

文章编号: 1000-5013(2008)01-0056-05

废旧 PVC 塑料制备 PVC 沥青的研究

钱庆荣, 肖 荔人, 周丕严, 黄宝铨, 符 杰, 陈庆华

(福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要: 以废旧聚氯乙烯(PVC)塑料为原料, 采用两阶段恒温法制备 PVC 沥青, 通过正交实验, 确定制备 PVC 沥青的最优条件. 采用热重分析、红外光谱分析和软化点分析等测定结果, 初步分析 PVC 沥青的形成机理. 研究表明, 对于所选择的废旧 PVC 塑料, 第一恒温阶段主要是通过热解脱除氯化氢阶段, 该阶段的最佳温度为 270 ℃, 最佳恒温保持时间为 150 min, 在此条件下废旧 PVC 塑料的 HCl 脱除率可高达 95%. 在第二恒温阶段中, 脱 HCl 后的 PVC 中 C=C 烯烃链段结构被破坏, 经氧化、交联、重整, 重新形成脂肪族、芳香族类物质. 该阶段的最佳温度为 410 ℃、保持时间以 120 min 为宜.

关键词: 废旧聚氯乙烯; 脱氯化氢; PVC 沥青; 正交实验; 两阶段恒温法

中图分类号: X 783.205; T Q 321.3

文献标识码: A

近年来, 我国合成树脂和塑料加工工业迅速发展, 塑料制品已经深入到社会的每一个角落, 但同时也带来了一系列问题, 废旧塑料造成的“白色污染”问题日益突出, 对环境造成严重的破坏. 如何处置这些“白色污染”成为当今社会的重要课题之一. 目前, 塑料废弃物的处理处置方法主要有 5 种方式. (1) 填埋. (2) 降解. (3) 焚烧回收热能或用于发电. (4) 作为炼铁的还原剂. (5) 裂解生产燃料油. 然而, 这些处理技术存在着许多不足. 研究采用废旧塑料制备活性炭吸附材料^[1-4], 不仅可以减少废弃塑料对环境的污染, 而且可为水处理工业提供一种廉价高效的活性炭吸附剂. 聚氯乙烯(PVC)制品废弃物的回收利用技术^[5], 既是塑料废弃物回收利用技术的重点, 也是塑料废弃物回收利用的难点. 本文以废旧 PVC 塑料为原料, 采用热解法制备 PVC 沥青, 探讨废旧 PVC 塑料粉末的脱氯最佳温度及时间, 通过正交实验, 寻找影响 PVC 脱氯效率和 PVC 沥青得率各因子的最优水平^[6-8].

1 实验部分

1.1 材料和仪器

废旧 PVC(Cl 质量分数为 59.37%), 0.1 mol · L⁻¹ NaOH(吸收液), 0.1 mol · L⁻¹ AgNO₃(滴定液), K₂CrO₄(指示剂). 单管电阻炉, 程序控温仪.

1.2 实验方法

1.2.1 PVC 沥青的制备 图 1 为 PVC 沥青制备工艺图. 实验采用程序升温的方法, 将废旧 PVC 塑料(一般取 2.000 g)放进陶瓷舟内, 并将其推至石英管中部(石英管安装在单管电阻炉中央), 释放的 HCl 气体用 0.1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液吸收. 然后, 在纯氮气气氛中以 5 ℃ · min⁻¹(或 10 ℃ · min⁻¹) 的升温速率进行程序升温加热. 实验分两个恒温段进行加热, 第一恒温阶段(温度一般在 250~ 270 ℃) Cl 原子以 HCl 气体的形式脱出; 第二恒温阶段(温

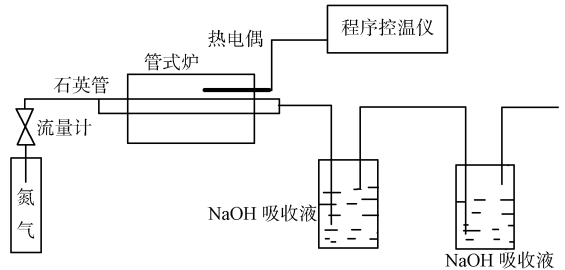


图 1 PVC 沥青制备工艺图

Fig. 1 Preparation process of PVC-based-pitch

收稿日期: 2007-09-25

作者简介: 钱庆荣(1967-), 男, 副研究员, 主要从事高分子材料的研究. E-mail: cqhuar@ pub5. fz. fj. cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0510016); 福建省教育厅科技计划项目(JB06079)

度一般在 380~ 430 ℃) 碳键开始断裂, 重新组合成芳香类结构. 待温度降至室温后取出样品, 所得产品为 PVC 沥青. 收集的 HCl 吸收液用 0.1 mol · L⁻¹ AgNO₃ 滴定, 考察 PVC 的氯脱除率.

1.2.2 PVC 沥青软化点的测定 软化点的测定采用针入法.

将沥青破碎后装入试管, 在氮气的保护下逐步升温, 并用钢针试探, 沥青软化(手感)时的温度为软化点.

1.2.3 PVC 沥青结构表征 试样采用 KBr 压片法, 用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对所制备的 PVC 沥青进行表征.

1.3 实验设计

因子及其水平的设定, 如表 1 所示. 表 1 中, *A* 为 N₂ 流速, *B* 为升温速率, *C* 为脱氯温度, *D* 为脱氯时间, *E* 为芳化温度, *F* 为芳化时间, 实验同时考察 *E* × *F* 的交互作用. 由于本研究的因子水平是个水平数不等的多因子实验, 为了在不增加实验次数(*n*)的情况下进行正交优化实验, 采用 *L*₁₆(2¹⁵) 作拟因子设计. 正交表的表头设计, 如表 2 所示. 根据表头设计, 采用 *L*₁₆(2¹⁵) 作拟因子设计的实验表进行优化实验, 结果如表 3 所示. 表中, *X*₁, *X*₂ 分别为沥青得率和氯脱除率; 1[#], 2[#], 7[#], 8[#] 产物为非 PVC 沥青, 11[#], 12[#], 13[#], 14[#] 产物的表面有微小孔.

表 2 正交表的表头设计

Tab. 2 The table-top design of the orthogonal experiment

因子	赋闲		C		D		E		A	B	F		$E \times F$		
列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
拟因子	1'		2'		3'		4'		5'		6'		7'		8'

表 3 正交实验表

Tab. 3 The orthogonal experiment table

<i>n</i>	赋闲	<i>C</i>				<i>D</i>				<i>E</i>				<i>A</i>	<i>B</i>	<i>F</i>				<i>E</i> × <i>F</i>				<i>X</i> ₁ / %	<i>X</i> ₂ / %
—	—	2	3	1′	4	5	2′	6	7	3′	8	9	10	11	4	12	13	14	15	—	—				
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	35.73	81.4				
2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	30.30	85.03				
3	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	21.50	86.26				
4	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	19.63	95.87				
5	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	2	2	2	1	1	2	2	19.36	96.30				
6	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	1	1	22.19	90.41				
7	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	1	1	28.40	97.91				
8	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	2	2	29.54	96.87				
9	2	1	2	2	1	2	2	1	2	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	18.76	93.88				
10	2	1	2	2	1	2	2	1	2	2	2	1	2	1	3	2	1	2	1	17.53	95.40				
11	2	1	2	2	2	1	3	2	1	3	1	2	1	2	2	2	1	2	1	13.58	94.30				
12	2	1	2	2	2	1	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	2	1	2	12.70	95.91				
13	2	2	1	3	1	2	2	2	1	3	1	2	2	1	3	1	2	2	1	12.74	97.78				
14	2	2	1	3	1	2	2	2	1	3	2	1	1	2	2	2	1	1	2	13.63	94.67				
15	2	2	1	3	2	1	3	1	2	2	1	2	2	1	3	2	1	1	2	16.70	95.31				
16	2	2	1	3	2	1	3	1	2	2	2	1	1	2	2	1	2	2	1	18.57	97.11				

2 结果与讨论

2.1 PVC 粉末热重分析

图 2 为 PVC 的热重(TG) 曲线. 由图 2 可知, 当温度小于 250 ℃时, PVC 基本不发生分解, 随着温度的提高, PVC 的分子链受热的激发, 形成自由基, 颜色逐渐由浅变深. 温度 250~ 350 ℃是 PVC 质量损失的第 1 个温度区间, 从 250 ℃开始, PVC 因受热开始快速分解, 质量损失 59% 左右. 这主要是由于在此过程中, PVC 脱去 HCl 而产生质量损失. 温度 410~ 500 ℃是 PVC 失重的第 2 个温度区间, 质量

损失比率大约为 23%. 主要是由于 PVC 分子中 C= C 共轭烯烃链段开始断裂、重整, 部分形成脂肪类物质进入挥发成分中, 部分组成芳香族结构.

2.2 正交实验结果及讨论

2.2.1 影响沥青得率的各因子水平 实验对影响沥青得率(X_1)的各因子水平进行分析, 如表 4 所示. 表 4 中, $T= \sum X_1= 330.86$, $CT= T^2/16= 6\,841.77$, $S_T= \sum X_1^2 - CT= 723.51$, $f_T= 16- 1- 15$. 根据表 4 进行方差(S)分析及 F 显著性检验结果, 如表 5 所示. 表 5 中, 空白列的 S 值作为误差进行各因子检验, 同时由于因子 $A, B, E \times F$ 的 S 值较小, 所以将其合并于误差计算. F 显著性检验. 查 F 表可得: $F_{0.01}(2, 8)= 8.65$, $F_{0.05}(2, 8)= 4.46$, $F_{0.10}(2, 8)= 3.11$, $F_{0.01}(1, 8)= 11.26$, $F_{0.05}(1, 8)= 5.32$, $F_{0.10}(1, 8)= 3.46$. 当 F 值 ≥ 3.11 (或 F 值 ≥ 3.46)时, 表示显著(以* 表示); 同理, F 值 ≥ 4.46 (或 F 值 ≥ 5.32)时, 表示较显著(以* * 表示); F 值 \geq

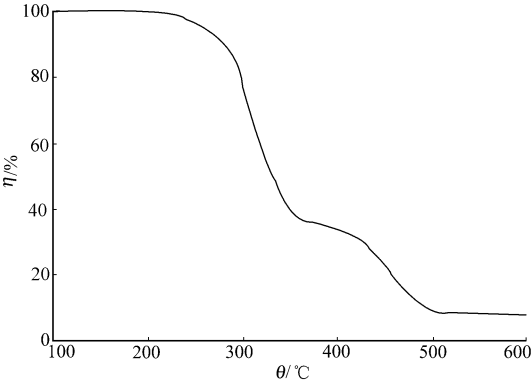


图 2 PVC 的热重分析图
Fig. 2 TG analysis of PVC

表 4 影响沥青得率的因子水平分析表

Tab.4 Factor-level analysis of pitch yield affecting									
实验分析值	赋闲	C		D		E		A	B
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
K_1	206.65	169.30	168.37	170.24	169.13	195.53	176.62	166.77	167.42
K_2	124.21	161.13	162.06	160.62	161.73	135.33	154.24	164.09	163.44
$S_i=(K_1-K_2)^2/16$	424.77	4.17	2.49	5.78	3.42	226.50	31.30	0.44	0.99
实验分析值	F		E×F				14	15	
	10	11	12		13				
K_1	137.50		168.63		167.03		165.70	167.74	168.37
K_2	157.36		162.23		163.83		165.16	163.12	162.49
$S_i=(K_1-K_2)^2/16$	16.28		2.56		0.64		0.02	1.33	2.16

8.65(或 F 值 ≥ 11.26)时, 表示非常显著(以* * * 表示). 由此可见, 因子 E, F 和 C, D 的工艺水平对得率的影响非常显著, 说明因子 E, F, C, D 是影响实验的主要因子. 所以, 在优化实验的工艺中, 因子 C, D, E, F 都需进行重点考察.

对于两水平因子, 可直接比较各水平的平均值. 但对于

三水平因子, 由于改造后的表去正交性, 所以需要先对每个水平下的平均值进行校正, 然后才可以比较. 由正交表(表3)可知, 若把正交表分为上下两部分(前8行为上部分, 后8行为下部分), 则各部分分别具有正交性, 所以表的上、下部分仍具有综合可比性. 即

K_1 与 $K_{2上}$ 可比, $K_{2下}$ 与 K_3 可比. 通常把 $\omega= (K_{2下}- K_{2上})/2$ 为校正项, $K_1+ \omega$ 和 $K_{2下}+ \omega= K_2$ 可比, $K_{2下}- \omega= K_2$ 和 $K_3- \omega$ 也可比. 通过校正, $K_1+ \omega, K_2= K_{2上}+ \omega= K_{2下}- \omega, K_3- \omega$ 就可以比较了. 因此, 对实验中影响显著的 C, D, E, F 因子进行比较后, 选择最优的工艺如表 6 所示. 从表 6 可知, 对 PVC 沥青得率进行方差分析及对校正后的 K 值计算, 得出 PVC 沥青得率的优化工

表 5 影响沥青得率的方差分析表

Tab. 5 Variance analysis of pitch yield affecting						
方差来源	$\sum S$	自由度	$\sum S$	F 值	显著性	
A	$S_A= S_8= 0.45$	—	—	—	—	
B	$S_B= S_9= 0.99$	—	—	—	—	
C	$S_C= S_2+ S_3= 6.66$	2	3.33	4.76	* *	
D	$S_D= S_4+ S_5= 9.21$	2	4.60	6.59	* *	
E	$S_E= S_6+ S_7= 257.81$	2	128.90	184.41	* * *	
F	$S_F= S_{10}+ S_{11}= 18.08$	2	9.42	13.48	* * *	
E × F	$S_{E \times F}= S_{12}+ S_{13}= 0.66$	—	—	—	—	
误差	$S'_e= S_e+ S_A+ S_B+ S_{E \times F}= 5.60$	—	—	—	—	

表 6 影响沥青得率的优化工艺表

Tab. 6 Optimized craft of pitch yield affecting

因子	$K_1+ \omega$	K_2	$K_3- \omega$	优化工艺
A	—	—	—	—
B	—	—	—	—
C	18.00	18.21	17.90	C_2
D	15.88	18.12	20.29	D_3
E	—	19.28	14.55	E_2
F	18.50	17.82	19.06	F_3

艺为 C_2, D_3, E_2, F_3 . 对因子进行方差分析后可知, 因子 A, B 对沥青得率的影响不显著, 即因子 A, B 不是影响实验结果的主要因子, 其水平可任意选取. 综上所述, 为了节约能源和节省时间, 根据 PVC 沥青得率进行方差、 K 值分析后得出优化的工艺为: $A_1, B_1, C_2, D_3, E_2, F_3$. 即 A 取 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, B 取 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, C 取 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, D 取 150 min , E 取 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, F 取 120 min .

2.2.2 影响氯脱除率 的各因子水平 实验中, 考察各因子对氯脱除率的影响, 如表 7 所示. $T = \sum X^2 = 1\,494.41$, $CT = T^2/16 = 139\,578.83$, $S_T = \sum X^2 - CT = 370.42$, $f_T = 16 - 1 = 15$. 根据表 7 进行方差分析及 F 显著性检验, 如表 8 所示. 表中, 空白列的 S 值作为误差进行各因子检验, 同时由于因子 B 的 S 值

表 7 影响氯脱除率的因子水平分析表

Tab. 7 Factor-level analysis of dehydrochlorination ratio affecting

实验分析值	赋闲	C		D		E		A	B
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
K_1	730.35	728.02	733.48	734.87	735.77	742.91	743.87	743.14	744.96
K_2	764.33	766.36	760.98	759.54	758.64	751.15	750.54	751.27	749.45
$S_i=(K_1-K_2)^2/16$	73.44	91.872 2	47.27	38.04	32.69	4.611 8	2.78	4.13	1.26
实验分析值	F		E×F				14	15	
	10	11	12	13					
K_1	734.9	739.34	755.12	750.12	745.36		750.18		
K_2	759.51	755.07	739.29	744.29	749.05		744.23		
$S_i=(K_1-K_2)^2/16$	37.85	15.46	15.66	2.12	0.85		2.21		

较小, 所以将其合并于误差计算. F 显著性检验, 查 F 表可得. 由表 8 可知, 因子 C, D, F 工艺水平对氯脱除率的影响高度显著, 所以在优化实验的工艺中, C, D, F 都是重点考察的因子. 对实验中影响显著的 C, D, E, F 进行比较后, 选择最优工艺如表 9 所示. 从表 9 分析可知, 对 PVC 氯脱除率进行方差分析及其对校正后的 K 值

表 8 影响氯脱除率的方差分析表

Tab. 8 Variance analysis of dehydrochlorination ratio affecting

方差来源	$\sum S$	自由度	$\sum S$	F 值	显著性
A	$S_A = S_8 = 4.13$	1	4.13	2.87	不显著
B	$S_B = S_9 = 1.26$	1	—	—	—
C	$S_C = S_2 + S_3 = 139.14$	2	69.56	48.27	***
D	$S_D = S_4 + S_5 = 70.73$	2	35.36	24.54	**
E	$S_E = S_6 + S_7 = 7.40$	2	3.69	2.56	不显著
F	$S_F = S_{10} + S_{11} = 53.32$	2	26.65	18.50	**
E × F	$S_{E \times F} = S_{12} + S_{13} = 17.79$	4	4.44	3.09	不显著
空白列	$S = S_{14} + S_{15} = 3.07$	2	—	—	—
误差	$S_e = S_B + S = 4.32$	3	1.44	—	—

计算, 得出 PVC 氯脱除率的优化工艺为 $A_1, B_1, C_3, D_3, E_3, F_3$. 即 A 取 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, B 取 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, C 取 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, D 取 150 min , E 取 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$, F 取 120 min .

2.2.3 最优工艺选择 综合 PVC 沥青得率和 PVC 氯脱除率实验结果, 选择的优化工艺为 $A_1, B_1, C_3, D_3, E_2, F_3$. 即 A 取 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, B 取 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, C 取 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, D 取 150 min , E 取 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, F 取 120 min .

表 9 影响氯脱除率的最优工艺

Tab. 9 Optimized craft of dehydrochlorination ratio affecting

因子	$K_1 + \omega$	K_2	$K_3 - \omega$	优化工艺
A	—	—	—	—
B	—	—	—	—
C	90.83	94.12	95.47	C_3
D	90.52	93.25	93.48	D_3
E	—	93.82	94.06	E_3
F	87.79	95.54	96.65	F_3

2.2.4 软化点的测定 实验测得 PVC 沥青的软化点大约为 $240\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2.5 PVC 沥青的表征 对最优水平生产的 PVC 沥青进行红外分析, 如图 3 所示. 从图 3 中可知, 在 $3\,446\text{ cm}^{-1}$ 处的较宽的吸收峰是羟基缔合引起的. 在 $1\,622, 1\,441, 1\,383, 3\,045\text{ cm}^{-1}$ 处出现了苯环的特征吸收峰, 说明了 PVC 在环化过程中, 有部分共轭烯烃转化为芳香类结构, 其结构与沥青结构相符. 同时, 在 $1\,383, 2\,680, 2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰, 说明还含有脂肪类物质. 红外光谱图中并没有出现含氯化合物的特征吸收峰, 这进一步说明了本实验所选用的因子水平及条件, 可以使氯原子以氯化氢的形式从 PVC 中脱离出来.

3 结束语

(1) PVC 粉末脱除 HCl 的最佳温度为 270 ℃, 所需恒温时间为 150 min, 制备沥青的最佳温度为 410 ℃, 所用时间为 120 min. (2) 红外光谱分析可知, PVC 沥青未含有少量的氯离子, 说明了在此水平下 PVC 氯脱除率可达到预期的要求. 红外谱图中出现的苯环特征峰, 也说明了在第 2 恒温阶段, PVC 的 C=C 烯烃链段结构被破坏, 经结构交联、重整, 重新形成脂肪族、芳香族类物质.

(3) 通过与废弃 PVC 塑料的传统处理处置方法进行比较, 以废弃 PVC 塑料生产活性炭不失为一个好办法, 其工艺简单, 并且对环境造成的二次污染小, 所生产的活性炭或活性炭纤维可服务于各个行业. 本实验所制备的 PVC 沥青作为碳材料的前躯体, 为活性炭或活性炭纤维的制备迈出了关键的一步.

参考文献:

- [1] 魏娜, 赵乃勤, 贾威. 活性炭的制备及应用新进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 777-780.
- [2] QIAO W M, YOON S H, KORAI Y, et al. Preparation of activated carbon fibers from polyvinyl chloride[J]. Carbon, 2004, 42(7): 1327-1331.
- [3] QIAO W M, SONG Y, YOON S H, et al. Preparation of PVC pitch from waste pipe[J]. Carbon, 2005, 43(9): 2022-2025.
- [4] 谢志刚, 刘成伦. 活性炭的制备及其应用进展[J]. 工业水处理学报, 2005, 25(7): 10-17.
- [5] 张明耀, 沈进, 赵宇, 等. 废塑料的综合处理利用技术[J]. 塑料工业, 2005, 33(S1): 225-227.
- [6] 田原宇, 吕永康, 谢克昌. PVC 的热解/红外(Py/FTIR)研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(6): 69-72.
- [7] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 286-310.
- [8] 徐吉民. 正交设计的应用[M]. 南昌: 江西药学学术出版社, 1975: 19-293.

Study on Preparing PVC-Dased-Pitch from Wasted PVC Plastics

QIAN Qing-rong, XIAO Li-ren, ZHOU Pi-yan,
HUANG Bao-quan, FU Jie, CHEN Qing-hua

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Wasted polyvinylchlorid (PVC) plastics was used as raw materials, PVC based pitch was prepared by two phase's isothermal method; using orthogonal experiments, the pptimum preparation conditions were investigated. Thermogravimetry (TG), Fourier transform infrared (FTIR) and soften point measurement were used to discuss the mechanism of reforming PVC into pitch. The results showed that dehydrochlorination of the wasted PVC predomantly taken place in the first thermal treatment stage. Under the optimum conditions as of 270 ℃ and 150 min of retention time, the dehydrochlorination ratio is as high as 95 %. In the second thermal treatment process, dehydrochlorided PVC is preoxidated in air, the structure of C=C is destroyed, cross-linked, and reformed into alicyclic and/or aromatic compounds. The optimum conditions for the second process are: 410 ℃ of temperature with 120 min of retention time.

Keywords: wasted PVC plastics; dehydrochlorination; PVC-based pitch; orthogonal experiment; two phase's isothermal method

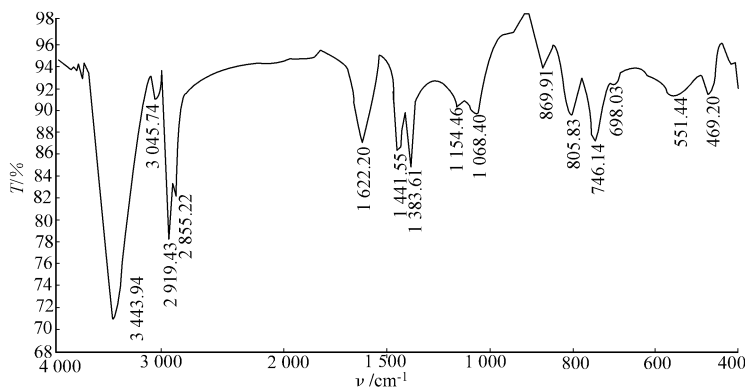


图3 PVC 沥青红外光谱图

Fig.3 IR of PVC-based-pitch

(责任编辑: 黄仲一)