4]。通常PVC废弃塑料的产生可以分为以下3个阶段^[5]。(1)生产阶段:在生产过程中,PVC的生产废料和边角料会成为工业废弃物。(2)消费阶段:PVC材料在各种产品中得到广泛应用,例如建筑材料(如PVC管道、窗框)、包装材料(如PVC薄膜)、电缆、电器外壳、医疗用品等。使用寿命到期或产品损坏后,这些PVC产品会转化为废弃塑料。(3)废弃阶段:废弃的PVC塑料在最终处理前通常会被弃置于垃圾填埋场、焚烧场或被回收。PVC材料由于耐久性而在环境中存在时间较长,给环境带来一定压力。同时,PVC废弃塑料若处理不当将对环境和人类健康造成一系列危害^[6-7]。PVC中含有氯元素,故燃烧或热解可能释放有毒的HCl气体,HCl气体对呼吸系统有害,且腐蚀性强。若PVC焚烧时温度过高,还可能生成二噁英

等有毒化学物质,其中二噁英属于强致癌物,对生态系统和人类健康构成严重威胁^[8-9]。在环境中堆积的废弃PVC塑料降解速度缓慢,但长期存在可能导致土壤和水源的污染。若PVC废弃物进入水体,可能影响水生生物,甚至通过食物链进入人体,造成健康风险^[10-11]。此外,PVC作为重要的塑料材料,其废弃物若未能有效回收或处理,便失去了资源利用的潜力,导致资源浪费^[12]。

因此,对PVC废弃塑料进行无害化处置和资源回收显得至关重要。目前常用的PVC废弃塑料处理处置方法包括机械回收、热解、焚烧、化学回收、填埋等^[13-24]。其中,热解被认为是前景最广阔的一种PVC处理处置和资源化回收方法^[25]。热解是在缺氧环境下热化学分解有机物,在PVC无害化处置和能源资源化利用方面具有如下优势:(1)由于快速热解过程在缺氧条件下进行,因此过程中生成多溴代二苯并二噁英和呋喃(PBDD/Fs)等持久性有机污染物的概率大幅降低;(2)快速热解过程的能量消耗较低,通常只占废弃塑料所含能量的10%左右;(3)在热解过程中,废弃塑料中聚合物结构发生一系列热分解反应,转变成小分子气体或者液体,可以用作燃料或者化学品原料。因此,热解过程可将原本是石油制品的PVC重新分解成为液体油品,从而实现“从哪里来,回哪里去”的循环经济宗旨。该技术不仅可以有效地回收资源和能源,而且能够避免产生大量温室

气体排放,同时也避免占用大量的填埋空间。因此,热解是较为理想的PVC无害化处置和资源回收的方法。

然而,在PVC热解过程中,除了回收热解油和气体燃料资源,氯元素存在于热解油中会对其品质造成严重的影响^[26-27]。因此,PVC热解资源化的关键之一在于氯的固定,使其无法大量转移到挥发相(热解油和气)中,避免含氯有机物对环境的危害和热解油和气品质的影响。碱性氧化物尤其是CaO,因其价格低廉,广泛易得且可以与PVC热解产生的HCl反应成盐,可将氯元素固定在热解炭中而被广泛应用于PVC的催化脱氯^[28]。然而,在热解过程中,CaO容易烧结失效,且其碱性较强,容易对热解过程产生影响,降低热解油的产率和品质。与CaO相比,MgO的碱性适中,更容易专注于脱氯而不会对PVC的主链热解产生负面影响。此外,与CaO不同的是,MgO更容易制备成尺寸较小的纳米颗粒。MgO纳米颗粒由于体积小,有更多的棱角,因而具有更多的碱性位点^[29]。因此,与常规MgO材料相比,MgO纳米颗粒具有更多的氯捕获活性位点,从而实现更高效的氯捕集。为了避免团聚,MgO纳米颗粒通常在固体载体上合成。其中碳质材料因其孔隙度明确、比表面积大而被广泛使用作载体。

在大量前期工作的基础上,本团队提出了一种简单且可持续的方法,通过快速热解加载MgCl₂的废生物质来合成介孔碳负载的MgO纳米颗粒^[30]。生物质作为吸附剂吸附MgCl₂,可以容易地获得负载MgCl₂的生物质^[31]。在快速热解过程中,MgCl₂被分解形成MgO纳米颗粒,生物质被分解碳化形成介孔碳,介孔碳可以作为稳定MgO纳米颗粒的载体。此外,除了介孔碳稳定的MgO纳米颗粒外,还可以生产生物油。这是一种可再生的液体,可以用作燃料或化学品的来源。在整个过程中,不需要额外的能量。更重要的是,使用过的MgO纳米颗粒可以直接储存,无需再生。将合成的介孔生物炭负载MgO纳米颗粒的材料作为催化剂,用于催化PVC热解脱氯。

1 实验材料与方法

1.1 材料准备

本实验中所使用的生物质为锯末,来源于中国合肥的一家木材处理厂。锯末是一种天然资源丰富的木质纤维素废弃物。使用高速旋转切割研

磨机将锯末粉碎至所需粒度,收集粒径小于0.15 mm(150目)的颗粒。在378 K的烘箱中干燥过夜以去除水分。六水氯化镁(MgCl₂·6H₂O,纯度99%)购自国药集团化学试剂有限公司,实验中直接使用,无需进一步纯化。实验中所用的PVC为纯粉末状(购自ALDRICH Chemistry, USA),在后续热解实验中直接使用。

1.2 MgCl₂ 负载生物质的制备

以锯末为吸附剂,通过室温吸附法负载MgCl₂。将10.0 g锯末与2 000 mL MgCl₂溶液(Mg浓度为1 540 mg/L,模拟海水中平均Mg含量)混合,置于恒温振荡器中以500 r/min搅拌300 min。随后过滤分离混合物中的液相,将固体残留物在378 K下干燥至恒定湿度,再次过筛,收集粒径小于150目的颗粒用于后续实验。

1.3 热解实验

1.3.1 催化剂制备

将一定量的负载MgCl₂的生物质置于固定床反应器中,先用200 mL/min的N₂吹扫20 min,以清除系统中的空气。反应器的加热区温度设定在773~973 K,在达到目标温度后,将生物质通过活塞迅速送入反应器中。热解过程中产生的挥发性化合物由N₂携带,经过冰水冷却系统进行冷凝,收集生成的生物油。实验结束后,加热区保持恒定温度1 h以完成进一步碳化。最终,反应器冷却至室温,收集固体残余物,标记为介孔碳稳定MgO纳米颗粒(mPC-MgO)。

1.3.2 热解PVC

实验设备的结构如图1所示,包含材料进料装置、固定床反应器(配有温度控制装置、冷却系统、气体质量流量调节器)以及气体收集和分析装置。在每次实验开始前,通过吹扫N₂气体(200 mL/min)对反应器脱氧30 min。随后,将1.0 g PVC粉末与2.0 g mPC-MgO均匀混合后引入加热室中,加热室温至预定水平280 K并保持60 min。实验结束后,收集固体残余物进行分析。

1.4 催化剂的表征

通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES, Perkin-Elmer Optima 7 300 DV, 美国)测定mPC-MgO的镁含量。

在X射线衍射仪,XRD(Rigaku MXP AHF, 日本)上使用Cu K α 辐射源($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)测定样品的衍射图谱,扫描范围为 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。

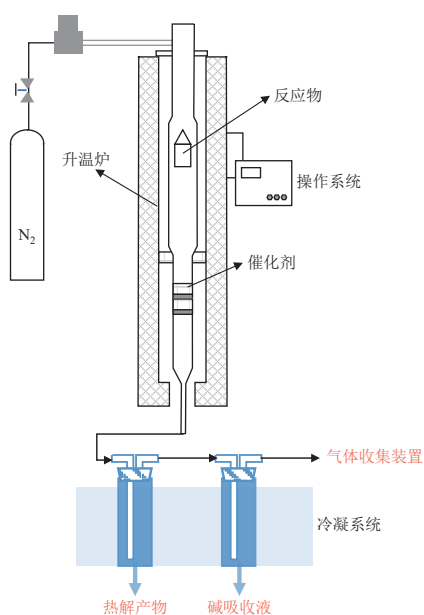


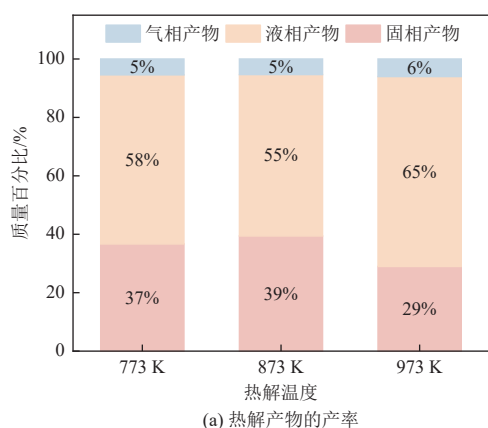
图 1 热解反应装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the pyrolysis reactor

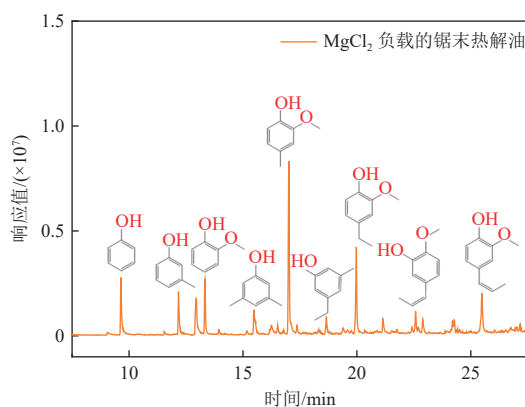
采用气相色谱-质谱仪(GC-MS; HP-5 MS, 美国)分析了热解油产物的成分。

使用 Micromeritics Gemini 设备(ASAP 2020 M+C, 美国)测量样品的 N₂ 吸附-脱附等温线, 比表面积通过 BET 方法计算, 孔体积通过相对压力为 0.99 时吸附的 N₂ 量获得。

结合扫描电子显微镜(SEM, FEI Sirion 200, 美国)分析样品的形貌, 配备能量色散 X 射线(EDX)光谱仪用于元素分布测定。



(a) 热解产物的产率



(b) 热解生物油的气相色谱-质谱联用(GC-MS)图谱

图 2 (a)不同热解温度下热解产物的产率, (b)热解生物油的气相色谱-质谱联用(GC-MS)图谱

Fig. 2 (a) Yields of pyrolysis products at different pyrolysis temperatures. (b) Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) chromatogram of pyrolysis oil

2.2 mPC-MgO 催化剂的结构和组成特征

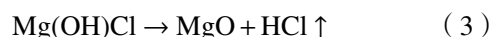
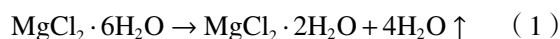
2.2.1 mPC-MgO 的元素组成分析

为了准确评估 mPC-MgO 催化剂中 Mg²⁺ 的含

2 结果与讨论

2.1 mPC-MgO 颗粒的合成

本实验采用一种创新方法合成 mPC-MgO 催化剂, 将预加载了 MgCl₂ 的生物质通过快速热解转化为碳质材料。在热解过程中, 生物质在 1~2 s 内以超过 300 K/s 的加热速率从室温迅速升高到反应器温度(约 773~973 K)。较高的加热速率使得生物质中的成分(如木质素、纤维素、半纤维素等)迅速分解成挥发性物质, 并冷凝形成生物油^[32]。同时, MgCl₂·6H₂O 在高温下脱水分解为 MgO, 生成的 MgO 纳米颗粒被碳化后的生物质支撑, 形成稳定的 mPC-MgO, 如反应方程式(1)~(3)^[33]。通过这一过程得到的 mPC-MgO, 催化剂具有较高的比表面积和良好的孔隙结构, 为后续 PVC 热解脱氯反应提供了丰富的氯捕集位点。



实验考察了不同热解温度下 mPC-MgO 以及生物油的产率, 如图 2(a)所示, 在热解温度为 873 K 时, mPC-MgO 材料的产率最高达到 39%, 同时, 生物油的产率可达 55%, 而生物油的主要成分为各种取代酚类化合物(图 2(b)), 后续可以通过升级提质, 获取各种高价值化学品或者生物能源。

量, 通过 ICP(感应耦合等离子体发射光谱)测试了 mPC-MgO 催化剂的元素组成。图 3 显示了经过快速热解反应后得到的催化剂中 Mg²⁺ 的含量。

测试结果显示, mPC-MgO-773K 催化剂中的 Mg^{2+} 含量为 19.6%, mPC-MgO-873K 催化剂中的 Mg^{2+} 含量为 22.5%, mPC-MgO-973K 催化剂中的 Mg^{2+} 含量为 26.7%, 这表明该合成方法成功地将海水中的 $MgCl_2$ 转化为 MgO , 并且在较高温度下, 催化剂中 Mg^{2+} 的稳定性和保留程度更高, 为催化反应提供了丰富的活性位点。

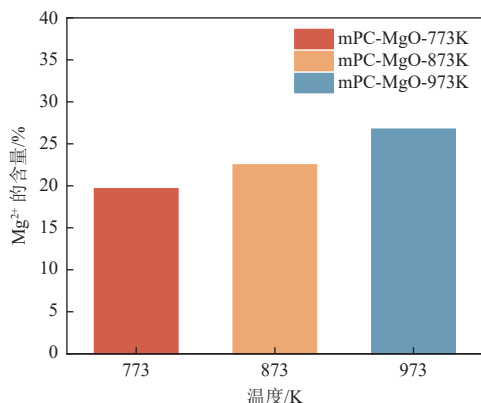


图 3 不同热解温度下获得的 mPC-MgO 材料的镁含量分析

Fig. 3 Analysis of Mg content in mPC-MgO materials obtained at different pyrolysis temperatures

2.2.2 mPC-MgO 的表面孔隙结构及比表面积

作为一种催化脱氯及氯捕集材料, mPC-MgO 的表面孔隙结构至关重要。根据 N_2 吸附-脱附实验, 得到了 mPC-MgO 催化剂的吸附等温线, 如图 4 所示。从图中可以看出, mPC-MgO 材料的吸附等温线呈现出典型的 H3 型滞后环, 这表明该材料具有显著的介孔结构^[34]。通过 BET 方法分析了材料各种孔隙结构(微孔、介孔和大孔)的分布情况以及比表面积的数值。如图 5 所示, 随着温度的升高, 比表面积逐渐增加, 表明较高的温度有助于催化剂表面活性位点的生成。mPC-MgO-

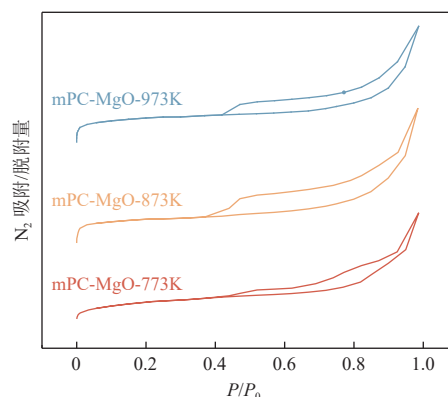


图 4 不同温度下获得 mPC-MgO 材料的 N_2 吸附脱附曲线图

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of mPC-MgO materials obtained at different temperatures

973K 的比表面积最大, 表明在此温度下催化剂的表面更加开阔, 可能提供更多的反应位点, 有助于提升催化性能(图 5(a))。随着温度的升高, 平均孔径逐渐减小, 这可能是由于高温处理导致催化剂表面微孔结构的增加, 使得孔径变得更加细小。mPC-MgO-973K 的孔径最小, 意味着在这一温度下催化剂的孔隙结构更紧密, 有可能提高其对小分子物质的吸附能力(图 5(b))。mPC-MgO-873K 的总孔容最大, 表明该温度下的催化剂孔隙结构较为宽松, 能够容纳更多分子。mPC-MgO-973K 的总孔容虽然较 mPC-MgO-873K 稍低, 但依然保持较好的孔隙结构。这表明高温处理虽然可能减少了部分孔体积, 但仍保持了一定的孔隙度, 这对于催化反应仍然具有积极作用(图 5(c))。mPC-MgO-973K 的微孔孔容最大, 表明该温度下催化剂的微孔结构得到了显著增强。微孔对于小分子反应物的吸附和扩散尤为重要^[35], 因此 mPC-MgO-973K 催化剂可能具备较好的分子筛作用, 有利于催化反应的进行(图 5(d))。

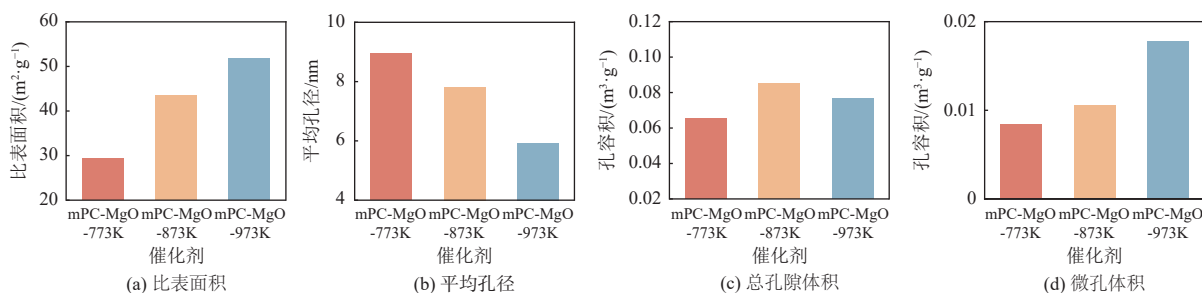


图 5 不同温度下获得 mPC-MgO 材料的 (a) 比表面积, (b) 平均孔径, (c) 总孔隙体积, (d) 微孔体积

Fig. 5 (a) Specific surface areas, (b) average pore sizes, (c) total pore volume, and (d) micropore volume of mPC-MgO materials obtained at different temperatures

综合比表面积、孔径和孔容等数据, mPC-MgO-973K 催化剂可能表现出较好的综合催化性能。尽管总孔容略低于 mPC-MgO-873K, 但其较高的比表面积和微孔孔容可能使其在催化反应中更具优势。实验的后续目标是提高催化剂的吸附能力并增加反应的活性位点, 973 K 的处理温度显然更为优越。BET 和 N₂ 吸附-脱附曲线表明, mPC-MgO 催化剂具有丰富的孔隙结构, 并且其比表面积较高, 能够提供更多的表面活性位点来促进反应。催化剂的介孔结构有助于大分子反应物的传输和扩散, 这为 PVC 热解脱氯反应提供了理想的催化环境^[36]。

2.2.3 XRD 和 XPS 分析

不同温度下制备的 mPC-MgO 的 XRD 图谱如图 6 所示, $2\theta = 37.1^\circ$ 、 43.1° 、 62.5° 、 74.7° 和 78.6° 的 5 个衍射峰分别对应于 MgO 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面 (参考标准谱图 JCPDS 65-0476)。这些衍射峰表明 MgO 的晶格结构是规则的, 且形成了 MgO 微晶。特别地, 随着热解温度的变化, MgO 的主要衍射峰位没有发生明显的变化, 且峰强度维持稳定, 表明 mPC-MgO 的晶体结构保持稳定, 且热稳定性较好。这说明催化剂的晶体结构在较高温度下未发生明显变化, 保

持了良好的结晶度, 从而有助于维持催化剂的长效稳定性。

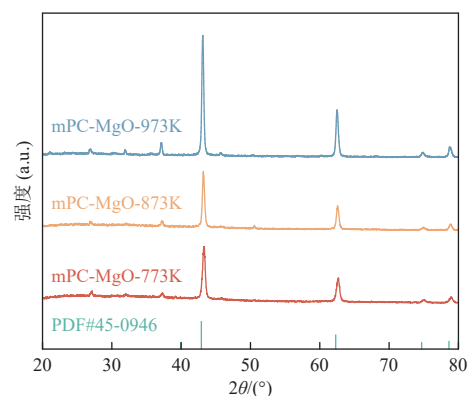


图 6 不同温度下获得 mPC-MgO 材料的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of mPC-MgO materials obtained at different temperatures

通过 XPS 分析 (图 7) 进一步验证了 MgO 催化剂表面的化学状态。MgO 表面主要以 Mg²⁺ 和 O²⁻ 的形式存在, Mg²⁺ 和 O²⁻ 是 MgO 的典型化学态, 表明 MgO 的主要成分是镁氧化物。随着温度从 773 K 升高到 973 K, MgO 表面的 Mg²⁺ 含量可能会有变化。这表明高温下 MgO 催化剂的表面可能经历了一些结构变化, 比如晶体结构的微调或表面氧离子的重新分布, 可能影响催化性能^[37]。

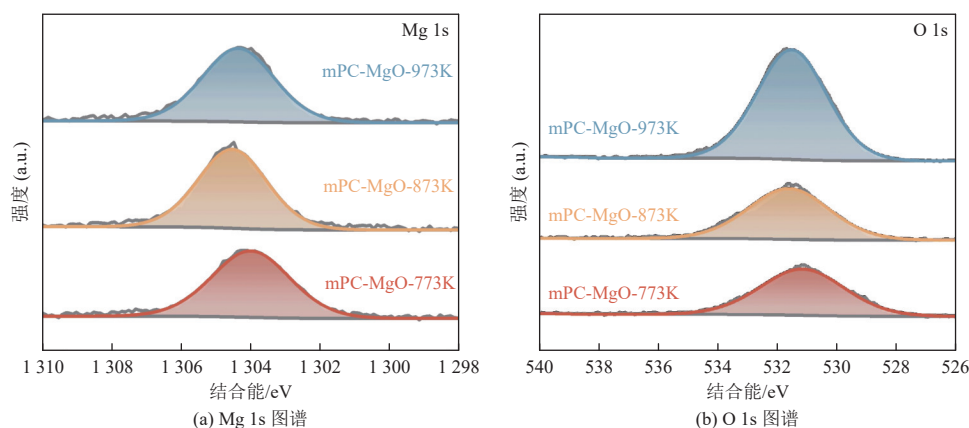


图 7 不同温度下获得 mPC-MgO 材料的 X-射线光电子能谱图
Fig. 7 XPS spectra of mPC-MgO materials obtained at different temperatures

2.3 mPC-MgO 催化 PVC 热解脱氯反应性能评价

图 8 分析了添加 mPC-MgO 作为热解催化剂与未添加催化剂条件下 PVC 热解产生 HCl 的情况。相较于不添加催化剂单独热解 PVC 的情况, 添加不同温度下制得的 mPC-MgO 催化剂显著增强了氯的吸附效果。mPC-MgO-773K、mPC-MgO-873K、mPC-MgO-973K 对于 PVC 热解过程脱除 HCl 的效率分别增强了 52%、68%、85%。特别

地, 在 mPC-MgO-973K 催化剂的作用下, PVC 热解产生的绝大部分氯被有效固定。随着温度从 773 K 升高到 973 K, 催化剂对氯的吸附能力逐渐增强。这表明高温有助于提高催化剂对 HCl 的吸附能力, 可能是因为高温促进了催化剂的比表面积和微孔孔容增加, 使催化剂表面生成更多的活性位点, 或者使得 MgO 表面更易与 HCl 发生反应, 生成 MgCl₂。

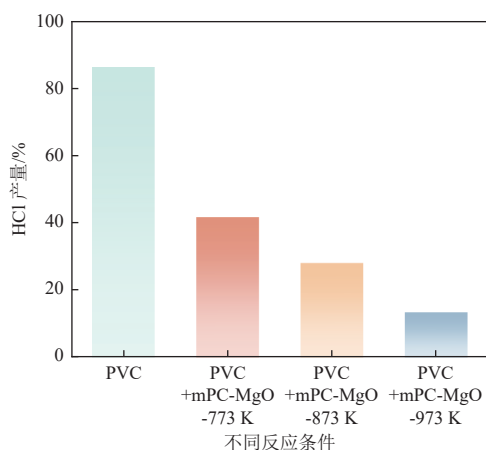


图 8 mPC-MgO 催化 PVC 热解脱氯反应的脱氯性能
 Fig. 8 Dechlorination performance of mPC-MgO for the catalytic pyrolysis dichlorination of PVC

通过 SEM 观察(图 9)发现 mPC-MgO 催化剂的表面呈现均匀的纳米颗粒分布。催化剂表面具有一定的孔隙度,呈现出疏松的孔隙结构,这与其介孔特性相吻合。颗粒间的空隙为反应物提供了

充分的扩散空间,同时避免了颗粒的团聚现象,确保了催化剂的高效性。

能谱分析(EDS)图像进一步验证了催化剂中 Mg 和 O 元素的分布情况(图 10)。EDS 分析表明, MgO 催化剂的表面均匀分布着 Mg 和 O 元素,且在反应过程中,氯元素逐渐被吸附到催化剂表面。反应后, MgO 表面氯含量显著提高,证明 MgO 在 PVC 热解过程中有效吸附了 HCl。

进一步通过热重-红外光谱对比了不同温度下 PVC 热解产物中 C—Cl 丰度,以评估其热解的脱氯情况。从图 11 中可知,当 PVC 在未添加催化剂的情况下进行热解,其总体产物中呈现明显的 C—Cl 键丰度,并且在 300 °C 的情况下丰度显著高于 400 °C,证明 PVC 在低温情况下单独热解脱氯效果并不明显。添加了催化剂后,热解总体产物中 C—Cl 键的丰度显著降低,证明其催化脱氯的效果显著。

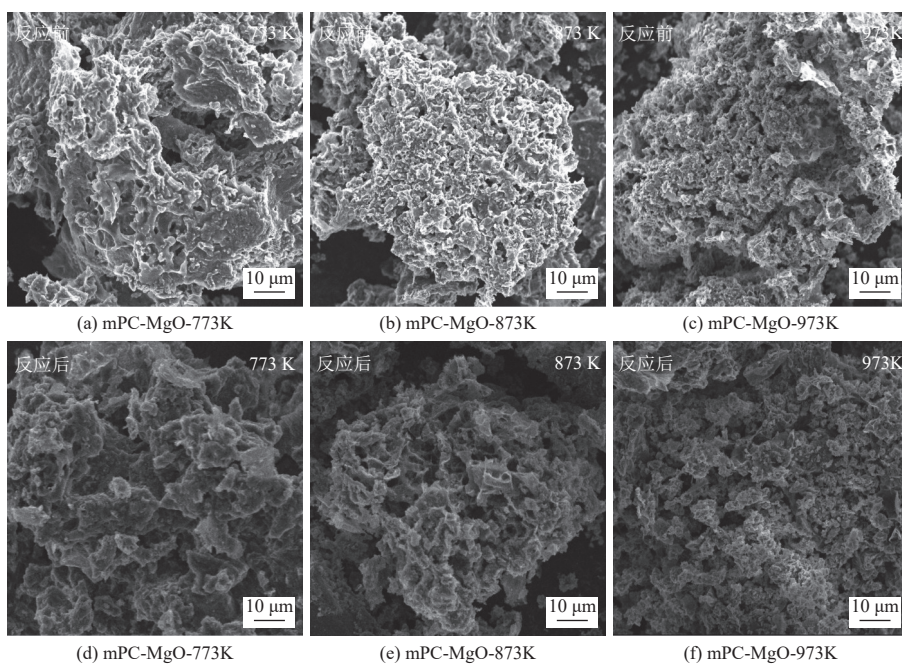


图 9 热解反应前后 mPC-MgO 催化剂的形貌特征

Fig. 9 Morphological characterization of various mPC-MgO catalysts before and after pyrolysis

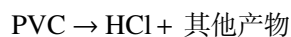
2.4 催化 PVC 脱氯反应机理探究

结合前述的表征结果,可以推测 PVC 热解脱氯反应的机理。在此过程中, MgO 催化剂通过其表面的 O^{2-} 活性位点与 HCl 发生反应,生成 $MgCl_2$ 和水蒸气(H_2O)。可以分为以下几个步骤。

(1) PVC 的热解分解

在热解过程中, PVC 通过加热分解为 HCl 和

其他气体产物。PVC 中的氯被释放出来,并与热解过程中产生的其他挥发性有机化合物一起形成气体^[38]。



(2) MgO 催化剂表面与 HCl 反应

在热解反应中,生成的 HCl 与 MgO 催化剂表面的 O^{2-} 发生反应。 O^{2-} 是 MgO 催化剂表面活性

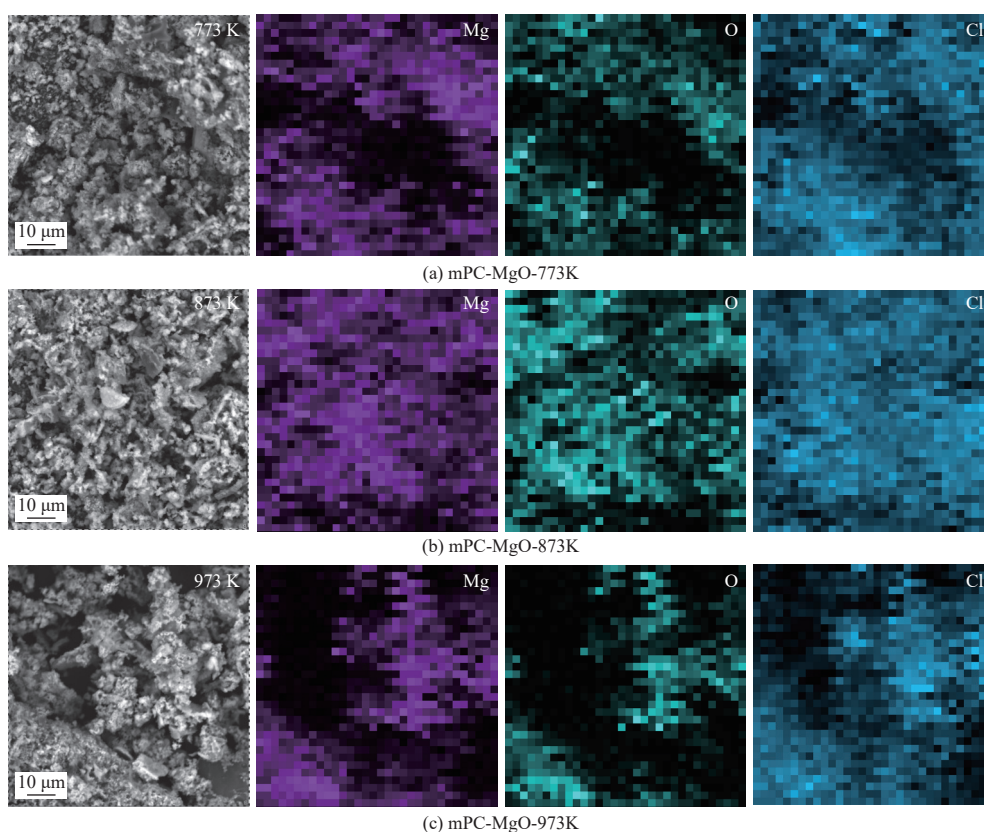


图 10 热解反应后 mPC-MgO 催化剂 SEM-EDS 图
Fig. 10 SEM-EDS mapping of the mPC-MgO catalyst after pyrolysis

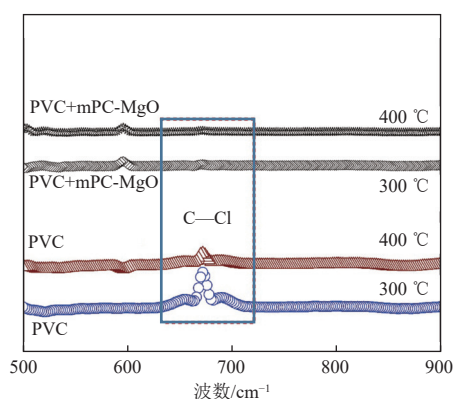
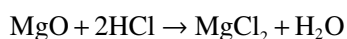


图 11 热重-红外光谱分析对比催化热解过程的脱氯效果
Fig. 11 Comparison of dechlorination performance in catalytic pyrolysis using TG-FTIR analysis

位点的一部分, 其与 HCl 反应生成 $MgCl_2$ 和 H_2O 。这一反应步骤是脱氯的关键, 能够有效地去除 PVC 热解过程中产生的 HCl。



MgO 催化剂表面活性位点上的 O^{2-} 与 HCl 反应, 生成 $MgCl_2$ 和 H_2O 。这个过程表明, MgO 不仅作为热解反应的支持物质, 而且通过表面反应吸附和转化 HCl^[39]。

(3) 氯的吸附与转化

在反应过程中, MgO 催化剂通过吸附 HCl 来促进其转化。根据前述的 BET 数据和氯的吸附数据, 随着温度的升高, mPC-MgO 催化剂对氯的吸附能力增强了 85%。特别是在 973 K 时, mPC-MgO-973K 的比表面积和微孔孔容达到最大值, 为反应提供了更多的活性位点, 使得催化剂在高温下能有效地吸附和转化更多的 HCl。

(4) 生成 $MgCl_2$ 与 H_2O

通过反应, 生成的 $MgCl_2$ 在催化剂表面沉积, 而 H_2O 则被释放到气相中。这一反应有助于去除 PVC 热解反应中的氯成分, 减少对环境的污染。 $MgCl_2$ 在催化剂表面逐渐积累, 而 H_2O 则通过气相排出, 清除了热解过程中产生的有害氯成分。

综上所述, PVC 热解脱氯反应的机理可以总结: 在热解过程中, MgO 催化剂通过其表面的 O^{2-} 活性位点与生成的 HCl 反应, 转化为 $MgCl_2$ 和 H_2O , 从而去除 HCl。催化剂的表面活性位点、比表面积和孔隙结构(特别是在 973 K 时的高比表面积和微孔孔容)在这一过程中起到了关键作用, 显著提高了氯的吸附和转化效率。随着温度的升

高, mPC-MgO 催化剂在脱氯过程中的效果也得到了显著增强,特别是在 973 K 时,表现出最强的脱氯能力。

3 结 论

本文提出了一种通过热解水合氯化镁负载的生物质大规模制备介孔生物炭负载 MgO 纳米颗粒的新方法。该方法在以接近 40% 的产率获得介孔生物炭负载 MgO 纳米颗粒材料,还可以 55% 的产率获得以酚类物质为主要成分的生物油,实现了生物质废弃物的无害化处置和资源回收。通过该方法制备的生物炭材料呈现出以介孔为主要孔隙的多孔性结构,将其作为催化剂用于催化 PVC 的脱氯反应,可以高效地将 PVC 中的氯固定在热解炭中,避免其挥发至热解油或气相中造成二次污染,实现的废弃 PVC 的热解资源化过程的污染控制。本工作提出了一条以废治废的新途径,具有一定的应用潜力。

参考文献 (References):

- [1] KARAMA J P B, BÉRÉ A, LEMONON J, et al. Modeling the emission of hydrogen chloride and free chlorine from the thermal treatment of polyvinyl chloride- (PVC-) based plastic materials[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101: 209-214.
- [2] KIM S. Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe[J]. *Waste Management*, 2001, 21(7): 609-616.
- [3] PENG Boyu, CHEN Zhibin, CHEN Jiabin, et al. Biodegradation of polyvinyl chloride (PVC) in tenebrio molitor (Coleoptera: Tenebrionidae) larvae[J]. *Environment International*, 2020, 145: 106106.
- [4] MISKOLCZI N, BARTHA L, ANGYAL A. Pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC)-containing mixed plastic wastes for recovery of hydrocarbons[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2743-2749.
- [5] 田中训, 刘伟军. 聚氯乙烯废弃物的热解特性与处理 [J]. *塑料*, 2022, 51(1): 121-126+130.
TIAN Zhongxun, LIU Weijun. Pyrolysis characteristics and disposal of PVC waste[J]. *Plastics*, 2022, 51(1): 121-126+130.
- [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] ZHAO Xiang, YOU Fengqi. Life cycle assessment of microplastics reveals their greater environmental hazards than mismanaged polymer waste losses[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11780-11797.
- [8] CASTRO A, SOARES D, VILARINHO C, et al. Kinetics of thermal de-chlorination of PVC under pyrolytic conditions[J]. *Waste Management*, 2012, 32(5): 847-851.
- [9] IINO F, IMAGAWA T, GULLETT B K. Dechlorination-controlled polychlorinated dibenzofuran isomer patterns from municipal waste incinerators[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(15): 3143-3147.
- [10] HENKEL C, HÜFFER T, HOFMANN T. Polyvinyl chloride microplastics leach phthalates into the aquatic environment over decades[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(20): 14507-14516.
- [11] TANG K H D, LI Ronghua, LI Zhi, et al. Health risk of human exposure to microplastics: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2024, 22(3): 1155-1183.
- [12] 苏星瑞, 白时兵, 杨双桥. 聚氯乙烯热稳定剂的行业现状与发展趋势 [J]. *塑料工业*, 2023, 51(4): 8-12+65.
SU Xingrui, BAI Shibing, YANG Shuangqiao. Status and development trends of PVC thermal stabilizer[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(4): 8-12+65.
- [13] LEWANDOWSKI K, SKÓRCZEWSKA K. A brief review of poly(vinyl chloride) (PVC) recycling[J]. *Polymers*, 2022, 14(15): 3035.
- [14] LIU Yijie, ZHOU Chuanbin, LI Feng, et al. Stocks and flows of polyvinyl chloride (PVC) in China: 1980-2050[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 154: 104584.
- [15] ALLEN N S, EDGE M. Perspectives on additives for polymers. 1. aspects of stabilization[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2021, 27(1): 5-27.
- [16] BRAUN D. Recycling of PVC[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(10): 2171-2195.
- [17] MARONGIU A, FARAVELLI T, BOZZANO G, et al. Thermal degradation of poly(vinyl chloride) [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 70(2): 519-553.
- [18] YU Jie, SUN Lushi, MA Chuan, et al. Thermal degradation of PVC: A review[J]. *Waste Management*, 2016, 48: 300-314.
- [19] JIANG Xinyao, ZHU Bing, ZHU Maiyong. An overview on the recycling of waste poly(vinyl chloride) [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(18): 6971-7025.
- [20] ZHOU Hui, MENG Aihong, LONG Yanqiu, et al. An overview of characteristics of municipal solid waste fuel in China: Physical, chemical composition and heating value[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36: 107-122.
- [21] GAO Zhiwen, WANG Yu, YUAN Lei, et al. Room-temperature co-upcycling of polyvinyl chloride and polypropylene[J]. *Nature Sustainability*, 2024, 7(12): 1691-1698.
- [22] LU Lihui, KUMAGAI S, KAMEDA T, et al. Degradation of PVC waste into a flexible polymer by chemical modification using DINP moieties[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(49): 28870-28875.
- [23] 骆希, 詹佳慧, 张士成. 聚烯烃塑料的氧化降解回收研究

- 进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 194-206.
- LUO Xi, ZHAN Jiahui, ZHANG Shicheng. Progress in oxidative degradation and recovery of polyolefin plastics[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(1): 194-206.
- [24] 徐国敏, 秦舒浩, 鲁圣军, 等. PVC的环境问题[J]. *聚氯乙烯*, 2007, 35(11): 1-4.
- XU Guomin, QIN Shuhao, LU Shengjun, et al. Environmental issues of PVC[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2007, 35(11): 1-4.
- [25] 谢雯, 张祥琨, 赵志刚, 等. 基于热解的废塑料化学升级回收研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(3): 98-108.
- XIE Wen, ZHANG Xiangkun, ZHAO Zhigang, et al. Progress of research on chemical upcycling of plastic waste based on pyrolysis[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(3): 98-108.
- [26] LÓPEZ A, DE MARCO I, CABALLERO B M, et al. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(2): 253-260.
- [27] ZHOU Jingjing, LIU Guijian, WANG Shuibing, et al. TG-FTIR and Py-GC/MS study of the pyrolysis mechanism and composition of volatiles from flash pyrolysis of PVC[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2362-2370.
- [28] KOTS P A, VANCE B C, QUINN C M, et al. A two-stage strategy for upcycling chlorine-contaminated plastic waste[J]. *Nature Sustainability*, 2023, 6(10): 1258-1267.
- [29] BIAN Shaowei, BALTRUSAITIS J, GALHOTRA P, et al. A template-free, thermal decomposition method to synthesize mesoporous MgO with a nanocrystalline framework and its application in carbon dioxide adsorption[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(39): 8705.
- [30] LIU Wujun, JIANG Hong, TIAN Ke, et al. Mesoporous carbon stabilized MgO nanoparticles synthesized by pyrolysis of MgCl₂ preloaded waste biomass for highly efficient CO₂ capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9397-9403.
- [31] DE VILLIERS S, DICKSON J A D, ELLAM R M. The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes[J]. *Chemical Geology*, 2005, 216(1-2): 133-142.
- [32] BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 38: 68-94.
- [33] HUANG Qiongzhu, LU Guimin, WANG Jin, et al. Thermal decomposition mechanisms of MgCl₂·6H₂O and MgCl₂·H₂O[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(1): 159-164.
- [34] VALENTE J S, TZOMPANTZI F, PRINCE J, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(3-4): 330-338.
- [35] 王玉杰, 付廷俊, 马哲, 等. 甲醇制烃反应 ZSM-5 催化剂微孔孔道控制的最新研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(10): 4554-4563.
- WANG Yujie, FU Tingjun, MA Zhe, et al. Recent progress on the control of microporous channel for ZSM-5 catalyst in methanol to hydrocarbon[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(10): 4554-4563.
- [36] ZU Lianhai, ZHANG Wei, QU Longbing, et al. Mesoporous materials for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(38): 2002152.
- [37] GUO Wei, LIN Hongfei, ZHU Hongxiang, et al. Preparation and application of magnesium oxide nanoparticles for superiorly fluoride removal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170935.
- [38] 任浩华, 王帅, 王芳杰, 等. PVC热解过程中HCl的生成及其影响因素[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(8): 2460-2469.
- REN Haohua, WANG Shuai, WANG Fangjie, et al. HCl generation reaction and its influence factors during PVC pyrolysis[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(8): 2460-2469.
- [39] NG K W, KASHANI-NEJAD S, HARRIS R. Kinetics of MgO chlorination with HCl gas[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2005, 36(3): 405-409.