



PS 塑料的热解动力学特性

朱 亮¹, 刘凤花¹, 李占勇¹, 王 昶²

(1. 天津科技大学机械工程学院, 天津 300222; 2. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘 要: 通过热重法对聚苯乙烯(PS)进行热分析,得到在氮气环境,热解温度为 303~1073 K, 3 种不同升温速率下 PS 的热解实验数据. 对实验数据用 n 阶模型进行模拟,得出热解动力学参数 $\ln k_0$ 、活化能 E 和反应级数 n . 结果表明, PS 在热解过程中只有一段明显的失重过程,升温速率对热解率影响较小, n 阶模型能很好地预测热解实验数据.

关键词: 聚苯乙烯; 热解; 动力学; 热重法

中图分类号: TQ325

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2009)04-0037-03

Pyrolysis Kinetics of Waste Polystyrene

ZHU Liang¹, LIU Feng-hua¹, LI Zhan-yong¹, WANG Chang²

(1. College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China;

2. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Polystyrene(PS) was chosen to study the thermal degradation kinetics by the thermogravimetric analysis. Thermal degradation was carried out at three different heating rates while the activation temperature was changed in the range of 303–1 073 K. The kinetic parameters $\ln k_0$, activation energy E and reaction order n of pyrolysis were determined with the n th order model. The simulated results show that there is only one obvious weight loss process during the pyrolysis of PS and the heating rate had little influence on its conversion. Consequently, the n th order model is a suitable model that predicts the experimental data very well.

Keywords: polystyrene; pyrolysis; kinetics; thermogravimetry

近年来,国内外学者十分关注废弃塑料的热解研究. 通过这些研究,可以得到塑料的反应速率和反应参数,预测所得产品的分布,这些信息对合理选择反应器、优化反应器的设计和操作是非常重要的. Saha 和 Ghoshal^[1]对可口可乐和百事可乐饮料瓶(主要成分均为 PET)进行了热解动力学分析,并分别用 n 阶模型和 ASTM E698 模型求解出动力学参数. 高致明等^[2]通过热重法对高密度聚乙烯进行热解研究,并在等温和动态降解两种条件下得出相同的反应级数 ($n=0.55$). Marongiu 等^[3]从反应机理上对乙烯基聚合物(包括聚苯乙烯、聚丙烯和聚乙烯)进行了热解动力学模型分析. Lin 等^[4]研究了城市固体废弃物中垃圾衍生燃料(RDF)的热解动力学,并用加权的方法对 RDF 中的关键组分(纸屑,低密度聚乙烯,高密度聚

乙烯,聚苯乙烯和聚氯乙烯)进行分析,求出了 RDF 整体的热解反应动力学参数. 汤子强^[5]用热重法对聚苯乙烯的热解反应进行了研究,计算了不同升温速率下的表观反应活化能和反应速度常数,表明聚苯乙烯裂解是一个容易进行且速度很快的反应,且反应是近似一级的. 董芑等^[6]对 5 种典型的单组分塑料即高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯进行了系统的热分析,得到了 5 种塑料在不同升温速率条件下的热解规律和热解反应动力学参数(反应级数为一级). 但国内外塑料热解研究利用不同的热解模型计算,结果有一定差异,得出的热解动力学参数与实验结果的拟合程度不一.

现有的废弃塑料主要包括聚酯(PET)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和聚氯乙烯

收稿日期: 2009-01-16; 修回日期: 2009-04-15

基金项目: 天津市应用基础研究计划面上项目(05YFJMJC02700)

作者简介: 朱 亮(1985—),男,江西人,硕士研究生;通信作者: 李占勇,教授, zyli@tust.edu.cn.

(PVC), 它们的总量占到废弃塑料的 70% 以上^[7]. 由于这些塑料难以降解, 导致了严重的生态问题. 本文主要研究了 PS 的热解反应动力学, 用 n 阶模型进行模拟并求出热解动力学参数, 并验证了 n 阶模型模拟结果与实验结果的拟合程度.

1 材料与方法

实验原料为 PS, 取自一次性快餐盒. 此外, 为了验证本实验操作的可靠性, 以 PET (取自可口可乐饮料瓶) 为原料, 研究其热解动力学参数, 并与 Saha 等人^[1] 所得数据进行对比.

热分析采用美国 TA 公司的 Q50 TGA 热分析仪, 通入流量为 40~60 mL/min 的氮气作为保护气, 使试样在惰性气体氛围下发生热解. 热解的温度范围均为 303~1 073 K, 升温速率分别采用 5、10、15 K/min. 取样质量: PS 为 6 mg, PET 为 20 mg.

2 热解特性分析

在 3 种不同升温速率下得到的 PS 的热重曲线如图 1 所示.

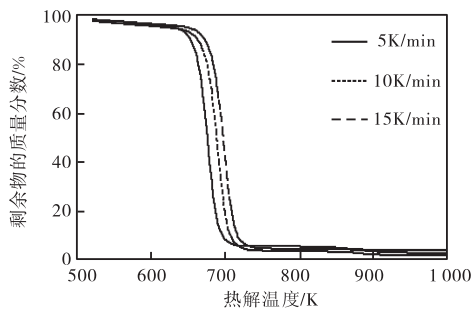


图 1 PS 在 3 种不同升温速率下的热重曲线

Fig.1 TG plot during pyrolysis of PS at three different heating rates

在整个热解过程中, 通过 TG 曲线还可以获得 PS 热解特性的 3 个特征温度. 表 1 为 PS 在 3 种升温速率下热解特征参数.

当升温速率从 5 K/min 增加到 15 K/min, PS 的热解起始温度从 649 K 增加到 669 K, 热解峰值从 677 K 增加到 699 K, 热解终止温度从 715 K 增加到 739 K. 从表 1 和图 1 可以看出, 开始失重温度、终止失重温度和最大失重温度时的温度均随升温速率的增加而升高, 热解的特征温度向高温区移动. 3 种不同升温速率下, 最终热解率趋于一致 (95% 以上), 说明不同的升温速率对最终热解率影响较小.

表 1 PS 在 3 种升温速率下热解特征参数

Tab.1 Pyrolysis characteristic parameters of PS during the pyrolysis at three different heating rates

升温速率/(K·min ⁻¹)	T_i /K	T_{max} /K	T_f /K
5	649	677	715
10	661	691	725
15	669	699	739

图 2 为 PS 在 3 种升温速率下热解反应速率随温度的变化曲线 (即失重变化率随温度变化曲线).

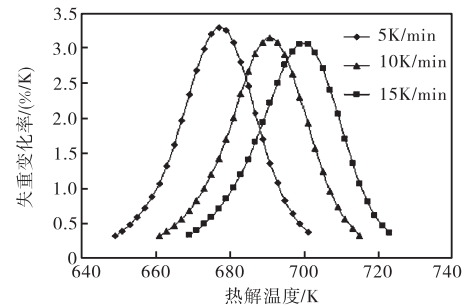


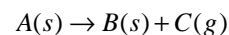
图 2 PS 在 3 种升温速率下热解反应速率随温度的变化曲线
Fig.2 Variation of reaction rate with temperature during the pyrolysis of PS

PS 在整个热解过程中都只有一个热解高峰, 发生在 650~740 K 区间内, 在这个范围内样品的失重率达到 70%~80%. 对 PS 的热解过程分析认为: 热解产物包括挥发性化合物和低分子质量聚合物残留, 温度低于 650 K 时, 主要是析出这些挥发组分. 温度超过 650 K 后, 长链断裂成较短的链, 较短的链再解聚成低分子质量的多聚体挥发性产物, 此时的热解曲线有一个明显的失重阶段. 温度超过 740 K 后热解基本结束. 随着升温速率的增大, 热解反应速率曲线向高温区移动, 但热解时间和失重率基本保持不变. 3 种不同升温速率下, 热解反应速率峰值相差不大.

3 热解动力学模型

因为 n 阶动力学模型对实验数据的模拟优于 ASTM E698 模型, 所以本文采用 n 阶动力学模型进行热解动力学分析.

塑料热解反应过程可表示为



这个热解反应的速率方程可描述为

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

式中: k 为反应速率常数; α 为失重率; $f(\alpha)$ 为微分形式动力学机理函数.

k 与热力学温度 T 之间的关系可用阿列纽斯

(Arrhenius)方程表示:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

式中: k_0 为指前因子, min^{-1} ; E 为活化能, J/mol ; R 为普适气体常量, $\text{J/(K}\cdot\text{mol)}$.

本研究中采用 n 阶动力学模型,假定 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$,则式(1)可转化成

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad (3)$$

将升温速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 代入式(3),并将方程两边取对数,得到如下表达式:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln k_0 - \frac{E}{RT} + n \ln(1-\alpha) \quad (4)$$

用 Matlab 软件编写程序,通过该模型对实验数据进行线性回归,可得到动力学参数(见表2): $\ln k_0$ (k_0 为指前因子)、活化能 E 和反应级数 n . 从表中可以看出,PET 的热解动力学参数值与 Saha 等人^[1]求出的基本一致,说明本实验方法的可靠性. 同时用 n 阶模型模拟 PET 实验数据的标准偏差为 0.047 5,与 Saha 等人^[1]所得标准偏差 0.013 4 相差不大.

表2 PET和PS的热解动力学参数

Tab.2 Kinetic parameters for pyrolysis of PET and PS

样品	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln k_0$	n	来源
PET	318.473	54.184	1.729	本实验
PET	322.3	54.76	1.72	Saha 和 Ghoshal ^[1]
PS	487.516	85.463	2.018	本实验

图3所示为 n 阶模型模拟结果与升温速率为 10 K/min 下实验数据的比较曲线.

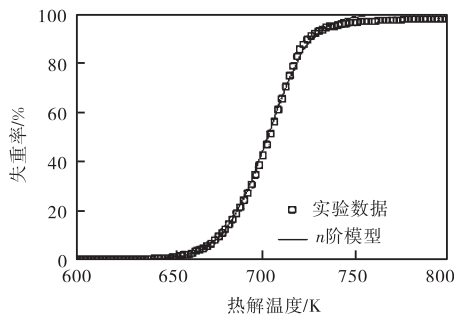


图3 PS热解模拟结果与实验数据的比较

Fig.3 Comparison of simulation with experimental data of PS pyrolysis

由图3可以看出,对于PS, n 阶模型能很好地预测实验数据, n 阶模型的标准偏差为0.020 8.

4 结论

在热解过程中,聚苯乙烯(PS)只在 650~740 K 的温度区间内有一段明显的失重过程. 随升温速率增加,热解高峰温度有所升高,热解的起始、终结温度也相应提高,但反应过程基本一致. 3种不同升温速率下,最终热解率趋于一致,说明不同的升温速率对最终热解率影响较小. 3种不同升温速率下,热解反应速率峰值相差不大,说明升温速率对PS热解反应速率影响较小.

本研究采用 n 阶模型对热解数据的拟合程度很高,能很好地预测实验数据,说明 n 阶模型方法是分析PS热解动力学可靠有效的方法.

参考文献:

- [1] Saha B, Ghoshal A K. Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 111(1): 39-43.
- [2] Gao Z M, Amasaki I, Nakada M. A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 67(1): 1-9.
- [3] Marongiu A, Faravelli T, Ranzi E. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 78(2): 343-362.
- [4] Lin Kuen-Song, Wang H Paul, Liu S -H, et al. Pyrolysis kinetics of refuse-derived fuel[J]. Fuel Processing Technology, 1999, 60(2): 103-110.
- [5] 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): 496-499.
- [6] 董芑, 尹水娥, 别如山. 典型塑料热解规律的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38(11): 1959-1962.
- [7] Lee K H, Shin D H. Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction[J]. Waste Management, 2007, 27(2): 168-176.