

文章编号: 1000-5013(2012)02-0179-05

聚苯乙烯泡沫塑料与生物质共热解动力学

曹守坤, 李宝霞, 金溢

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 利用热重法研究聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)与甘蔗渣、花生壳、玉米芯等生物质共热解过程,考察生物质和 EPS 共热解的相互作用,并根据热重曲线获得动力学参数建立动力学模型. 热重分析结果表明:EPS 分别与甘蔗渣、玉米芯共热解时有明显的协同作用,而与花生壳共热解协同作用不明显. 动力学分析表明:可以用一级反应模型很好地拟合所得实验数据;EPS 单独热解时可以用 1 个一级反应模型描述,生物质单独热解时可用 3 个连续一级反应模型描述,而 EPS 与生物质共热解则可用 4 个连续一级反应模型来描述.

关键词: 聚苯乙烯泡沫塑料; 生物质; 共热解; 动力学; 热重法; 协同作用

中图分类号: TQ 530.2

文献标志码: A

聚苯乙烯泡沫塑料(expandable polystyrene, EPS)被广泛用于一次性用餐饭盒,以及机械设备、仪器仪表、家用电器等的包装材料,我国每年使用量达数万吨. 这种包装材料用后弃于环境中,不易腐烂、转化降解,是形成“白色污染”的主要污染物之一^[1]. 目前,回收利用废旧 EPS 主要有物理法再生、改性或裂解回收再利用、制作建筑保温材料等途径^[2]. 其中废旧 EPS 裂解可以回收苯乙烯单体及苯乙烯衍生物^[3],且最大程度减少有害物质生成,因而具有较好的经济的效益和社会效益. 将生物质和塑料在适合比例条件下共热解可以降低液相产物的相对分子量,提高轻质液相产物的产率,降低重质液相产物含氧量,解决了两者单独热解的不足,可制取高附加值产品^[4]. 因此,研究废旧 EPS 与生物质在共热解时的相互作用对于处理废旧 EPS,保护环境,开发新能源都有重要意义. 本文利用热重法研究聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)和生物质的共热解行为,并根据热重曲线获得动力学参数建立动力学模型,为优化 EPS 和生物质共转化工艺提供基本的数据参考和理论基础.

1 实验方法

1.1 原料预处理

所选生物质为甘蔗渣,花生壳和玉米芯. 其中:甘蔗渣和玉米芯取自福建漳州产的甘蔗和玉米;花生壳来源于福建福州产的花生. 废旧 EPS 为普通包装用塑料泡沫板.

将包装用塑料泡沫板用粉碎机粉碎,放入烘箱中低温加热消泡,再用研钵磨碎,过 40 目(0.42 mm)筛;然后,取 EPS 粉末放在干燥的坩埚中,放置于干燥瓶中. 将生物质用粉碎机粉碎后,放入烘箱中充分干燥,过 40 目筛,分别装入坩埚中置于干燥瓶中. 所用生物质样品的主要化学成分,如表 1 所示.

1.2 热解实验

采用日本 Shimadzu 公司的 DTG-60H 型热重分析仪,装料质量约 10 mg,生物质

与 EPS 质量比为 1:1. 通入氮气作为保护气,使物料在氮气氛围内热解,氮气流量为 100 mL · min⁻¹,

表 1 生物质样品的主要化学成分

Tab. 1 Analysis of three kinds of biomass samples

样品	$w(\text{纤维素})/\%$	$w(\text{半纤维素})/\%$	$w(\text{木质素})/\%$
甘蔗渣	38.3	19.7	18.6
花生壳	16.8	11.5	27.4
玉米芯	52.6	26.2	19.8

收稿日期: 2011-09-29

通信作者: 李宝霞(1971-),女,教授,主要从事固体废物资源化利用的研究. E-mail:libx@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省青年人才科研基金资助项目(2008F3068); 华侨大学基本科研专项基金资助项目(JB-ZR1110)

并以 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升至 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 生物质与 EPS 共热解基本特性

EPS 与 3 种生物质(甘蔗渣、花生壳、玉米芯)混合物的失重率(ω)曲线如图 1 所示. 由图 1 可以看出, EPS 单独热解过程中, 曲线在开始升温的一个阶段失重率为负值, 这是“表观增重”现象造成的^[5]. 同时, EPS 热解始于 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 随着温度的升高, 失重率逐渐增大; 在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 失重率达到最大; 而后温度再升高, 失重率基本不变.

对于生物质, 热解曲线明显分为几个阶段, 这是因为生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素构成, 而这 3 种成分的热解初始温度不同. 有研究表明, 在生物质在热解过程中, 半纤维素初始热解温度最低 ($200\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$), 其次是纤维素 ($240\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$), 木质素则需在更高温度 ($250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$) 下热解^[6]. 生物质最终失重率不同也是因为各自纤维素、半纤维和木质素的含量不同导致的. 甘蔗渣和玉米芯两者单独热解, 与花生壳单独热解相比, 能够在较低温度下基本达到失重平衡, 这是因为花生壳中木质素含量较高, 导致热解终温变大.

EPS 与甘蔗渣、玉米芯混合热解时, 其最终失重率比各纯物质单独热解时都有明显的提高, 说明 EPS 分别与两者共热解都有较明显的协同作用. EPS 与花生壳热解曲线明显不同于前两者, 失重曲线后期介于 EPS 和花生壳单独热解曲线之间, 最终失重率并没有明显的提高, 说明两者也有一定的协同作用, 但并不是很明显. 究其原因, 主要是因为各生物质中所含 3 种物质的量不同, 甘蔗渣和玉米芯中纤维素和半纤维素含量明显高于花生壳中二者含量, 并且纤维素和半纤维素热解明显失重区间和 EPS 明显失重区间大致吻合, 二者与 EPS 共热解时表现出对 EPS 具有明显的协同促进作用.

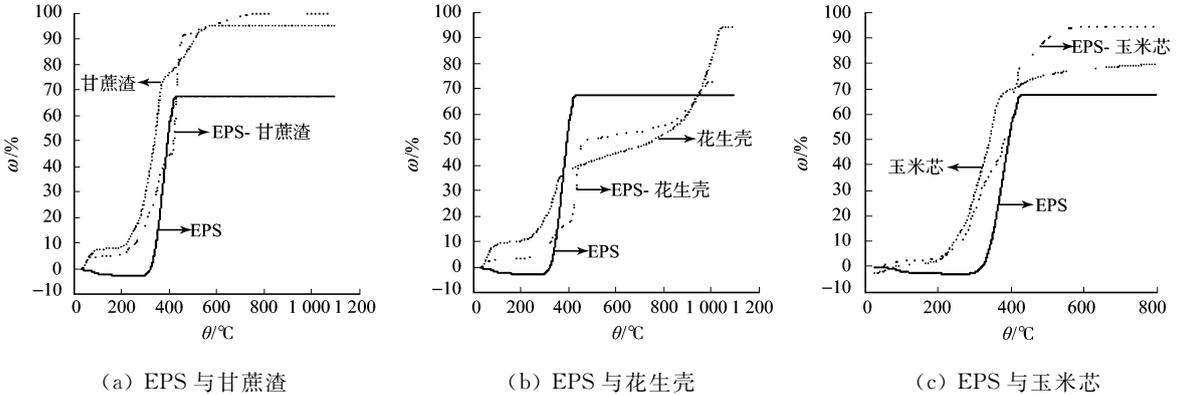


图 1 EPS 与生物质的热解失重率随温度变化曲线

Fig. 1 Pyrolysis weightlessness rate changing with temperature of EPS, biomass and their blends

由于 EPS 与甘蔗渣及玉米芯共热解时协同作用都较为明显, 因此选取甘蔗渣与 EPS 共热解为例研究其热解特性, 如表 2 所示. 表 2 中: χ 为转化率; θ_p , θ_T 分别为热解温度和峰值温度; v_{max} 为最大失重速率; η 为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下样品的残留率.

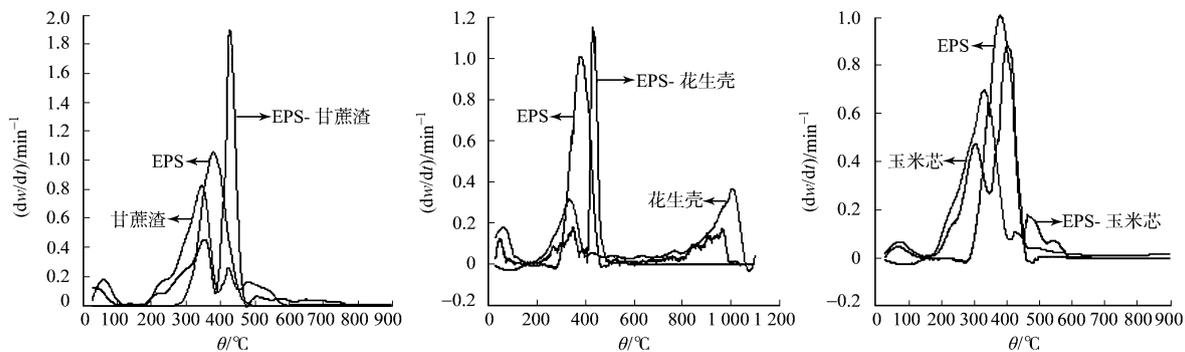
表 2 甘蔗渣与 EPS 的共热解特性

Tab. 2 Co-pyrolysis characteristics of bagasse and EPS

样品	$\theta_p / ^\circ\text{C}$		$\theta_T / ^\circ\text{C}$		$v_{max} / \text{min}^{-1}$		$\eta / \%$
	$\chi = 5\%$	$\chi = 95\%$	第 1 峰	第 2 峰	第 1 峰	第 2 峰	
EPS	375	414	380	—	1.06	—	32
甘蔗渣	64	512	345	423	0.82	0.26	5
EPS-甘蔗渣	191	585	352	427	0.45	1.90	3

图 2 为 EPS 与生物质共热解的热失重(DTG)曲线. 从图 2 中可知: EPS 热解时, DTG 曲线只有在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现一个尖锐峰, 这是因为 EPS 构成简单, 主要是聚苯乙烯的热解. 对于甘蔗渣, 其 DTG 曲线主要出现了 3 个峰, 低温阶段的峰主要是甘蔗渣失水; 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现第 2 个峰, 主要是纤维素和半纤维素的热解; 在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现第 3 个峰, 主要是木质素的热解. 从图 2 还可知: 加入甘蔗渣后, 出

现最大失重速率的温度向高温区移动,即延迟了最大失重速率的到来;250~500 °C为 EPS 和甘蔗渣热解温度的重叠区,在 430 °C左右出现一个明显的尖锐峰,比两者单独热解时最大失重速率都要大,说明两者混合热解有协同作用。



(a) EPS 与甘蔗渣

(b) EPS 与花生壳

(c) EPS 与玉米芯

图 2 EPS 与生物质的热解 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curves of copyrolysis of EPS, biomass and their blends

2.2 动力学分析

在恒定升温速率下的热解反应,其动力学可以用 Coats-Redfern 积分法来计算. 有研究表明,EPS 热解过程为一级反应^[7],生物质热解也可以看成一级反应^[8]. 因此,假设将生物质和 EPS 共热解过程看成一级动力学反应是可行的,其动力学方程描述为

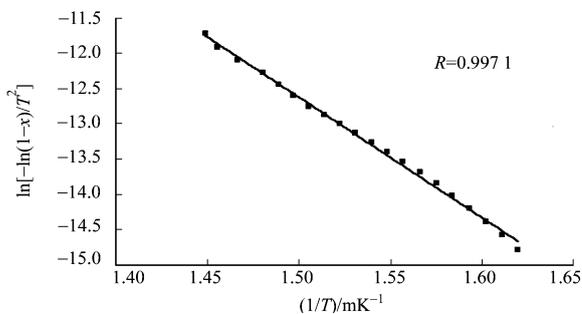
$$\frac{d\chi}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \chi). \quad (3)$$

式(3)中: A 为指前因子; E 为活化能; T 为温度; t 为时间; χ 为转化率; R 为摩尔气体常数.

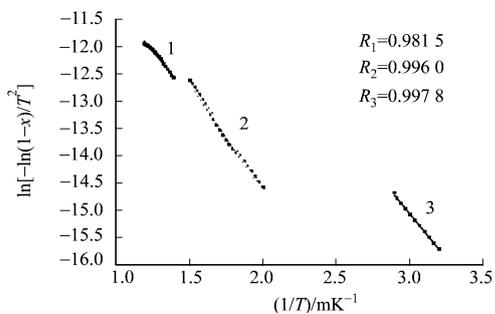
对于恒定升温速率, $H = dT/dt$,由式(3)积分^[9]可得

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\chi)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}. \quad (4)$$

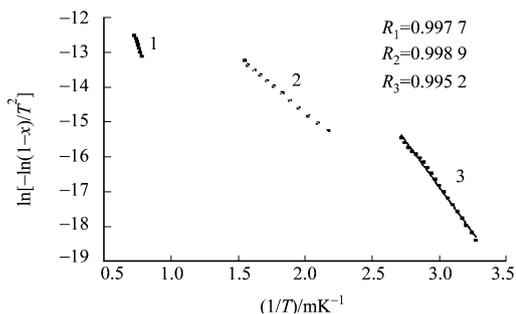
式(4)中: $\ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ 在恒定升温速率下基本为常数. 将实验数据以 $\ln[-\ln(1-\chi)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,如图 3 所示. 由图 3 可知:各拟合直线相关系数都较高,说明式(3)用于热解的不同阶段是合适的.



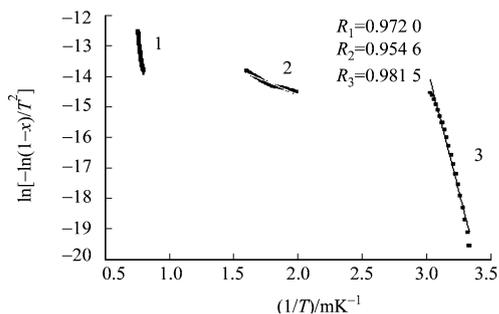
(a) EPS



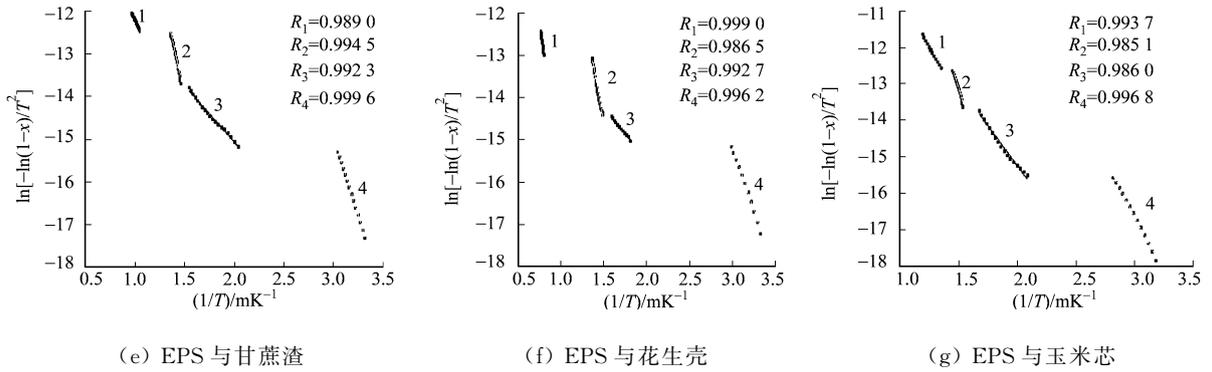
(b) 甘蔗渣



(c) 花生壳



(d) 玉米芯

图3 EPS与生物质热解的 $\ln[-\ln(1-x)/T^2]-1/T$ 曲线Fig. 3 Plot of $\ln[-\ln(1-x)/T^2]-1/T$ of EPS and biomass pyrolysis

由图3可以看出:EPS单独热解时可以用1个一级反应来描述.这是因为EPS主要成分是聚苯乙烯,其热解可以用1个一级反应来描述^[1].生物质单独热解时,可以用3个一级反应来描述.这是因为生物质中含有水分,在低温阶段的线性关系为失水阶段,半纤维素和纤维素存在共同的热解区间,可以用1个一级反应来描述;而木质素热解时需较高温度,在高温阶段可以用1个一级反应来描述.EPS与生物质混合共热解可以用4个一级反应来描述.从图3还可以看出:EPS和生物质共热解与生物质单独热解不同之处在于,共热解时将生物质单独热解第3个热解区间分成了两个,这说明EPS的加入对生物质单独热解产生了影响,两者具有协同作用.

根据图3的拟合直线,计算出各物质不同热解阶段的动力学参数,如表3所示.表3中: θ 为温度; η 为转化率; r 为相关系数.

表3 EPS与生物质热解的动力学参数

Tab. 3 Kinetic parameters of EPS and biomass pyrolysis

样品	$\theta/^\circ\text{C}$	$\eta/\%$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/min^{-1}	r
EPS	325~418	1~100	141.6	1.4×10^{11}	0.9971
	40~60	0.7~5.0	27.5	387.5	0.9978
甘蔗渣	60~394	5~80	33.1	103.0	0.9960
	394~560	80~98	26.8	20.8	0.9815
花生壳	30~60	0.2~5.0	136.4	9.4×10^{20}	0.9815
	60~350	5~34	14.6	0.5	0.9546
玉米芯	350~1045	34~99	256.6	2.8×10^{10}	0.9720
	30~97	0.1~2.0	43.8	3.7×10^4	0.9952
EPS-甘蔗渣	97~372	2~72	26.8	16.4	0.9989
	372~1100	72~99	91.7	2.5×10^3	0.9977
EPS-花生壳	30~60	0.2~3.0	62.0	2.5×10^8	0.9996
	60~352	3~20	21.1	1.5	0.9927
EPS-玉米芯	352~457	20~66	92.2	1.8×10^6	0.9865
	457~1010	66~99	132.8	3.0×10^5	0.9990
EPS-甘蔗渣	40~84	0.1~2.0	51.1	7.4×10^5	0.9968
	84~322	2~30	36.3	130.0	0.9860
EPS-花生壳	322~412	30~75	92.2	7.5×10^5	0.9851
	412~560	75~99	47.7	925.6	0.9937

由表3可看出:EPS单独热解时活化能较大,且温度区间较窄,说明EPS成分简单,用1个一级反应模型可以描述;3种生物质(甘蔗渣、花生壳、玉米芯)单独热解时分为3个阶段(含失水阶段),每个阶段的 E 和 A 都不相同,花生壳在第1和第3阶段分解的活化能明显大于甘蔗渣和玉米芯.这主要是因

为花生壳的成分与后两者不同,花生壳中木质素含量较高,导致较难热解,也正是因为甘蔗渣和玉米芯含纤维素和半纤维素较多,所以在较低温度(小于 700 °C)下能达到较高转化率(大于 90%). EPS 分别与 3 种生物质混合热解时,在 EPS 失重温度区间(325~428 °C)内,相比较 EPS 单独热解时的活化能,共热解的活化能都明显变小. 这说明生物质的加入降低了 EPS 热解活化能,使热解更加容易进行, EPS 与这 3 种生物质共热解有协同作用,且可以用 4 个(含生物质失水阶段)一级反应模型来描述.

3 结论

1) 热重分析表明:由于 EPS 和生物质分子结构及反应性的不同,在 N₂ 氛围下混合热解有明显的协同作用,且与纤维素、半纤维素含量高的(甘蔗渣、玉米芯)生物质混合热解时协同作用尤为明显.

2) 动力学研究表明:EPS 热解可以用 1 个一级反应模型描述,生物质热解可以用 3 个一级反应模型描述,混合热解可以用 4 个一级反应模型描述. 模型计算的活化能 E 为 14.6~256.6 kJ·mol⁻¹,指前因子 A 为 0.5~9.4×10²⁰.

3) 虽然生物质和 EPS 共热解的机理尚不完全清楚,但两者共热解时确有协同作用,在用热解法处理废旧聚苯乙烯泡沫塑料过程中添加生物质可以降低其活化能,使两者资源再利用有一个广阔的前景.

参考文献:

- [1] 汤子强. 聚苯乙烯热解反应动力学[J]. 太原理工大学学报,1999,30(5):46-49.
- [2] 徐雄立,柯清泉,陆昶,等. 废旧聚苯乙烯泡沫塑料的综合利用技术[J]. 现代塑料加工应用,2001,13(3):49-51.
- [3] 何辉,王守伏,张继尹. 聚苯乙烯泡沫塑料的回收与利用[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(12):162-165.
- [4] 孙运兰,朱宝忠,祝易松. 生物质与废塑料共热解的研究进展[J]. 江西能源,2009,98(1):11-15.
- [5] 沈兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京:冶金工业出版社,1995.
- [6] GRONLI M, AATAL M J, VARHEGYI G. A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,1999,36(6):2238-2244.
- [7] 冯新华,龙世刚,张龙来,等. 废塑料与煤粉的热解特性对比及动力学研究[J]. 钢铁研究学报,2006,18(11):11-14.
- [8] 修双宁,易维明,何芳. 几种生物质热重曲线的分析[J]. 淄博学院学报:自然科学与工程版,2002,4(2):82-85.
- [9] LIU Quan-run, HU Hao-quan, ZHOU Qiang, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. Fuel,2004,83(6):713-718.

Co-Pyrolysis Kinetics of Expandable Polystyrene and Biomass

CAO Shou-kun, LI Bao-xia, JIN Pen

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Based on the thermogravimetric method, co-pyrolysis of expandable polystyrene (EPS) and three kinds of biomass (bagasse, peanut shell, corncob) were investigated. The interaction between EPS and biomass co-pyrolysis was studied and the kinetics models were established according to the thermogravimetric curves. The thermogravimetric analysis results showed that synergistic effect of the copyrolysis of EPS respectively with bagasse and corncob is obvious, but there is no obvious synergy for EPS with peanut shell. The kinetic analysis indicates that the pyrolytic processes can be described as first order reaction models, a quite good fitting of experimental data was obtained for all samples studied. When the EPS and the biomass pyrolyzed separately, the former can be described as one first order reaction model, and the latter can be described as three consecutive models, then the co-pyrolysis of EPS and biomass need to be described as four consecutive models.

Keywords: expandable polystyrene; biomass; co-pyrolysis; kinetics; thermogravimetric method; synergistic effect

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:刘源岗)