

废塑料典型组分共热解特性及动力学分析

刘义彬, 马晓波, 陈德珍, 赵磊, 周恭明

(同济大学, 上海市 杨浦区 200092)

Copyrolysis Characteristics and Kinetic Analysis of Typical Constituents of Plastic Wastes

LIU Yi-bin, MA Xiao-bo, CHEN De-zhen, ZHAO Lei, ZHOU Gong-ming

(Tongji University, Yangpu District, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT: Study copyrolysis of typical constituents of plastic wastes can provide theoretical and experimental references for the design of pyrolysis technology of plastic wastes. Differential thermal and thermogravimetric (TG) experiments were made by using typical constituents of plastic wastes: polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) and their mixtures over the range from room temperature to 700 °C at the heating rate of 10 °C/min in nitrogen atmosphere. The mutual effects of typical constituents of plastic wastes were analyzed, and pyrolysis kinetic investigations were carried out by Coast-Redfern integration method. Co-pyrolysis characteristics and kinetic parameters of typical constituents of plastic wastes were obtained. The results show that PP accelerates the pyrolysis of PE whereas PVC decelerates the pyrolysis of PE and PP on account of the intermolecular transfer of free radical; Synergistic or impedimental effects present over the different temperature ranges during co-pyrolysis of mixed plastics; Comparing the experimental activation energy E_e with the linearly combined activation energy E_c of mixed plastics, stabilization of mixed plastics is reduced effectively as a result of the intermolecular transfer of free radical, which makes plastic wastes pyrolyse easily.

KEY WORDS: differential thermal analysis (DTA); thermogravimetric (TG) analysis; plastic wastes; co-pyrolysis; kinetic analysis

摘要: 废塑料混合热解的研究可为废塑料热解工艺的设计提供理论和实验方面的参考。该文选取生活垃圾中废塑料聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)及其混合物做差热(differential

thermal analysis, DTA)和热重(thermogravimetric, TG)实验, 实验在氮气气氛下进行, 温度从室温升到 700 °C, 升温速率为 10 °C/min。讨论了废塑料典型组分之间的相互影响, 并采用 Coast-Redfern 法进行热解动力学分析, 得到废塑料典型组分的共热解特性及反应动力学参数。研究结果表明, 由于废塑料混合热解时存在分子间自由基转移, PP 促进了 PE 的热解, 而 PVC 多烯共轭结构抑制了 PE、PP 的热解; 不同的温度区间内, 废塑料混合热解时出现协同或阻碍效应; 将混合物实验所得活化能 E_e 与线性叠加值 E_c 对比发现, 废塑料混合热解时存在的分子间自由基转移有效地降低了混合物的热稳定性, 使其更容易热解。

关键词: 差热; 热重分析; 废塑料; 共热解; 动力学分析

0 引言

随着我国经济的发展和人们生活水平的提高, 塑料的生产、消费、废弃物迅速增加。我国塑料制品的总产量居世界第二位, 已突破 4000 万 t^[1]。塑料的使用周期通常比较短, 40%的塑料在 1~2 年后便被丢弃。同时废塑料的降解过程比较缓慢, 长时间置于自然环境中将产生很多不利的影响。

目前, 对垃圾中废塑料的处理方式主要有 4 种: 填埋、焚烧、材料再生和化学回收^[2-5]。填埋法投入少, 但占用大量的土地, 且污染地下水。随着填埋场地的减少, 填埋成本也在逐渐增加; 焚烧法可回收热能, 但废塑料燃烧时会产生污染物, 如粉尘、硫氧化物、氮氧化物和其他一些有毒物质(如二噁英), 污染严重; 材料再生制造的产品质量会有所下降, 容器内物品容易受废塑料污物的污染; 化学回收法不仅能获得用途广泛的化工基础原料及燃料, 而且污染较小, 环保和经济效益明显。化学回收法包括热裂解、气化、液-气加氢等^[6], 其中废塑料热解制油是比较有前途的发展方向, 国内外许多学者

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划重大项目 (2008BAC46B06)。

Key Project of the National Eleventh-Five Year Research Program of China (2008BAC46B06).

对此进行了研究^[7-10]。

以往对废塑料单一组分热解的研究比较多，而对废塑料典型组分共热解的研究工作较少。因此，本文选取垃圾废塑料中所占比例较大的 3 种典型组分——聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 及其混合物做差热 (differential thermal analysis, DTA) 和热重 (thermogravimetric, TG) 实验，研究它们的共热解特性及相互影响，并进行热解动力学分析，希望能为废塑料高效稳定热解工艺的研究提供理论和实验方面的参考。

1 实验部分

1.1 实验材料的选取

选用生活中常见的塑料垃圾袋、透明的一次性杯和塑料薄膜作为实验样品，材质分别为 PE、PP 和 PVC。实验用单组分样品的质量均为 10 mg，混合组分的质量和具体配比见表 1。由于生活垃圾中废塑料各组分之间的比例^[11]约为：聚乙烯 48%、聚丙烯 18%、聚氯乙烯 7%、其余 27%，所以表 1 中三组分混合物是大致按此比例混合而成的。

表 1 混合组分的成分及配比

Tab. 1 Composition of mixed plastics and their proportion

成分	配比	总质量/mg
PE/PP	1:1	10
PE/PVC	1:1	10
PP/PVC	1:1	10
PE/PP/PVC	6.5:2.5:1	10

1.2 实验仪器及方法

采用上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂生产的 CRY-2 型高温差热分析仪和 WRT-3P 型高温微量热天平进行实验，温度误差在 ±1% 以内。反应气氛为高纯度 N₂，流量控制在 80 mL/min；实验温度从室温升到 700 °C，升温速率为 10 °C/min。

实验用反应容器为氧化铝陶瓷坩埚，将试样破碎成粒度为 2 mm 左右的碎片，混合后装入坩埚。为消除水分蒸发对实验结果的影响，实验前将样品放在 105 °C 的烘箱内干燥 1 h。仪器升温前先打开 N₂ 瓶阀门，以吹扫仪器内残留的空气。每组实验均做 2 次以上，以保证实验曲线的复现性。样品失重率定义如下：

$$m = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 M_0 、 M_t 分别为热解初始时刻和 t 时刻样品质量的百分数。

2 实验结果分析

2.1 废塑料差热曲线分析

图 1 为废塑料单一组分热解的 DTA 曲线。由图 1 可知，PE 和 PP 分别在 138、172 °C 出现第 1 个吸热峰，这是熔融吸热所致。随着温度的升高，PE、PP 分别在 422、369 °C 出现一个较小热解吸热峰，此时聚合物大分子主链的薄弱处开始断裂，相对分子质量下降^[12]，但产物中大分子产物占多数，只有少部分小分子挥发性气体产生。随着温度进一步升高，大分子产物继续热解，PE、PP 分别在 487、442 °C 处形成了最大热解吸热峰。二者热解后期均出现一个放热峰，表明此时有热解产物发生二次缩聚反应。可以看出，PE、PP 的热解趋势相似。这是因为 PE、PP 有相似的分子结构，热解时都发生自由基无规降解反应，断链在聚合物链的任意部位随机发生，生成分子量不等的热解产物。但 PP 分子主链上含有较多的甲基侧链，支化度较高，热稳定性不如 PE，所以 PP 的热解特征温度都比 PE 低。

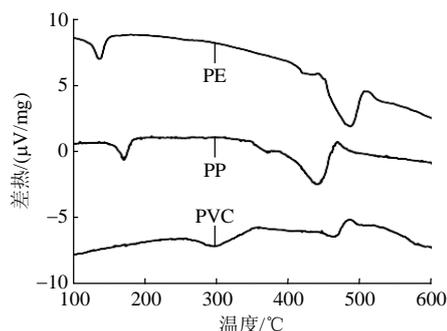


图 1 废塑料单一组分的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of the single plastics

PVC 热解过程主要分为 2 个阶段，即 HCl 的受热脱除和残留多烯共轭结构的热解^[13]，所以 PVC 的 DTA 曲线有 2 个吸热峰。第 1 个吸热峰值出现的温度是 298 °C，是 HCl 脱除所致。第 2 个吸热峰值温度为 465 °C，是多烯共轭结构热解所致。PVC 热解后期也有放热峰，峰值温度为 486 °C。这是因为部分多烯碎片热解时通过分子重排、环化形成芳烃结构，还有一部分聚合形成稠环芳香族物质^[14]，而上述反应都是放热反应。

图 2 为废塑料混合组分 DTA 曲线，通过与单组分 DTA 曲线对比，可以看出塑料混合后对吸热和放热进程的影响。由图 2 可知，混合物 PE/PP 的 DTA 曲线有 2 个熔融峰，分别对应 PE、PP 的熔融吸热。图 1 显示 PE、PP 的热解吸热温度段重叠较小，如果二者热解时互不影响，混合物 PE/PP 应有

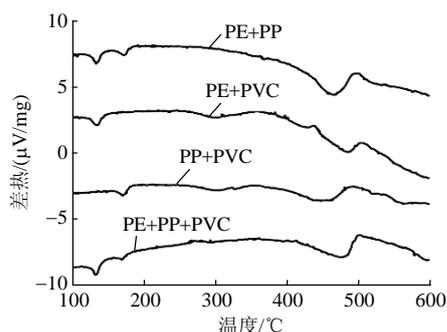


图2 废塑料混合组分 DTA 曲线
Fig. 2 DTA curves of mixed plastics

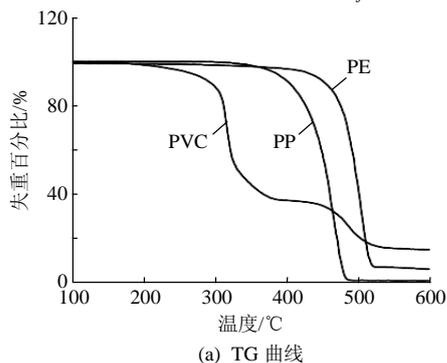
2 个较大的热解吸热峰。但 PE/PP 只有一个较大的吸热峰出现在 466 °C，介于 PE、PP 最大热解吸热峰温度之间，说明 PE 延缓了 PP 的热解。同时，PE/PP 的放热峰温度为 500 °C，比 PE 提前约 10 °C，表明二者混合有利于 PE 的热解。

混合物 PE/PVC、PP/PVC 开始都有一个较小的吸热峰，这是 PE、PP 熔融吸热所致。在 300 °C 时都会出现一个平缓的吸热峰，温度范围约为 250~360 °C，与 PVC 脱除 HCl 的温度段大致吻合。随着温度的升高，PE/PVC 在 427、485 °C 出现 2 个吸热峰，这是 PE 热解吸热所致。PP/PVC 在 450 °C 出现 1 个热解吸热峰，介于 PVC、PP 最大热解吸热峰之间，表明 PVC 多烯共轭结构热解同样延缓了 PP 的热解。

混合物 PE/PP/PVC 中 PVC 的含量较少，其差热曲线与 PE/PP 基本一致，只是最大吸热峰温度比 PE/PP 稍高，为 479 °C。放热峰温度为 501 °C，与 PE/PP 相比几乎不变，说明虽然混合物 PE/PP/PVC 中 PP 所占比例比 PE/PP 减少了 50%，但 PP 对 PE 热解的促进作用仍然较大。

2.2 废塑料热重曲线分析

图 3 为废塑料单一组分热解 TG/DTG 曲线。由图 3 可知，PE、PP 的热失重均为一步分解。PE 热失重温度区间为 430~520 °C，PP 为 385~490 °C，但 PE 热失重起始温度 T_0 、终止温度 T_f 以及最大热解



(a) TG 曲线

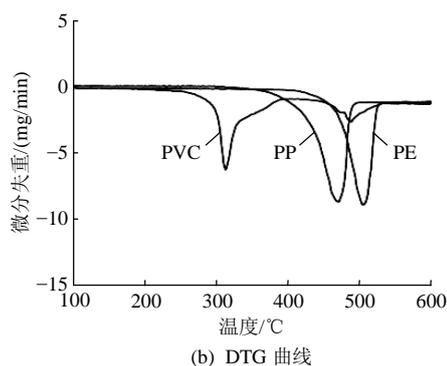


图3 废塑料单一组分 TG/DTG 曲线

Fig. 3 TG/DTG curves of the single plastics

速率温度 T_{max} 都比 PP 高。PE 的残渣率也高于 PP，PE 残渣率约为 7.4%，PP 为 1.4%。可能是因为 PE 中 CH_2 —较多，而 $-\text{CH}_2\cdot$ 自由基比 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\cdot$ 自由基易于脱氢，所以易生成残焦^[15]。

PVC 热失重分为 2 个阶段，第一阶段热解温度区间为 265~395 °C，第二阶段为 408~540 °C。第一阶段的热解为氯自由基的产生和多烯共轭结构的形成，同时生成了大量 HCl 和较少的苯、环烷烃等芳香族化合物^[16]，失重为 62.5%。第二阶段的热解较为复杂，主要为多烯共轭结构的高温热解，和热解产物的交联缩聚、同分异构化、芳香化等^[17]，失重为 21.3%。

图 4 为废塑料混合组分热解 TG/DTG 曲线。由图 4 可知，混合物 PE/PP 只有一个失重过程，而其余混合物的热解失重均分 2 个阶段，这与 DTA 吸热曲线的分析结果是一致的。

通过以上对废塑料热重(TG/DTG)曲线分析，表 2 给出了废塑料样品的热解特性参数，其中 T_0 为样品失重 5% 时的温度，°C； T_f 为样品失重占总失重率 99% 时的温度，°C； T_{max} 为最大热解速率温度，°C； $(dm/dt)_{max}$ 为最大热解速率，mg/min； S 为终止温度 T_f 时样品实验所得残渣率，%。

为更好地考察废塑料典型组分之间的相互影响作用，采用如下量描述：

$$\Delta m = m_h - \sum_{i=1}^2 z_i m_i \quad (2)$$

式中： Δm 为混合物失重率的增加值，用来表示塑料中不同组分之间相互影响的程度； m_h 为混合物热解时 t 时刻的失重率； m_i 为不同塑料组分在相同条件下单独热解时的失重率； z_i 为混合物中不同塑料组分所占的质量分数，%。

图 5 为混合塑料失重率的增加值 Δm 与温度的关系曲线。图中混合塑料 PE/PP 的 Δm 在 340 °C 之

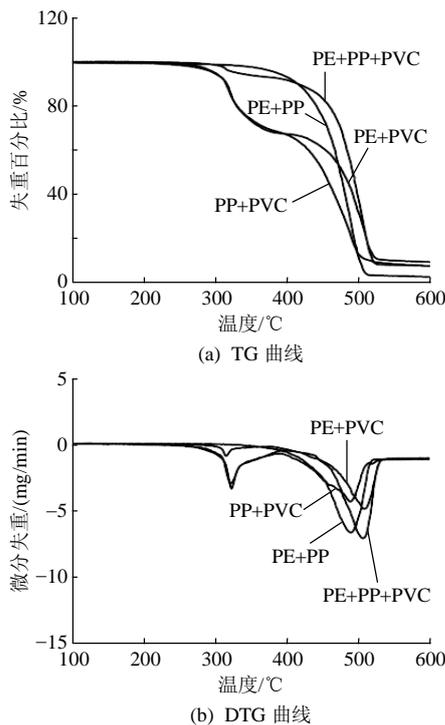


图 4 废塑料混合组分 TG/DTG 曲线
Fig. 4 TG/DTG curves of mixed plastics

表 2 废塑料样品的热解特性参数

Tab. 2 Pyrolysis characteristic parameters of plastic samples

样品	热解温度/°C		$T_{max}/^{\circ}\text{C}$		$(dm/dt)_{max}/(\text{mg}/\text{min})$		S/%
	T_0	T_f	峰 1	峰 2	峰 1	峰 2	
PE	430	524	506	—	8.7	—	7.4
PP	385	488	470	—	8.7	—	1.4
PVC	265	537	314	489	6.1	2.3	16.2
PE/PP	386	516	491	—	6.7	—	3.5
PE/PVC	297	528	323	510	2.9	4.9	10.5
PP/PVC	300	525	324	478	2.9	3.7	8.1
PE/PP/PVC	329	527	316	507	0.8	7.0	8.3

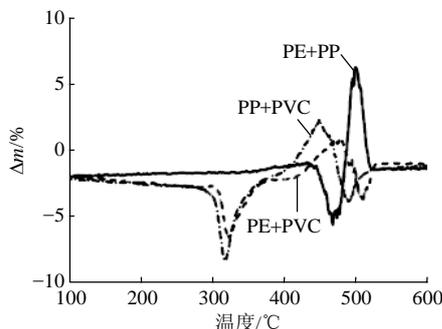


图 5 废塑料混合组分 Δm 与温度关系曲线
Fig. 5 Correlative curves of Δm for mixed plastics and temperature

前基本为零, 此时 PE 和 PP 没有热解, 二者不会出现协同或阻碍效应, Δm 值可能是实验误差。当温度为 340~450 °C 时, 混合物 PE/PP 的 Δm 为正值, 最高达到 1.3%, 说明二者在低温段存在着协同效

应。当温度为 450~520 °C 时, Δm 的值出现了由负到正的变化。在 PP 的快速热解段(450~485 °C) $\Delta m < 0$, 而在 PE 的快速热解段(485~520 °C) $\Delta m > 0$ 。表明二者混合促进了 PE 的热解, 却阻碍 PP 的热解。

由于 PE、PP 热解反应均属于自由基反应, 自由基的引发、转移非常重要, PP 有较多的甲基侧链, 分子链中 C—C 键键能不均匀, 热解活化能较低, 易产生自由基^[18]。PP 热解产生的叔自由基能够夺取 PE 主链上的氢, 引发了 PE 的热解, 所以 PE 和 PP 共热解时存在分子间自由基转移, 导致 Δm 出现上述变化。

当 $T < 380$ °C 时, 混合物 PE/PVC、PP/PVC 的 Δm 随温度变化的趋势相似, 都呈现阻碍效应。因为此时 PVC 已开始脱除 HCl, 反应生成的氯自由基向 PE、PP 转移, 抑制了 HCl 的进一步生成。同时 PE、PP 熔融包裹 PVC, 也阻碍了 HCl 等气体释放。380~510 °C 时, 混合物 PP/PVC 的 Δm 值出现由正到负的变化, 与 PE/PP 相反。这是因为 PP 和 PVC 多烯共轭结构共热解时会存在分子间氢自由基转移, 有利于 PVC 多烯共轭结构的热解, 阻碍 PP 的热解^[19]。所以, Δm 在 PVC 多烯共轭结构的快速热解段(380~480 °C)表现为协同效应($\Delta m > 0$), 而在 PP 快速热解段(480~510 °C)表现为阻碍效应($\Delta m < 0$)。

410~520 °C 时, 混合物 PE/PVC 的 Δm 曲线也出现由正到负的变化。PVC 多烯共轭结构和 PE 共热解时同样会发生分子间氢自由基转移, 有利于 PVC 的热解, 但会抑制 PE 进一步热解^[19]。所以, Δm 在 PVC 多烯共轭结构的快速热解段(410~500 °C)表现为协同效应($\Delta m > 0$), 而在 PE 快速热解段(500~520 °C)表现为阻碍效应($\Delta m < 0$)。

当温度 $T > 520$ °C 时, 混合物 PE/PP、PE/PVC、PP/PVC 的热解基本结束, 此时三者的 Δm 值均为正值, 说明废塑料混合热解有利于残渣率的降低, 提高了挥发性产物(如热解油、气)的比例。

3 热解动力学分析

假设在无限小的时间间隔内, 非等温过程可看作等温过程, 废塑料的总体热解速率可以表示为

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

式中: α 为反应过程中的转化率, 即 $\alpha = \frac{M_0 - M_t}{M_0 - M_\infty}$, M_0 、 M_t 、 M_∞ 分别为热解初始时刻、 t 时刻和终止时的样品质量; $d\alpha/dt$ 为反应速率; $f(\alpha)$ 为反应机制

函数; A 为频率因子, min^{-1} ; E 为活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为反应温度, K 。

处理热重实验数据以求取动力学参数的方法有积分法和微分法, 本文选用积分法。实验过程中升温速率为 $\beta = dT/dt = \text{const}$, 将 β 代入式(3)得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

将式(4)两端积分并采用 Coats-Redfern 法整理为

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

式中 $F(\alpha)$ 为反应机理函数 $f(\alpha)$ 的积分式。将式(5)两边乘以 $1/T^2$, 并取自然对数可得

$$\ln\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right] = -\frac{E}{RT} + \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] \quad (6)$$

对于大部分反应温度段和 E , $\ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ 几乎是常数。因此, 式(6)可视为一线性方程式 $y = ax + b$, $x = 1/T$, $y = \ln\left[\frac{F(\alpha)}{T^2}\right]$, $a = -E/R$, $b = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ 。利用样品热重数据拟合该直线, 由直线的斜率可求出反应活化能 E , 由截距可求出频率因子 A 。本文采用最小二乘法做直线拟合, 选取了 20 种不同形式的反应机理函数, 对式(6)进行了线性拟合计算, 公式参见文献[20]。

经过拟合计算得出的各样品动力学参数见表 3。

表 3 废塑料样品的动力学参数
Tab. 3 Kinetic parameters of plastic samples

样品	温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应机理函数 $f(\alpha)$	$E_i/(\text{kJ/mol})$	$G_i/\%$	$E_e/(\text{kJ/mol})$	$E_c/(\text{kJ/mol})$	A/min^{-1}	相关系数 r
PE	430~520	$1.5(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	293.0	92.1	293.0	—	8.99×10^{17}	0.9955
PP	385~479	$1.5(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	228.0	94.4	228.0	—	2.38×10^{14}	0.9997
PVC	265~385	$(1-\alpha)^2$	102.9	67.0	117.9	—	1.99×10^8	0.9637
	409~530	$0.25(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	159.0	24.4				
PE/PP	390~510	$1.5(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	191.7	92.7	191.7	260.5	2.07×10^{11}	0.9984
PE/PVC	300~370	$0.25(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	229.6	27.8	122.2	205.5	5.66×10^{11}	0.9874
	410~530	$1.5(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	73.7	61.6				
PP/PVC	300~385	$0.25(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	57.7	28.1	84.6	173.0	0.80×10^3	0.9873
	395~530	$1.5(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	97.2	57.7				
PE/PP/PVC	280~370	$1.5(1-\alpha)^{-4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	147.4	6.5	143.1	259.2	5.75×10^8	0.9544
	380~528	$1.5(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	142.8	91.4				

表中, 温度区间为样品主要热解温度段; E_i 为样品各阶段的活化能, $i \leq 2$; G_i 为样品各阶段的失重率, $i \leq 2$; E_e 为样品总活化能, 是各阶段活化能的加权平均值, $E_e = \frac{G_1 E_1 + G_2 E_2}{G_1 + G_2}$; E_c 为混合物中各组分活化能的线性叠加值。

由表 3 可知, PE、PP 的活化能较高, 而 PVC、混合样品的活化能较低。PE、PP 及 PE/PP 的热解均符合三维扩散原理, PVC 在不同的失重阶段有着不同的热解原理, 第一阶段符合随机成核和随后生长原理, 第二阶段符合相界面反应原理。混合物 PE/PVC、PP/PVC 热解原理相同, 在第一阶段都符合随机成核和随后生长原理, 第二阶段符合三维扩散原理。由于混合物 PE/PP/PVC 中 PVC 含量较少, 其第二阶段的热解主要是 PE、PP 的热解, 所以其第二阶段的热解也符合三维扩散原理。

此外, 将混合物实验所得活化能 E_e 与线性叠加值 E_c 对比发现, E_e 比 E_c 都出现了不同程度的下降。说明虽然在某些温度段废塑料混合热解时出现了

阻碍效应, 降低了反应速率, 但样品总体上呈现出协同效应, 即样品热解时存在的分子间自由基的转移有效的降低了其热稳定性, 使废塑料易于热解。

4 结论

本文通过分析实验数据得到如下结论:

1) PE 和 PP 的热解吸热趋势基本相同, 但 PP 的热解特征温度比 PE 低, 而 PVC 的热解吸热过程分为 2 个阶段; 塑料混合热解时, PE、PVC 多烯共轭结构延缓了 PP 的热解吸热。

2) PVC 热失重分为 2 个阶段, PE、PP 的热失重均一步完成, 但 PE 热失重起始温度 T_0 、终止温度 T_f 以及最大热解速率温度 T_{max} 都比 PP 高; 由于废塑料混合热解时存在分子间自由基转移, PP 促进了 PE 的热解, PVC 多烯共轭结构抑制了 PE、PP 的热解。不同的温度区间内, 废塑料混合热解呈现出协同或阻碍效应。

3) PE、PP 的活化能较高, 而 PVC、混合物的活化能较低。PE、PP 及 PE/PP 的热解符合三维扩

散原理, PVC 在不同的失重阶段有不同的热解原理, 混合物 PE/PVC、PP/PVC 热解原理相同; 将混合物实验所得活化能 E_a 与线性叠加值 E_c 对比发现, 混合后废塑料的热稳定性降低, 热解易于发生。

参考文献

- [1] 刘光宇, 栾健. 垃圾废塑料裂解工艺和反应器[J]. 环境工程, 2009, 27(s1): 383-388.
Liu Guangyu, Luan Jian. Pyrolysis of MSW plastics : technologies and their reactors[J]. Environmental Engineering, 2009, 27(s1): 383-388(in Chinese).
- [2] Ballice L. Classification of volatile products evolved during temperature-programmed co-pyrolysis of LDPE with PP[J]. Fuel, 2002, 81(9): 1233-1240.
- [3] 蒋旭光, 李香排. 流化床中典型垃圾组分与煤混烧时 HCl 排放和脱除研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(8): 210-214.
Jiang Xuguang, Li Xiangpai. Experimental study of emission of HCl on incinerating of typical MSW components and coal in fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(8): 210-214(in Chinese).
- [4] 仲兆平, 金保升. 城市生活垃圾与煤混烧过程中二噁英的排放与净化研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(12): 184-188.
Zhong Zhaoping, Jin Baosheng. Dioxins emission and purification during co-combustion of municipal solid waste and coal mixture[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(12): 184-188(in Chinese).
- [5] Demirbas A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72(1): 97-102.
- [6] Al-Salem S, Lettieri P. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review[J]. Waste Management, 2009, 29(10): 2625-2643.
- [7] 董长青, 杨勇平. 木屑和聚乙烯流化床共气化实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(5): 55-60.
Dong Changqing, Yang Yongping. Experimental research on the co-gasification of sawdust and polyethylene in a fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(5): 55-60(in Chinese).
- [8] 沈祥智, 严建华. 聚乙烯在连续给料外热式回转窑内的热解研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(16): 126-132.
Shen Xiangzhi, Yan Jianhua. Study on polyethylene pyrolysis in continuous-feeding external-heating rotary kiln[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(16): 126-132(in Chinese).
- [9] Levine S, Broadbelt L. Detailed mechanistic modeling of high-density polyethylene pyrolysis: Low molecular weight product evolution[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(5): 810-822.
- [10] Ha'jekova E, Bajus M. Recycling of low-density polyethylene and polypropylene via co-pyrolysis of polyalkene oil/waxes with naphtha: product distribution and coke formation[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, 74(2): 270-281.
- [11] 李法鸿, 袁兴中. 废塑料混合物分段热裂解的研究[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(5): 51-54.
Li Fahong, Yuan Xingzhong. Study on staged pyrolysis of waste plastic mixture[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2001, 32(5): 51-54(in Chinese).
- [12] 张研, 汪亮. 低密度聚乙烯的热解试验研究[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(6): 443-445.
Zhang Yan, Wang Liang. Pyrolysis experiment of low-density polyethylene[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2006, 29(6): 443-445(in Chinese).
- [13] 邓娜, 张于峰. 聚氯乙烯(PVC)类医疗废物的热解特性研究[J]. 环境科学, 2008, 29(3): 837-843.
Deng Na, Zhang Yufeng. Pyrolysis characteristics of medical waste compositions containing polyvinyl chloride(PVC)[J]. Environmental Science, 2008, 29(3): 837-843(in Chinese).
- [14] 田原宇, 吕永康. PVC 的热解/红外(Py/FTIR)研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(6): 569-571.
Tian Yuanyu, Lü Yongkang. Application of Py/FTIR to pyrolysis of PVC[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(6): 569-571(in Chinese).
- [15] 袁兴中. 废塑料裂解制取液体燃料技术的研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2002.
Yuan Xingzhong. Study on pyrolysis of waste plastics into liquid fuel oil[D]. Hunan: Hunan University, 2002(in Chinese).
- [16] 郑学刚, 唐黎华. PVC 的热失重和热解动力学[J]. 华东理工大学学报, 2003, 29(4): 346-350.
Zheng Xuegang, Tang Lihua. Kinetics of thermal weightlessness and decomposition of PVC[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2003, 29(4): 346-350(in Chinese).
- [17] Nandini C. Thermal decomposition of poly (vinyl chloride)[J]. Journal of Polymer Science A, Polymer Chemistry, 1994, 32(7): 1225-1237.
- [18] Bockhorn H, Hornung A. Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, 50(2): 77-101.
- [19] Miranda R, Yang J. Vacuum pyrolysis of commingled Plastics containing PVC I: kinetics study[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72(3): 469-491.
- [20] 沈兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 北京冶金工业出版社, 1995: 116-117.
Shen Xing. Differential thermal analysis, thermogravimetry analysis and non-isothermal solid-phase reaction kinetics[M]. Beijing : Metallurgical Industry Press, 1995: 116-117(in Chinese).



刘义彬

收稿日期: 2010-03-10。

作者简介:

刘义彬(1985—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废弃物资源化利用, liu372929@163.com;

马晓波(1965—), 女, 博士, 副教授, 主要从事工程中传热问题及废弃物资源化利用的研究, 本文通讯作者, maxiaobo@tongji.edu.cn;

陈德珍(1969—), 女, 博士, 教授, 主要从事废弃物能源化利用及其污染控制方面的研究, chendezhen@tongji.edu.cn。

(责任编辑 车德竞)