

纸塑铝复合包装材料各组分共热解行为研究

苟进胜, 钱 杨, 任学勇, 王文亮, 常建民

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: 以用甲酸分离枕型利乐包所得的纸、聚乙烯、铝作为实验材料, 采用热重红外联用(TG-FTIR)分析技术, 研究了各组分在热解过程中的协同作用, 以探索纸塑铝复合包装各组分共热解机理, 为实现废弃利乐包材料的资源化利用提供科学参考和实验依据。结果表明: 共热解时纸和聚乙烯之间存在协同作用, 在失重峰位置表现得尤为明显; 铝在共热解时具有一定的催化作用, 在反应的不同阶段起到了相应的促进或者抑制热解的作用。

关键词: 纸塑铝复合包装; 利乐包; TG-FTIR; 共热解; 协同作用

中图分类号: TB484; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)17-0010-05

Study on Co-pyrolysis of Laminated Paper-PE-Al Packaging Material

GOU Jin-sheng, QIAN Yang, REN Xue-yong, WANG Wen-liang, CHANG Jian-min

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Paper, PE and Al were separated from pillow Tetra Pak with formic acid and used as materials for experiment. TG-FTIR analysis technique was applied to study the synergism of components during pyrolysis process, so as to understand the co-pyrolysis behavior, which will provide an experimental basis and scientific reference to achieve resource utilization of abandon Tetra Pak. The results showed that there is synergism between paper and PE during co-pyrolysis, especially near the decomposing peak; the aluminum promotes and restrains the reaction in different stage of co-pyrolysis as catalyst.

Key words: paper-PE-Al composite; Tetra Pak; TG-FTIR; co-pyrolysis; synergism

利乐包是由 70% 以上的纸、20% 的聚乙烯塑料和铝箔制成的复合包装材料^[1], 具有很好的回收利用价值。目前我国每年消耗利乐包等纸塑制品达 1500~2000 万吨, 但整体回收利用率很低, 以上海地区为例, 其回收利用率不到 5%。这些数以亿计的城市固体废弃物不仅严重污染了环境, 还造成了资源的浪费^[2]。热解是目前最具应用前景、发展速度最快的城市固体废弃物资源化利用技术之一^[3]。利用热解技术处理回收的废弃利乐包, 不仅有利于解决环境问题, 还能获取循环资源, 是利乐包资源化利用的有效方法之一。

研究显示, 生物质单独热解得到的生物油产品存在含氧量较高、热值较低、酸性较大等问题^[4-5], 塑料单独制备的生物油也存在芳香烃较多、品质不高的问题^[6]。若将生物质和塑料混合物进行共热解, 塑料在

热解过程中有供氢的作用, 可增加生物油中低沸点的轻质油, 降低生物油的氧含量, 得到高品质的生物油^[7-9]。利乐包装材料主要由纸和塑料组成, 且纸和生物质的主要成分均为纤维素, 因此将利乐包作为原料进行热解不但避免了复杂的组分分离过程, 而且从原料上提供了制备高品质生物油的有利条件, 具有很好的发展前景和应用价值。

前期有关利乐包热解的研究多以利乐包整体为对象^[10], 结果显示热解能将利乐包中纸和聚乙烯组分转化为有价值的聚合物, 然而对于利乐包主要组分在热解过程中的相互作用尚不明晰, 对于利乐包中金属铝的作用更是知之甚少。笔者拟采用热重-红外分析(TG-FTIR)技术, 对分离利乐包得到的纸、聚乙烯和铝进行共热解, 研究各组分在热解过程中的协同作用, 探索共热解机理, 为实现废弃利乐包的资源化利

收稿日期: 2012-05-03

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(YX2011-1), 北京林业大学大学生科研训练计划(SRTP)项目(110515)

作者简介: 苟进胜(1979—), 男, 甘肃人, 北京林业大学讲师, 主要研究方向为城市固体废弃物资源化利用和包装工程技术。

用提供科学参考和基础数据。

1 实验

1.1 材料和方案

利用甲酸将利乐包(伊利纯牛奶用利乐无菌枕)中的纸、聚乙烯和铝箔完全分离后用剪刀剪至实验要求大小,放入密封袋中待用。

实验方案见表 1。1~3 组实验为纸塑协同实验,

表 1 实验方案

Tab.1 The experimental program

实验 组号	纸/聚乙烯	各组分质量分数/%		
		纸	聚乙烯	铝
1	3.75 : 1	79	21	0
2	1 : 1	50	50	0
3	1 : 2	33	67	0
4		79	21	0
5	3.75 : 1	77	20.5	2.5
6		75	20	5
7		71	19	10
8		100	0	0
9		0	100	0

4~7 组为铝催化实验,8 和 9 组为纸和聚乙烯的单独热解实验。每次实验样品总质量为 10 mg。

1.2 仪器和方法

采用 NETZSCH STA449F3 型同步热分析仪和 Bruker TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪联用仪器。热重实验以高纯度氮气(99.999%)为载气,流量为 50 mL/min,升温速率为 40 °C/min,温度范围是 25~1000 °C,停留时间为 10 min。产物分析用傅里叶红外光谱仪,气相波数为 500~4000 cm⁻¹,每秒扫描 4 次,分辨率 1 cm⁻¹。

表 2 纸塑混合物共热解的特征数据

Tab.2 The characteristic data of co-pyrolysis of paper and PE

实验 组号	剧烈反应 温度区间/°C	峰值温度/°C		最大失重速率/min ⁻¹		失重率/%	
		第 1 峰	第 2 峰	第 1 峰	第 2 峰	第 1 阶段	第 2 阶段
1	(241~551)	363	485	0.5390	0.1846	65.40	17.96
2	(251~547)	349	482	0.3307	0.5294	38.49	50.70
3	(241~539)	362	484	0.2913	0.6279	31.51	59.16

从图 1 和表 2 也可以看出,随着纸塑比例的改变,共热解的失重率和最大热解速率发生了有规律的

2 实验结果与分析

2.1 纸塑共热解行为分析

纸塑共热解时的 TGA 与 DTG 曲线见图 1。由

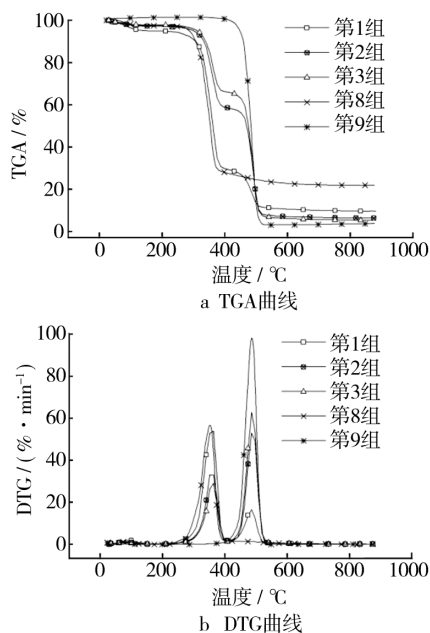


图 1 纸塑混合物共热解 TGA 与 DTG 曲线

Fig.1 TGA and DTG curves of co-pyrolysis of Paper and PE

图 1 可以看出,不同纸塑比例混合物的共热解行为比较相似,在低温区有微小失重,是材料中的水分及一些小分子物质挥发所致,随着温度的上升,先后出现 2 个热解峰,其中第 1 个峰对应的热解阶段主要为纸的热解,第 2 个峰对应的热解阶段主要为聚乙烯的热解,随后,残余物缓慢分解,直至实验结束。纸塑混合物共热解的特征数据见表 2。由表 2 可以看出,不同纸塑比例混合物共热解时的峰值温度和热解温度区间基本相同。

改变。随着纸/聚乙烯比例的减小,样品在第 1 阶段的失重率和最大失重速率均随之降低,在第 2 阶段的

失重率和最大失重速率均随之上升。由此推测,纸塑混合物的共热解行为发生了组分间的协同作用。

为了进一步揭示纸塑共热解时组分间的协同作用,将纸和聚乙烯单独热解数据加权值与纸塑共热解实验所得数据进行了比较。假设在共热解过程中混合物组分之间未发生协同作用,则热解失重速率应满足以下公式^[11]:

$$(dm/dT)_{\text{blend}} = X_a(dm/dT)_a + X_b(dm/dT)_b \quad (1)$$

式中: $(dm/dT)_{\text{blend}}$ 为混合物热解失重速率的计算值; X_a, X_b 分别为纸和聚乙烯的质量分数; $(dm/dT)_a$ 和 $(dm/dT)_b$ 分别为纸和聚乙烯单独热解时的失重速率。

将纸塑单独热解的实验数据代入式(1),可得到混合物通过计算所得的DTG曲线,与实际测得的DTG曲线进行比较,结果见图2。由图2可以看出,

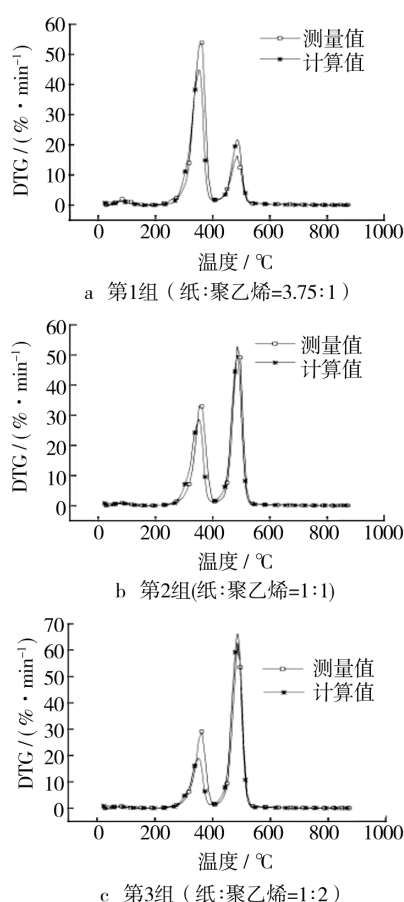


图2 纸塑共热解实验DTG曲线与计算DTG曲线
Fig. 2 Experimental and calculated DTG curves of co-pyrolysis of paper and PE

在曲线的峰值位置附近,纸/聚乙烯比例的改变对失

重速率的相互影响是非常明显的。在第1个峰值位置,实际测得的混合物失重速率大于计算值,这说明在共热解的第1阶段反应受到了促进。在第2个峰值位置,第1和3组的实际共热解速率小于计算值,第2组的实际共热解速率和计算值相当,在共热解的第2阶段反应受到了抑制。以上现象的产生与纸和聚乙烯在共热解的过程中发生协同作用有关,周利民等^[12-13]在研究中指出,聚烯烃及生物物质的热解为自由基反应,包括自由基的引发、链传播和链终止过程,纸/聚乙烯共热解时,纸首先分解产生自由基,引发聚乙烯链分解反应。一般塑料含氢量约14%,在与纸共热解时可向纸供氢,从而稳定纸分解产生的自由基,形成挥发性物质,使失重率增加。

2.2 铝催化热解行为分析

纸塑铝共热解时的TGA与DTG曲线见图3。

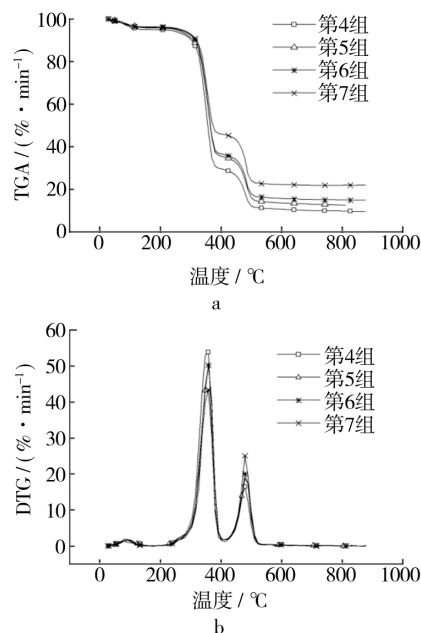


图3 纸塑铝共热解TGA与DTG曲线
Fig. 3 TGA and DTG curves of co-pyrolysis of paper, PE, and Al

由图3可以看出,不同铝含量混合物的共热解行为比较相似(均为在低温区有微小失重,随着温度的上升,出现2个失重峰,随后残余物缓慢分解直至实验结束)。纸塑铝混合物共热解的特征数据见表3。由表3可知,不同铝含量混合物共热解时的峰值温度和热解温度区间基本相同。

从表3和图3也可以看出,随着铝含量的改变,共热解的失重率和最大热解速率产生了一定的规律

表 3 纸塑铝混合物共热解的特征数据

Tab.3 The characteristic data of paper, PE, and Al during pyrolysis

样品	剧烈反应 温度区间/℃	峰值温度/℃		最大失重速率/ min^{-1}		失重率/%	
		第 1 峰	第 2 峰	第 1 峰	第 2 峰	第 1 阶段	第 2 阶段
4 组	(241~551)	363	485	0.5390	0.1846	65.40	17.96
5 组	(250~522)	359	479	0.5000	0.1880	60.00	20.63
6 组	(238~532)	358	478	0.5020	0.2009	59.04	20.27
7 组	(241~526)	362	483	0.4344	0.3434	50.38	22.81

性变化。随着铝含量的增大,样品在第 1 阶段的失重率及最大失重速率均随着降低;样品在第 2 阶段的失重率及最大失重速率均随着增加。因此推测,铝箔在共热解过程中起了催化作用。

铝含量的改变对共热解产生了一定影响,但具体

的影响方式仍不明确。同样,将纸塑单独热解的实验数据代入式(1),可得到通过计算所得的 DTG 曲线。将计算曲线同实际测得的曲线进行比较,结果见图 4。由图 4 可以看出,在曲线的峰值位置附近,随着铝含量的增大,混合物的失重速率产生有规律的变化:

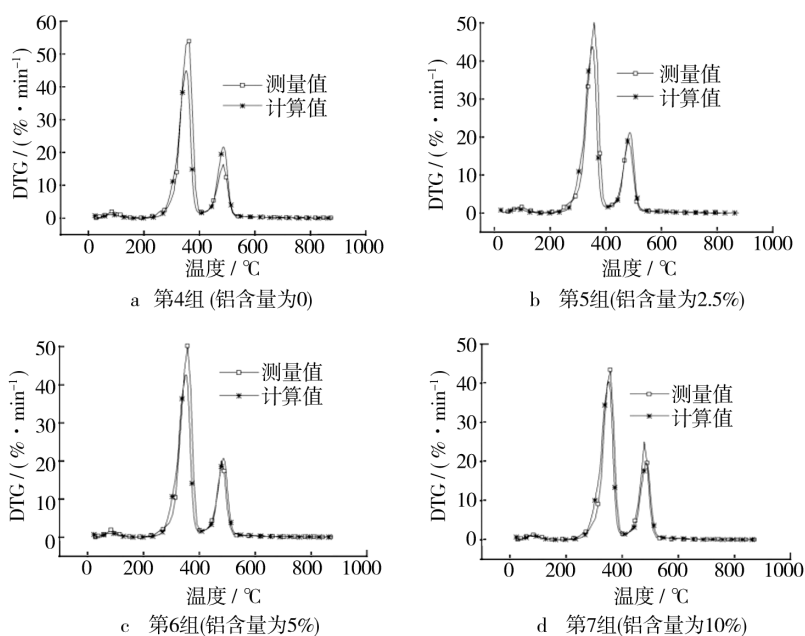


图 4 纸塑铝共热解 DTG 曲线与计算 DTG 曲线

Fig.4 Experimental and calculated DTG curves of co-pyrolysis of paper, PE, and Al

在第 1 个峰值位置,实际失重速率虽然一直大于计算值,但与计算值之间的差值在逐步减小,这说明第 1 阶段反应铝发挥了抑制作用;在第 2 个峰值位置,实际失重速率逐渐增大,由小于计算值(铝含量为 0 时)变为大于计算值(铝含量为 10%时),这说明第 2 阶段反应铝发挥了促进作用。铝是一种较为活泼的金属,在分离及干燥的过程中易被空气中的氧气氧化生成氧化铝。牛艳青^[14]曾在研究中指出,氧化铝在热解反应中会降低生物质的热解速率,这与本实验所得结论是一致的。由以上现象可推测,在样品共热解的过程中,铝元素主要是以氧化铝的形式对共热解反应起

到了催化剂的作用,对聚乙烯的热解起了促进作用,对纸的热解起了抑制作用。

3 结论

1) 纸与聚乙烯共热解具有一定的协同作用。随着纸/聚乙烯比例的减小,第 1 阶段的失重率以及最大失重速率降低,第 2 阶段失重率以及最大失重速率升高。纸塑共热解时纸的热解受到了抑制而聚乙烯的热解得到了加强。

2) 铝在共热解过程中起到了催化作用。随混合

物中铝含量的增加,混合物第1阶段失重率及最大失重速率降低,第2阶段失重率及最大失重速率升高。铝在共热解过程中降低了生物质材料纸的热解速率,加强了聚合物材料聚乙烯的热解速率。

参考文献:

- [1] 范芳娟,杨中平,石复习. 利乐无菌包的回收及利用探讨[J]. 农机化研究,2007(9):221-223.
FAN Fang-juan, YANG Zhong-ping, SHI Fu-xi. Discussion on Recovery and Reuse of Tetra Pak Package[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2007(9):221-223.
- [2] 姜玉泉. 浅论纸塑铝复合包装回收再利用[J]. 中国高新技术企业,2008(11):151.
JIANG Yu-quan. Discussion on Recovery and Reuse of Paper-PE-Al Composite Packaging [J]. China High Technology Enterprises, 2008(11):151.
- [3] 刘守新,张世润. 生物质的快速热解[J]. 林产化学与工业,2004,24(3):95-96.
LIU Shou-xin, ZHANG Shi-run. Review on Fast Pyrolysis of Biomass For Bio-oil[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2004,24(3):95-96.
- [4] 杨素文,丘克强. 基于生物质真空热解液化技术的生物油制备[J]. 农业机械学报,2009,40(4):107-111.
YANG Su-wen, QIU Ke-qian. Biomass Vacuum Pyrolysis Liquefaction System for Bio-oil[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(4):107-111.
- [5] 潘其文,肖睿,张会岩. 生物油改性及催化热解技术研究进展[J]. 能源研究与利用,2009(5):1-4.
PAN Qi-wen, XIAO Rui, ZHANG Hui-yan. Research on Bio-oil Modification and Catalytic Pyrolysis Technology [J]. Energy Research and Utilization, 2009(5):1-4.
- [6] AYHAN D. Pyrolysis of Municipal Plastic Wastes for Recovery of Gasoline-range Hydrocarbons[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004(72):97-102.
- [7] 王柳. 低密度聚乙烯与玉米芯的催化共热解研究[D]. 成都:四川大学,2006.
WANG Liu. Study on the Thermal and Catalytic Co-pyrolysis of Corncob and Low Density Polyethylene Mixtures[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [8] 董长青,杨勇平,倪景峰,等. 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 Chang-qing, YANG Yong-ping, NI Jing-feng, et al. Experimental Research on the Co-gasification of Sawdust and Polyethylene in a Fluidized Bed[J]. Proceedings of the CSEE, 2007,27(5):55-60.
- [9] 邓代举. 聚丙烯催化热解及与几种典型生物质共热解研究[D]. 成都:四川大学,2006.
DENG Dai-ju. Study on the Catalytic Pyrolysis of Polypropylene and the Co-pyrolysis of Polypropylene with Several Types of Biomass[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [10] 苟进胜,韩静芸,李文燕,等. 基于 TG-FTIR 联用的利乐包热解实验研究[J]. 包装工程,2010,31(17):54-56.
GOU Jin-sheng, HAN Jing-yun, LI Wen-yan, et al. Experiment Research on Pyrolysis of Tetra Pak Based on TG-FTIR[J]. Packaging Engineering, 2010,31(17):54-56.
- [11] NOLA G Di, JONG W DE, SPLIETHOFF H. TG-FTIR Characterization of Coal and Biomass Single Fuels and Blends under Slow Heating Rate Conditions: Partitioning of the Fuel-bound Nitrogen[J]. Fuel Processing Technology, 2010(91):103-115.
- [12] 周利民,王一平,黄群武,等. 生物质/塑料共热解热重分析及动力学研究[J]. 太阳能学报,2007,28(9):979-983.
ZHOU Li-min, WANG Yi-ping, HUANG Qun-wu, et al. TG Analysis and Kinetics Of Biomass/Plastic Co-pyrolysis[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2007,28(9):979-983.
- [13] 周利民,王一平,黄群武,等. 煤/塑料共热解热重分析及动力学研究[J]. 燃烧科学与技术,2008,14(2):132-136.
ZHOU Li-min, WANG Yi-ping, HUANG Qun-wu, et al. Thermogravimetric Analysis and Kinetics of Coal/Plastic Co-Pyrolysis [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2008,14(2):132-136.
- [14] 牛艳青,王学斌,谭厚章,等. 金属元素对木屑快速热解的影响[J]. 农业工程学报,2009,25(12):228-233.
NIU Yan-qing, WANG Xue-bin, TAN Hou-zhang, et al. Effect of Metal Elements on Sawdust Fast-pyrolysis[J]. Transactions of the CSAE, 2009,25(12):228-233.