

文章编号: 1006-3080(2025)05-0581-08

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20241209001

聚氯乙烯与空心果穗共水热炭化过程中的形态演变

周志诚, 寇俊秋, 郭松灵, 丁路, 王辅臣
(华东理工大学洁净煤技术研究所, 上海 200237)

摘要: 水热炭化是一种高效且环保的聚氯乙烯(PVC)处理方法, 可以实现PVC的清洁利用。基于PVC与空心果穗(EFB)的共水热炭化过程, 研究了球形水热炭的形貌和成型演变规律, 揭示了反应温度和搅拌功率对水热炭形貌以及成型的影响。结果表明: 水热炭呈现双层球体结构, 外层由孔隙疏松的EFB水热炭构成, 内层由孔隙致密的PVC水热炭构成; 提高反应温度有助于PVC熔融和EFB的水解反应, 促进水热炭球形度和粒度的提升; 提高搅拌功率有助于熔融PVC液滴分散, 促进球形水热炭粒度下降; 但当搅拌功率超过临界值时, 会出现破乳现象, 导致球形水热炭粒度上升以及球形度急剧下降。本文为工业上有效控制水热炭粒度及其开发应用提供了理论支撑。

关键词: 聚氯乙烯; 生物质; 共水热炭化; 成型演变; 资源利用

中图分类号: TK6

文献标志码: A

塑料是日常生活中使用最广泛的材料之一。据国家统计局报道^[1], 2023年我国塑料制品产量约为 7.49×10^7 t, 其中聚氯乙烯(PVC)产量约为 2.80×10^7 t, 废塑料回收量约为 1.90×10^7 t, 废PVC回收量仅为 1.10×10^6 t。由于PVC普遍存在较高的氯含量(质量分数约56%), 若采用传统处理方式则焚烧过程中会产生大量有毒物质如多氯二苯并对二恶英、盐酸、多氯二苯并呋喃等^[2], 填埋过程也存在污染地下水的风险, 均难以实现完全无害化处理, 因此亟需一种安全环保的方式来处理PVC。

空心果穗(EFB)是一种来自于棕榈油行业的生物质副产品, 具有极高的产量。在2023年, 全球棕榈油的产量约为 7.80×10^7 t, 随之产生的生物质废弃物约为 7.02×10^8 t, 其中EFB约占 1.54×10^8 t^[3], 大部分并未得到有效利用。EFB通常以纤维状的形式存在, 具有很高的纤维素含量, EFB经过水热炭化(HTC)后热值和含碳量都得到提高, 并且具有更均匀的孔隙结构^[4], 可用作吸附剂、固体燃料或催化剂载体等。此外, EFB与其他普通生物质的主要区别在于其钾含量高, Yang等^[5]指出生物质含有的金属阳离子尤

其是 K^+ 具有很高的催化活性, 因此研究EFB的水热炭化具有一定的价值。

水热炭化是一种在亚临界状态(180~250 ℃)的水中处理原料的方法^[6], 其过程主要包括初始水解、去官能化、脱水、脱羧、聚合和芳构化等^[7]。该工艺的特点是无需对原料进行预干燥, 在该反应体系中水同时是反应物、溶剂和催化剂^[8], 部分正常条件下不溶于水的疏水性有机化合物(如甘油、脂肪酸和氨基酸等^[9])将会溶解在高温的水中。与热解或气化相比, 水热炭化所需的能量大大降低, 同时能够改善固体产物的疏水性和燃料特性^[10], 因此该工艺广泛用于处理污泥、生物质、餐厨垃圾等^[11]。Supraja等^[12]利用微藻制备水热炭, 其燃料比和总热值与低等级煤相当, 实现了微藻的能量回收; Chen等^[13]利用高糖生物质废弃滤料泥和甘蔗渣共水热炭化制备了性能优异的缓释肥料。此外共水热炭化也可用于处理含氯废物, 研究表明, 生物质在水热炭化过程中生成的酚类和糠醛提供了羟基($-OH$), 与PVC中的氯($-Cl$)发生取代反应^[14], 从而提高了脱氯效率; 纤维素与PVC共水热炭化的协同作用可以更高效地除

收稿日期: 2024-12-09

作者简介: 周志诚(2000—), 男, 江西抚州人, 硕士生, 研究方向为生物质利用。E-mail: zhouzhicheng03@163.com

通信联系人: 丁路, E-mail: dinglu@ecust.edu.cn; 王辅臣, E-mail: wfch@ecust.edu.cn

引用本文: 周志诚, 寇俊秋, 郭松灵, 等. 聚氯乙烯与空心果穗共水热炭化过程中的形态演变[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(5): 581-588.

Citation: ZHOU Zhicheng, KOU Junqiu, GUO Songling, et al. Morphological Evolution in the Co-Hydrothermal Carbonization of Polyvinyl Chloride and Empty Fruit Bunch[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(5): 581-588.

去 PVC 中的氯元素^[15]。Xu 等^[16]发现, PVC 脱氯过程产生的盐酸有助于棉纺织废料脱水, 同时脱水产生的官能团有助于 PVC 脱氯, 进而产生协同作用。总之, 水热炭化是一种有效的 PVC 处理方法。

目前关于 PVC 水热炭化的研究致力于脱氯处理过程, 也有学者^[17]对 PVC 水热脱氯过程的非均相动力学模型展开了研究, 而针对共水热炭化中水热炭形态演变的相关研究较为匮乏。由于 PVC 的熔点在 180~200 °C 之间, 在水热炭化时呈现为油相状态。文江波等^[18]研究发现, 油相的流动规律及乳状液形成受到剪切强度、表面官能团、酸性化合物等多方面因素的影响。Vilasau 等^[19]通过石蜡的冻融循环研究揭示了油水两相中搅拌速度对油相絮凝的影响, 并发现剪切应力促进石蜡正动力学絮凝过程, 这与 PVC 在水热炭化反应中熔融再凝固存在相似之处。综上, 研究 PVC 在水热炭化中的成型演变有利于解决水热产物形貌不均的问题, 具有一定的研究价值。

针对上述问题, 本文基于 PVC 与 EFB 共水热炭化过程, 研究了反应温度、搅拌速度对球形水热炭的成型影响, 采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、多功能粒度仪等手段对球形水热炭的表现形貌进行分析, 以探究成型演变规律。

1 实验部分

1.1 实验原料

原料如图 1 所示, EFB 购置于泰国, PVC 购置于东莞市樟木头瑞祥高分子材料有限公司。

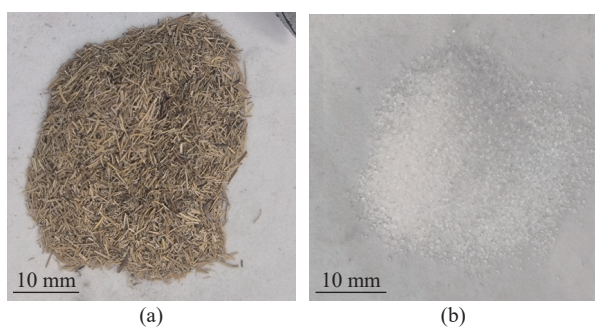


图 1 EFB(a)与 PVC(b)原料

Fig. 1 EFB (a) and PVC (b) raw material

1.2 水热炭的表征仪器

采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS, SU1510 型, 日本日立公司)获取样品的高分辨率微观图像和元素分布图, 使用金粉喷涂到样品的表面以增加电导率, 确保成像的清晰度; 采用多功能粒度仪(Camsizer 型, 德国 Retsch 公司)分析水热炭的球形

度和粒度; 采用气相色谱仪(GC, GC2060 型, 上海锐敏仪器有限公司)分析水热过程中产生的气相; 采用气质联用仪(GC-MS, 7980A-5975C 型, Agilent 公司)分析液相产物中的有机相; 采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型, 美国赛默飞世尔科技公司)分析其表面官能团; 采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Zetium 型, 马尔文帕纳科有限公司)分析灰分无机盐成分; 采用全自动纤维检测仪(XF2760 型, 上海纤检仪器有限公司)检测样品中半纤维素、纤维素、木质素质量分数, 所用方法为范式法。其他实验仪器包括电子天平(JJ1023BF 型, 常熟市双杰测试仪器厂), 小型水热釜(YZDR-500M 型, 岩征仪器), 真空抽滤机(XVP80 型, 达尔拓空压机有限公司)。

1.3 实验过程

实验前, 将 EFB 置入真空干燥箱(105 °C)中烘干 24 h。将 PVC(0.25~0.38 mm, 2 g)与烘干后的 EFB(0.18~0.25 mm, 20 g)和超纯水(200 g)置入石英杯中, 充分搅拌使其混合均匀后, 将石英杯置入 500 mL 的高压反应釜中密封。之后, 往反应釜中通入氩气(纯度 99.999 5%, 液化空气压缩空气有限公司), 待反应釜中气压达到 0.35 MPa 左右且稳定时, 静置 10 min 以确保气密性良好。打开放气阀, 排空氩气使表压降为 0。该步骤重复 3 次后, 同时打开氩气进气阀与反应釜放气阀, 使气体流通 60 s 以确保排空反应釜中的空气, 最后重复一次进气和排气步骤。

在正式实验前启动自整定程序, 反应釜的升温程序由自整定程序自行设置, 保温时间设置为 1 h。反应结束后, 在室温下自然冷却, 打开气相阀使气体缓慢通过硅胶干燥器以除去其中水分, 将气相保存在气袋中。取出浆料样品, 使用真空抽滤机抽滤使固液分离, 所用滤纸为定量滤纸。将液相装在试管中, 低温(4 °C)保存, 之后使用超纯水多次冲洗杯壁以确保杯中无残留固相。将得到的固相产物放入真空干燥箱(105 °C)中烘干 24 h, 将烘干后的固相产物使用 40 目(380 μm)筛网筛分, 将生物质水热炭和球形水热炭分离并分别保存在干燥皿中。为了考察反应温度的影响, 在保持搅拌转速为 300 r/min 时设定了 180、210、240 °C 3 组反应温度; 为考察搅拌功率的影响, 在保持反应温度为 240 °C 时以 150 r/min 为间隔设定了多组搅拌转速。

2 结果与讨论

2.1 球形水热炭形态特征

图 2 所示为球形水热炭。生成的大颗粒球形水

热炭可以与生物质水热炭分离,且球形水热炭粒径远大于生物质水热炭。

PVC 原料为无孔、表面光滑的不规则固体,如图 3(a) 所示;成型良好的球形水热炭(反应温度 240 ℃,搅拌转速 300 r/min)如图 3(b) 所示,其局部放大图如图 3(c) 所示。可以看出,无孔块状的 PVC 原料经过共水热炭化后生成球体,其内部出现了分层蜂窝状多孔结构,且表面出现了生物质水热炭的形貌特征,表面附着了生物质及其反应后残留的碎屑。

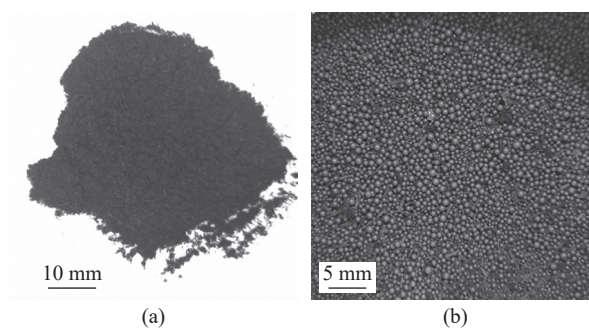


图 2 EFB(a)与球形(b)水热炭

Fig. 2 EFB (a) and spherical (b) hydrochar

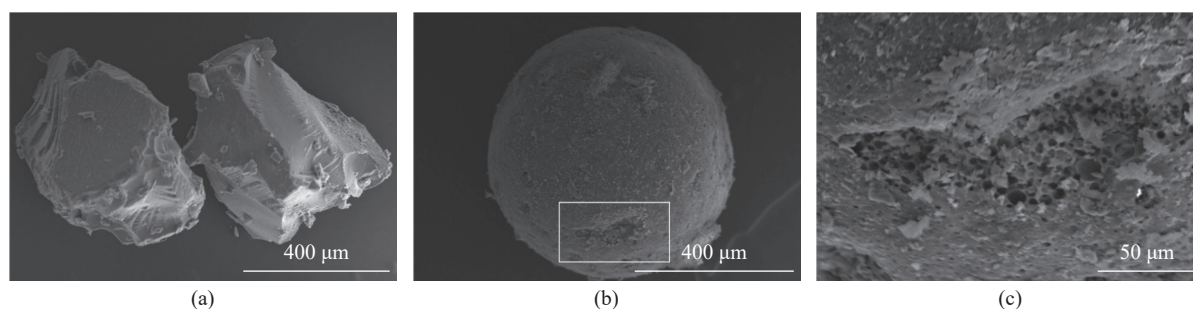


图 3 PVC(a)和球形水热炭(b)微观图;球形水热炭局部放大图(c)

Fig. 3 Micrograph of PVC raw material (a) and hydrochar (b); Spherical hydrochar magnified view (c)

为了进一步探究水热炭内部的结构形貌,使用小刀切割水热炭,结果如图 4(a) 所示。球形水热炭表现出明显的分层结构,呈现为双层球体结构,球体内部为孔隙结构,将水热炭封装在树脂中使用激光切割,得到清晰平整的内部结构图,如图 4(b) 所示。

为进一步探究双层结构之间的差异,使用 SEM-EDS 对图 4(b) 的颗粒进行扫描,结果如图 4(c) 所示,表明氯元素主要富集在内层的球体中。图 4(d) 为相同条件下 PVC 单独水热炭化后产物的氯扫描图,可见氯元素在其中呈现均匀分布的状态。由此推测该水热

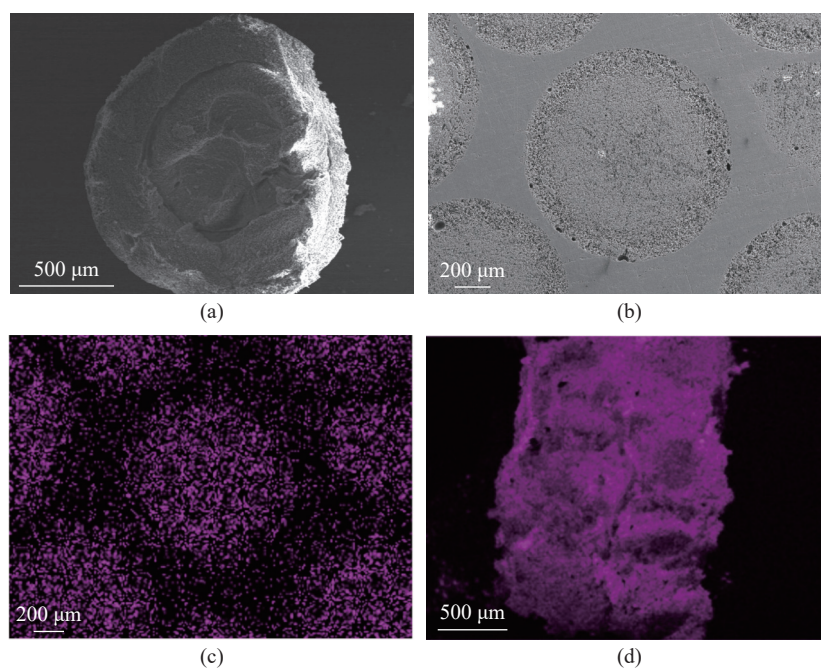


图 4 球形水热炭内部结构与氯分布图

Fig. 4 Spherical hydrochar internal structure and chlorine distribution map

炭外层结构的主要成分为 EFB 水热炭, 内部结构为 PVC 水热炭。

图 5 所示为水热炭球体内部孔隙局部放大图。可以看出, 样品内部为致密孔隙结构, 球体外层的孔隙则相对更大。经过水热炭化后的 PVC 内部呈现蜂窝状孔隙结构, 这些孔隙产生于裂解气化反应时所生成的挥发性气体, 经过气相色谱分析, 确定其主要成分为 CO_2 、丙氨酸乙胺、甲基苯等。已有研究表明, 生物质在水热过程的芳构化会抑制水热炭孔隙的生成^[20], 但生物质中的高含量无机盐对芳构化具有

抑制作用, 有利于水态炭发生裂解, 并通过裂解气化反应产生孔隙^[21]。经过 XRF 测定, EFB 灰分中钾元素质量分数达 28.05%, 而 PVC 几乎不含无机盐。因此可以推测, 在水热过程中 EFB 的芳构化受到了钾盐抑制, 促进裂解并导致形成更大的孔隙; 而 PVC 一方面由于其无机物含量低, 芳构化程度较高, 另一方面由于其结构更加致密, 质量密度更高, 因此所形成的孔隙更小。上述因素使得水热炭内部呈现“外疏内密”的孔隙结构特征。

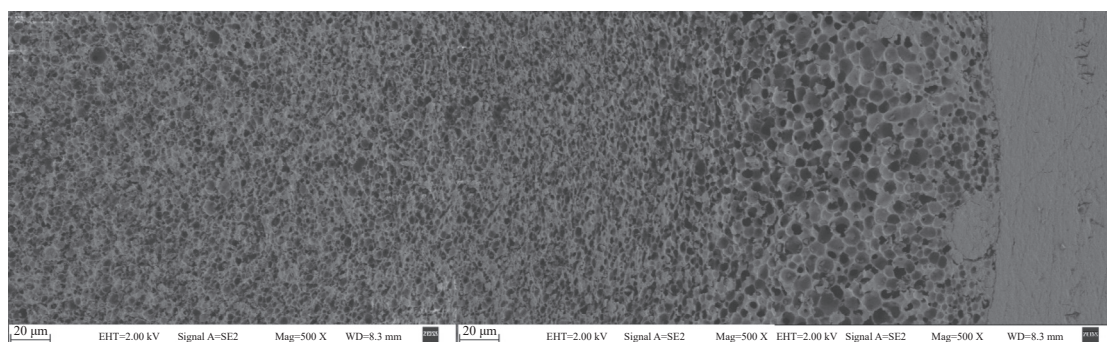


图 5 球形水热炭内部孔隙

Fig. 5 Spherical hydrochar internal pores

2.2 温度对水热炭形态的影响

温度对水热炭形态的影响如图 6 所示。随着反应温度升高, 水热炭形状逐渐从椭球体趋向于理想球体。原因是升高温度有助于 PVC 的熔融(熔融温度为 180~200 $^{\circ}\text{C}$), 随着反应结束物料冷却, 熔融 PVC 再次凝固并趋于球形。图 6(c)所示球体表面附着有大量碎片, 这些可以归因于半纤维素与纤维素的分解(二者的分解温度分别为 180 $^{\circ}\text{C}$ 和 220 $^{\circ}\text{C}$ ^[22])。在水热过程中, EFB 中纤维素和半纤维素分解产生了大量的碎片, 不溶性木质素脱水产生了多环芳香族水热炭碎片。当反应结束, PVC 冷却凝固时, 这些水热炭碎片会覆盖在熔融 PVC 的表面, 从而形成如图 6(d)所示的表面结构。表 1 所示也验证了上述分析。随着反应温度的升高, 水热炭的球形度提高, 其粒度也逐渐增大。

实验测得 EFB 原料中半纤维素、纤维素、木质素的质量分数分别为 27.04%、48.95%、12.39%。表 1 所示中, 半纤维素由于其分解温度很低, 因此质量分数都极少; 纤维素质量分数受温度影响最为明显, 在 180~210 $^{\circ}\text{C}$ 时并未出现明显的分解, 而在 225 $^{\circ}\text{C}$ 时, 由于超过了其分解温度, 质量分数骤降。在温度低于 210 $^{\circ}\text{C}$ 时水热炭粒度和球形度随温度变化不大, 而当反应温度为 225 $^{\circ}\text{C}$ 时, 二者出现了明显的上升,

该现象也可归因于纤维素的大量分解, 在 240 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纤维素几乎完全分解, 此时水热炭也最接近球形, 这与前述水热炭表面附着物为生物质和反应后残留的碎屑结论一致。

为进一步确认水热炭化过程中的反应路径, 采用 FT-IR 分析了不同温度下球形水热炭的官能团, 并采用 GC-MS 分析其液相产物, 结果如图 7 所示。

由图 7(a)可见, 随着反应的进行, 在 3400 cm^{-1} 处—OH 的吸收峰强度增强, 而在 615 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1} 处, —Cl 和—CHCl—的吸收峰强度减弱, 这符合 PVC 水热脱氯的自由基机制, 表现为—OH 和—Cl 的取代反应。

EFB 中含有的有机物通过水解反应分解、解聚成为单体, 这些单体通过脱水、脱羧进一步分解成为更小的部分(如有机酸、糠醛、酚类)^[23], 如图 7(b)、7(c)所示, 液相有机物中糠醛含量较高。此外, 木质素可以通过脱烷基化和重排水解成酚类物质, 如图 7(d)所示, 240 $^{\circ}\text{C}$ 时液相中的有机物主要为酚类。在水热过程中, 糠醛与酚类所含有—OH 取代了—Cl 的位置^[24], 二者的协同作用促进了取代反应, 生成大量气体, 从而破坏了原料的结构并产生孔隙, 丰富的孔隙增大了反应接触面积, 提供了更多游离点位^[25], 进一步增强了协同作用, 使其生成发达的孔隙骨架结构。

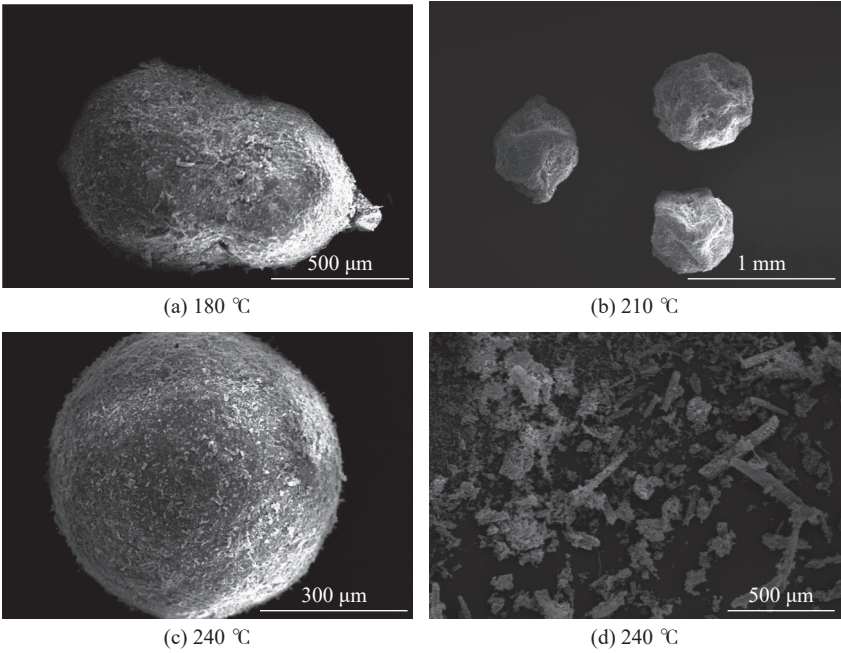


图 6 不同温度下生成的球形水热炭

Fig. 6 Spherical hydrochar produced at different temperatures

表 1 水热炭粒度和球形度与反应温度的关系以及 EFB 水热炭成分

Table 1 Relationship of hydrochar granularity and sphericity with reaction temperature of spherical hydrochar and composition of EFB hydrochar

Temperature/℃	Granularity/mm	Sphericity	w/%		
			Hemicellulose	Cellulose	Lignin
180	722	0.867	3.710	52.353	23.765
195	738	0.887	2.656	47.560	28.560
210	750	0.914	1.337	42.510	34.783
225	898	0.978	0.615	6.260	60.526
240	909	0.985	0.535	2.080	62.675

在 PVC 原料中未检测出 1710 cm^{-1} 处的振动, 而与 EFB 共水热炭化后则被检测, 此为木质素所含有的芳香族所引起。由于木质素在升温过程中分解程度低, 峰值强度并未发生大幅变化, 进一步验证了表层为 EFB 水热炭结构的结论。

2.3 搅拌功率对水热炭形态的影响

由于水热釜的反应温度设置为 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此时 PVC 已经完全熔融为液态, 但不与水互溶, 并且反应容器中混合有大量的固体, 可视为固-油-水三相反应体系, 因此单一液相的搅拌功率转换公式不适用于该体系; 此外搅拌功率受到搅拌器的尺寸、转速、桨叶种类等多种因素影响, 因此本文采用文献 [26] 通过量纲分析法所建立并被验证的公式:

$$N_p = 0.401 \left(\frac{D}{H} \right)^{1.102} \left(\frac{W}{H} \right)^{0.702} \left(\frac{g}{HN^2} \right)^{0.958} \nu^{(-0.520)} i^{0.822} \quad (1)$$

式中, N_p 为流体动力特性功率准数, 是描述搅拌桨消耗功率能力的量纲为一参数; D 为搅拌桨直径(m); H 为固体床层高度(m); W 为桨叶高度(m); g 为重力加速度; N 为搅拌转速(r/min); ν 为液相总体积与干颗粒体积之比; i 为桨叶叶片数。则搅拌功率 P 可表示为:

$$P = \rho N_p N^3 D^5 \quad (2)$$

式中, ρ 为流体密度。

为进一步探究球形水热炭的成型影响因素, 以 150 r/min 为间隔设定了多组搅拌转速, 则搅拌转速和搅拌功率转换结果如表 2 所示。

水热炭粒度和球形度与搅拌功率关系如图 8 所示, 其中点 1、2、3 分别代表三叶桨叶、四叶桨叶与六叶桨叶, 它们的搅拌速率均保持在 300 r/min 。搅拌功率与粒度并非线性关系, 在低功率下, 提高搅拌

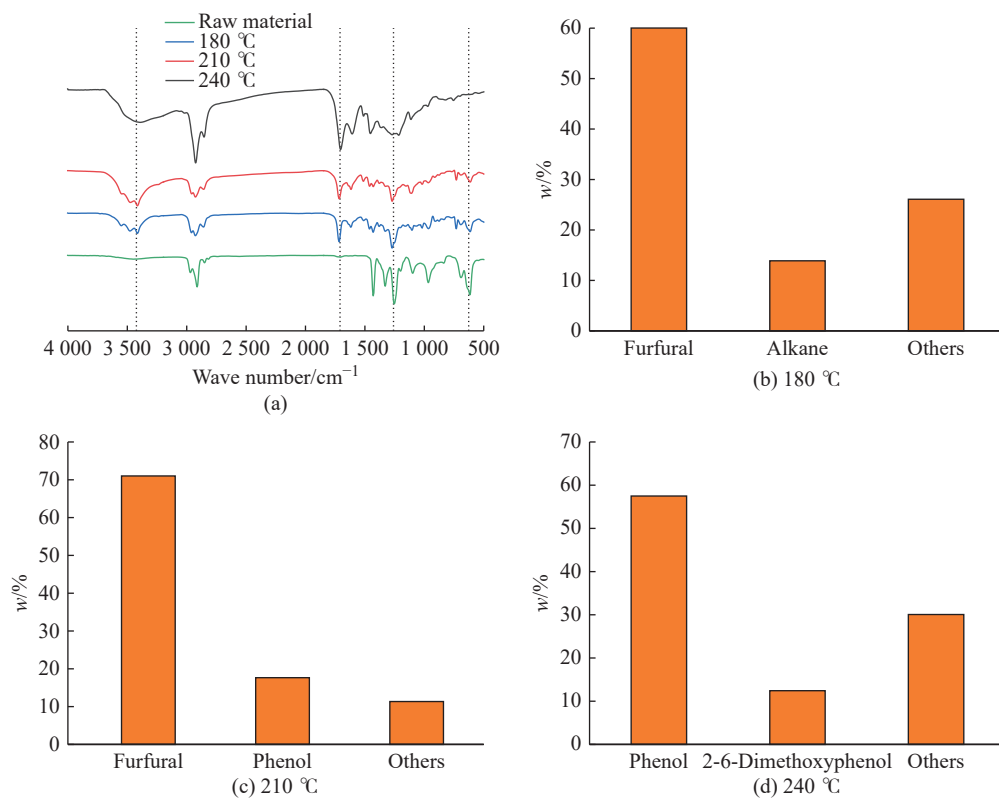


图 7 红外光谱(a)和液相成分(b~d)

Fig. 7 FT-IR (a) and liquid phase component (b~d)

功率增强了熔融 PVC 的分散程度,在搅拌剪切的作用下,液相呈现出乳状液的形态。该结果与 Zaki 等^[27]、Abdurahman 等^[28]的研究结果一致。搅拌功率的增加导致了乳状液黏度增加^[29],大液滴被破碎剪切成小液滴,随后在凝固阶段生成的水热炭粒度也更小。当搅拌功率提高至超过临界值时,高剪切力导致液滴膜渗透溶胀^[28],从而诱发破乳现象,使得液滴相互融合,生成更大的液滴,在凝固阶段生成的水热炭粒度也更大,该现象体现在图 8(b)中。但超过了临界值之后,由于破乳使得液滴破碎,水热炭的球形度急剧下降。

表 2 公式换算结果

Table 2 Formula conversion result

Rotation speed/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	P/W
150	21.8
300	46.2
450	71.8
600	98.0
750	124.9
900	152.0
1050	179.8
1200	207.8
1350	236.1
1500	264.7

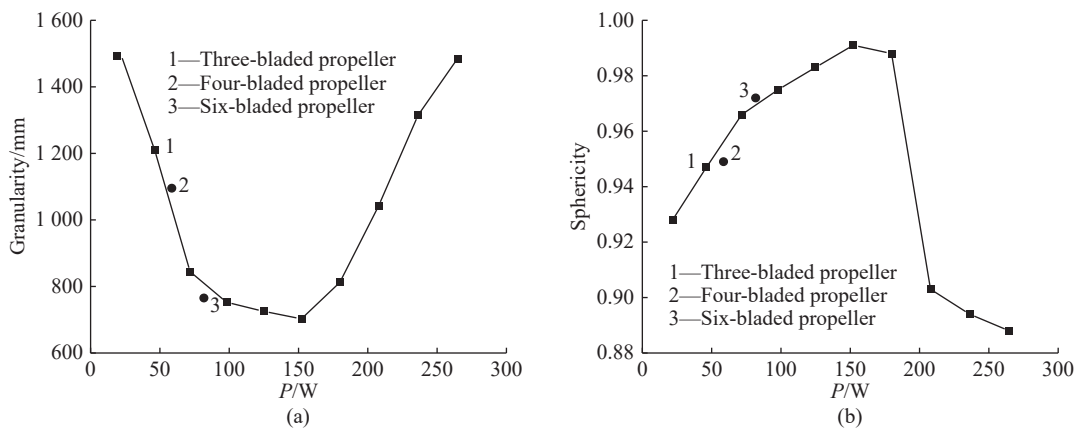


图 8 水热炭粒度和球形度与搅拌功率关系

Fig. 8 Relationship of hydrochar particle size and sphericity with stirring power

通过调整桨叶的数量, 进一步探究搅拌功率与粒度的关系, 图 8 结果符合上述规律, 进一步验证了公式(1)、(2)的适用性, 该公式为验证三相体系中搅拌功率与水热炭粒度之间的非线性关系及破乳现象提供了理论支撑。

3 结 论

本文研究了 PVC 在共水热炭化中的形态演变, 对不同温度和搅拌功率生成的水热炭进行了表征, 结果表明:

(1)球形水热炭为双层球体结构, 外层为 EFB 水热炭, 内层为 PVC 水热炭。在水热炭化过程中, 二者协同作用生成了大量气体, 导致内部形成了丰富的孔隙结构, 并且由于外层 EFB 所含钾元素促进裂解, 最终形成内部孔隙密集、外层相对疏松的蜂窝状结构。

(2)随着反应温度上升, PVC 充分熔融, 并促进 EFB 的水解, 二者协同作用使得水热炭的球形度和粒度上升。

(3)水热炭的粒度与搅拌功率相关, 其存在一个临界值(150 W), 在搅拌功率低于该值时, 粒度随着功率增加而减小; 当超过该值时, 将会发生破乳导致粒度增大。

参考文献:

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴 2023[M]. 北京: 中国统计出版社, 2023: 13-14.
- [2] TAKESHITA Y, KATO K, TAKAHASHI K, *et al.* Basic study on treatment of waste polyvinyl chloride plastics by hydrothermal decomposition in subcritical and supercritical regions[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 31(2): 185-193.
- [3] KURNIAWAN T A, ALI M, MOHYUDDIN A, *et al.* Innovative transformation of palm oil biomass waste into sustainable biofuel: Technological breakthroughs and future prospects[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2025, 193: 643-664.
- [4] SISUTHOG W, ATTANATHO L, CHAIYA C. Conversion of empty fruit bunches (EFBs) by hydrothermal carbonization towards hydrochar production[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 242-248.
- [5] YANG T, DU C, LI B, *et al.* Influence of alkali and alkaline earth metals on the hydrothermal liquefaction of lignocellulosic model compounds[J]. *Renewable Energy*, 2022, 188: 1038-1048.
- [6] LACHOS-PEREZ D, CÉSAR TORRES-MAYANGA P, ABAIDE E R, *et al.* Hydrothermal carbonization and liquefaction: Differences, progress, challenges, and opportunities[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 343: 126084.
- [7] 张逸秋, 吴诗勇, 吴幼青, 等. 城市污泥水热液化过程及产物特征 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2020, 46(2): 234-242.
- [8] SHARMA H B, SARMAH A K, DUBEY B. Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 123: 109761.
- [9] MARZBALI M H, KUNDU S, HALDER P, *et al.* Wet organic waste treatment via hydrothermal processing: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130557.
- [10] KAMBO H S, DUTTA A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization [J]. *Applied Energy*, 2014, 135: 182-191.
- [11] NGUYEN T A H, BUI T H, GUO W S, *et al.* Valorization of the aqueous phase from hydrothermal carbonization of different feedstocks: Challenges and perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144802.
- [12] SUPRAJA K V, DODDAPANENI T R K C, RAMASAMY P K, *et al.* Critical review on production, characterization and applications of microalgal hydrochar: Insights on circular bioeconomy through hydrothermal carbonization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145059.
- [13] CHEN S, TANG X, CHEN J, *et al.* Regulation of slow-release performance of high-sugar biomass waste filter mud and sugarcane bagasse by co-hydrothermal carbonization and potential evaluation of hydrochar-based slow-release fertilizers[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, 193: 107557.
- [14] ZHANG J, CHEN Y, XIA X, *et al.* Co-hydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and lignocellulose biomasses for chlorine and inorganics removal[J]. *Waste Management*, 2023, 156: 198-207.
- [15] HUANG N, ZHAO P, GHOSH S, *et al.* Co-hydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and moist biomass to remove chlorine and inorganics for clean fuel production[J]. *Applied Energy*, 2019, 240: 882-892.
- [16] XU Z, QI R, ZHANG D, *et al.* Co-hydrothermal carbonization of cotton textile waste and polyvinyl chloride waste for the production of solid fuel: Interaction mechanisms and combustion behaviors[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 316: 128306.
- [17] ZHONG Q, MA D, LING M, *et al.* Hydrothermal dechlorination of polyvinyl chloride for solid fuel: A heterogeneous model based on *in situ* sampling and cross-section characterization[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(1): 115200.
- [18] 文江波, 罗海军. 原油-水两相体系乳化特性研究进展 [J].

- 科学技术与工程, 2021, 21(17): 6971-6979.
- [19] VILASAU J, SOLANS C, GÓMEZ M J, *et al.* Stability of oil-in-water paraffin emulsions prepared in a mixed ionic/nonionic surfactant system[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 389(1): 222-229.
- [20] FALCO C, MARCO-LOZAR J P, SALINAS-TORRES D, *et al.* Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature[J]. *Carbon*, 2013, 62: 346-355.
- [21] INKOUA S, LI C, FAN H, *et al.* Pyrolysis of furfural residues: Property and applications of the biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316: 115324.
- [22] KIM D, LEE K, PARK K Y. Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid bio-fuel production from biomass by hydrothermal carbonization[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 42: 95-100.
- [23] YANG J, HE Q, YANG L. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass[J]. *Applied Energy*, 2019, 250: 926-945.
- [24] MA D, FENG Q, CHEN B, *et al.* Insight into chlorine evolution during hydrothermal carbonization of medical waste model[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120847.
- [25] ZHAO P, LI Z, LI T, *et al.* The study of nickel effect on the hydrothermal dechlorination of PVC[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 152: 38-46.
- [26] 刘建军. 湿颗粒体系搅拌混合器中搅拌功率研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- [27] ZAKI N N. Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 125(1): 19-25.
- [28] ABDURAHMAN N H, ROSLI Y M, AZHARI N H, *et al.* Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 90-91: 139-144.
- [29] STACHURSKI J, MICHAŁEK M. The effect of the ζ potential on the stability of a non-polar oil-in-water emulsion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 184(2): 433-436.

Morphological Evolution in the Co-Hydrothermal Carbonization of Polyvinyl Chloride and Empty Fruit Bunch

ZHOU Zhicheng, KOU Junqiu, GUO Songling, DING lu, WANG Fuchen

(Institute of Clean Coal Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Hydrothermal carbonization (HTC) is an efficient and environmentally friendly method for the treatment of polyvinyl chloride (PVC), enabling the clean utilization of PVC. Based on the co-hydrothermal carbonization of PVC and empty fruit bunch (EFB), this study investigated the morphology and formation evolution law of spherical hydrochar, and revealed the effects of reaction temperature and stirring power on the morphology and formation of hydrochar. The results showed that the hydrochar exhibited a double-layer spherical structure: The outer layer was composed of EFB-derived hydrochar with loose pores, while the inner layer was composed of PVC-derived hydrochar with dense pores. Increasing the reaction temperature was beneficial to the melting of PVC and the hydrolysis reaction of EFB, which promoted the improvement of the sphericity and particle size of hydrochar. Enhancing the stirring power facilitated the dispersion of molten PVC droplets, contributing to the reduction of the particle size of spherical hydrochar. However, when the stirring power exceeded a critical value, demulsification occurred, leading to an increase in particle size and a sharp decrease in sphericity. This study provides theoretical support for the effective control of hydrochar particle size in industry as well as its development and application.

Key words: polyvinyl chloride; biomass; co-hydrothermal carbonization; formation evolution; resource utilization

(责任编辑: 张欣)