

纸塑铝复合包装材料各组分共热解产物分析

苟进胜, 惠飞飞, 钱 杨, 任学勇, 王文亮, 常建民

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要:以甲酸分离枕型利乐包所得的纸、聚乙烯、铝作为实验材料,使用热重红外联用(TG-FTIR)分析技术,研究了单一组分热解产物特性和组分共热解机理。结果表明:共热解时纸和聚乙烯之间存在协同作用,且在 TG-FTIR 失重峰位置附近产生的影响尤为明显;铝在共热解时具有催化剂的作用,会促进聚乙烯的分解。为实现废弃纸塑铝复合包装材料的资源化利用提供科学参考和实验依据。

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 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)23-0030-05

Analysis on Copyrolysis Products of Paper-PE-Al Composite Packaging Material

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

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Paper, PE and Al separated from pillow Tetra Pak with formic acid was taken as raw materials. TG-FTIR analysis technique was applied to study the characteristic of single component pyrogenation product and copyrolysis mechanism of multiple components. The results showed that there is synergism between paper and PE during copyrolysis, especially near the weight loss peak; aluminum has the function of catalyst during copyrolysis, which promotes PE pyrogenation. The purpose was to provide reference for resource utilization of waste paper-PE-Al composite packaging material.

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

专家预计,国内石油稳定供给不会超过 20 年^[1]。石化资源日益枯竭带来的问题正在成为制约我国发展的瓶颈,找寻新的替代能源成为当务之急。利乐包装材料是一种纸塑铝复合包装材料,含有 70% 以上的长纤维纸浆和 20% 的塑料^[2]。目前我国每年消耗利乐包等纸塑铝包装制品达 1500 万~2000 万 t,光上海每年产生的 7 亿多只牛奶盒中,有 6 亿多只都混在生活垃圾中被丢弃,回收再利用率不到 5%^[3]。废弃纸塑铝复合包装材料严重污染了环境,还造成了资源的浪费。热解是目前国内外最具应用前景、发展最快的城市固体废弃物资源化利用技术之一,也是获取生物油制备液体燃料和石化产品的主要途径之一^[4]。通过热解的方式处理废弃的纸塑铝复合包装材料,不仅能缓解废弃纸塑铝复合包装材料带来的环境污染问

题,还得到了一种新型的石化能源替代物——生物油。

一些生物质和塑料共热解的研究^[5-7]证实,生物质与塑料共热解时具有明显的协同作用,塑料在热解过程中有供氢作用,可增加生物油中低沸点的轻质油,降低生物油的氧含量,提高生物油的品质。前期进行了利乐包装材料在热解过程中各组分对热解行为的协同作用研究^[8],发现在纸塑共热解剧烈反应的温度区间(241~551℃)内出现了 2 个热解峰,依次对应纸的热解和聚乙烯的热解。分析发现,纸塑共热解具有一定的协同作用,纸热解受到促进而聚乙烯热解受到抑制。同时,铝在热解过程中起催化作用,降低了纸的热解速率而加强了聚乙烯的热解速率。笔者在此基础上,研究各组分协同下的产物特性,并探索热解反应机理,为纸塑铝复合包装材料再生技术提

收稿日期: 2012-10-08

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。

供理论依据。

1 实验

1.1 材料

利用甲酸分离枕型利乐包得到的聚乙烯、纸和铝箔。

1.2 方案

实验主要分为 3 个大组,第 1 大组实验(1~3 小组)为分析不同比例的纸和聚乙烯在热解过程中协同作用下的产物特性(简称纸塑协同实验);第 2 大组(4~7 小组)为分析铝在催化热解作用下的产物特性(简称铝催化实验);为了能更加客观准确地分析实验结果,还设置了 2 组单独热解纸和聚乙烯的对照试验,作为第 3 大组实验(8~9 小组),见表 1。试样总质量为 10 mg。

表 1 实验方案
Tab.1 The experimental program

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

1.3 设备

NETZSCH STA449F3 型同步热分析仪; Bruker TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪; TG-FTIR 专用接口。热重分析样品坩埚为 Al₂O₃ 材料制成,以高纯度氮气(99.999%)为载气,流量为 50 mL/min。整个试验过程中采用程控的持续线性升温,升温速率为 40 ℃/min,温度范围是 25~1000 ℃。傅里叶红外光谱仪气相波数为 500~4000 cm⁻¹,每秒扫描 4 次,分辨率为 1 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 纸塑共热解产物分析

由实验可知,纸塑共热解在低温区有水分及一些

小分子物质挥发,随着温度的上升,红外谱中先后出现 2 个吸收峰。在吸收峰附近,热解反应剧烈。整个热解过程气体释放的红外特性与其热解行为相对应,热解过程中最大失重速率时刻的红外图谱见图 1。

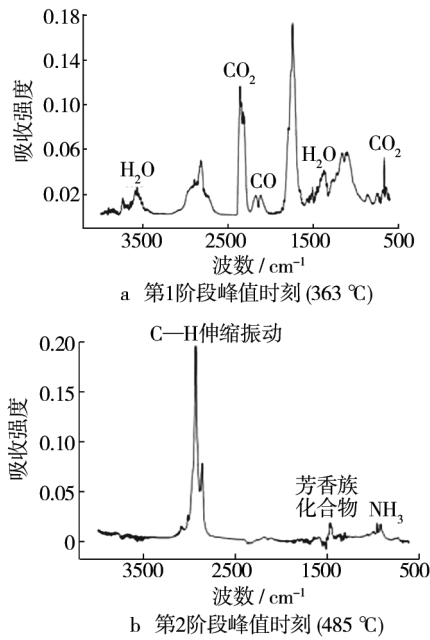


图 1 纸塑共热解气体产物的红外谱图(纸/塑比 3.75 : 1)
Fig.1 FTIR diagrams of paper and PE
copyrolysis gas products

由图 1 可以看出,第 1 个峰处主要有 CO,CO₂,CH₄ 以及羰基 C=O 双键伸缩振动等的特征峰,可知第 1 阶段(285~405 ℃)以纸热解为主,产物主要有各种烷烃类、醛类、酮类、酚类、羧酸类、醇类等大分子物质;第 2 个峰处有 C—H(甲基,乙基)伸缩振动、苯环振动以及氨类物质的特征峰,可知第 2 阶段(385~628 ℃)以聚乙烯热解为主,产物中主要有烷烃类化合物、芳香族化合物等大分子物质。

为了探究纸塑共热解时协同作用的具体表现,给出以下假设,若在共热解过程中混合物之间未发生协同作用,则满足以下公式^[9]:

$$[X]_{i,混合} = x_a[X]_{i,a} + x_b[X]_{i,b} \tag{1}$$

式中:[X]表示某种分子的吸光率强度;x_a,x_b表示混合物中 a,b 物质对应的百分比。

将纸塑单独热解实验的数据代入式(1),可得到通过计算所得的 CO,CO₂,CH₄ 随温度变化的吸光率强度曲线,显然测量值与计算值之间的差值(ΔX)表征的是共热解所导致的协同作用。ΔX>0,说明气体的释放受到协同作用的促进,ΔX<0,说明气体的释放

受到协同作用的抑制,同时, ΔX 的绝对值越大,说明协同作用越明显。不同比例的纸塑混合物, ΔX 随温

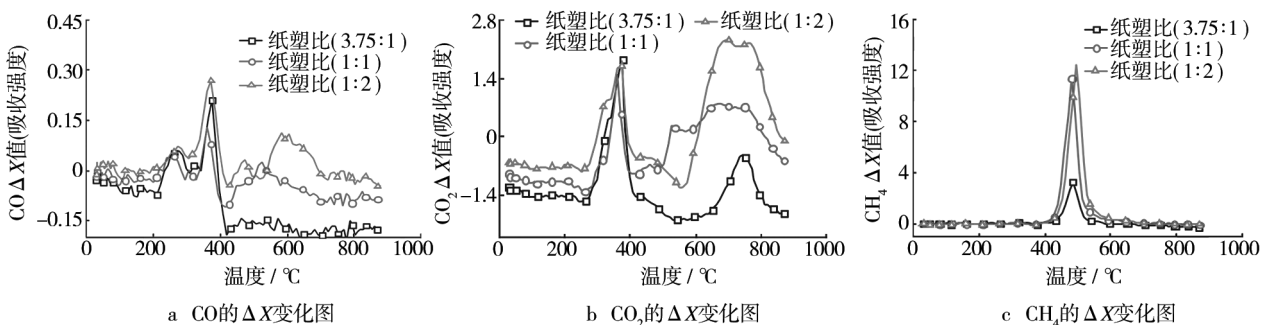


图2 个气体组分的吸光率强度测量值和计算值的差值 ΔX 的变化曲线

Fig. 2 Change curves of difference ΔX between measured and calculated absorbance of gas components

由图2a,b可以看出,CO 的吸光强度在温度区间为350~395℃时,均有 $\Delta X>0$;CO₂ 的吸光强度在温度区间为320~385℃时,均有 $\Delta X>0$,并且CO,CO₂ 吸光强度都在370℃左右达到峰值。说明CO,CO₂ 的析出在共热解的第1阶段受到了促进,推测可能是聚乙烯向纸供氢的作用^[10]。随着纸塑比的降低,这种促进有增强的趋势。CO 的吸光强度在温度区间为395~550℃时,均有 $\Delta X<0$;CO₂ 的吸光强度在温度区间为385~525℃时,均有 $\Delta X<0$,并且CO,CO₂ 吸光强度都在420℃左右达到峰值。说明CO,CO₂ 的析出在共热解的第2阶段受到了抑制,随着纸塑比的降低,此抑制作用明显随之减弱。由图2c可以看出,CH₄ 的吸光强度在温度区间为385~650℃时,均有 $\Delta X>0$,说明CH₄ 的析出在共热解的第2阶段受到了促进,并且随着纸塑比的降低,促进作用明显增强。Ballice^[11]的研究表明,生物质热解所得的热解炭可能对聚合物热解过程起到催化作用。

又知纸塑共热解剧烈反应的温度区间为241~551℃^[8],纸热解的主要气态产物为CO和CO₂,聚乙烯热解的主要气态产物为CH₄,因此推断,在纸塑共热解时,纸和聚乙烯之间存在的协同作用使得在共混合物反应体系中,纸塑各自的热解程度均受到了促进。在纸塑铝复合包装材料各组分共热解行为的研究^[8]中也提到:纸塑共热解时的协同作用,使第1阶段的热解速率得到了很大促进,第2阶段的热解速率受到了一定程度的抑制。可能是因为热解后形成的炭都是多孔材质,具有较强的吸附性能,能吸附塑料热解时形成的大分子气体,增加了大分子气体的停留时间,从而使第2阶段的失重速率降低^[12]。

度的变化趋势见图2。

2.2 铝催化热解产物分析

由实验可知,纸塑铝共热解气体释放的红外特性与其热解行为相对应,随着铝含量的改变,纸塑共热解气态产物的种类变化不大,产量随之改变。气态产物中,随着铝含量的增加,CO和CO₂、羰基C=O双键伸缩振动等特征峰减弱,CH₄和C—H(甲基、乙基)伸缩振动、苯环振动、氨基物质的特征峰加强。此现象也验证了铝对纸塑铝共热解起到了催化作用。

为了探究铝在纸塑铝共热解时催化作用的具体表现,将铝催化实验的数据代入式(1),可得到CO,CO₂,CH₄吸光率强度随温度变化的曲线,并同实际测得的吸收强度曲线进行比较,见图3。

由图3可知,在共热解的第1阶段,CO,CO₂ 的吸收强度均在360℃左右达到峰值,加铝后,CO 的测量值变小,说明铝对CO 的析出起抑制作用;加铝后,CO₂ 的测量值变大,说明铝对CO₂ 的析出起促进作用。在共热解的第2阶段,加铝后,CO₂ 的测量值显著增加,武宏香等人^[13]在对碱/碱土金属对纤维素热解特性影响试验中发现,碱金属能降低纤维素的表观活化能,促进纤维素在较低的温度段分解,同时会降低最大反应速率,增加固体产物产率,促使气体中CO含量降低、CO₂ 含量提高,这一结论与文中的现象是一致的。然而随着铝含量由2.5%增至10%,CO 的测量值在第1阶段随之增加,CO₂ 的测量值在第1,2阶段随之减少。相关研究发现,铝对生物质热解的催化作用随添加量的增多而逐渐增强^[14],本实验的现象可能是因为纸塑间的协同作用影响了铝的催化作用。

在共热解的第1阶段,当纸塑铝共混合物含铝为0~10%时,CH₄ 的测量值相差不大,推测主要是因为

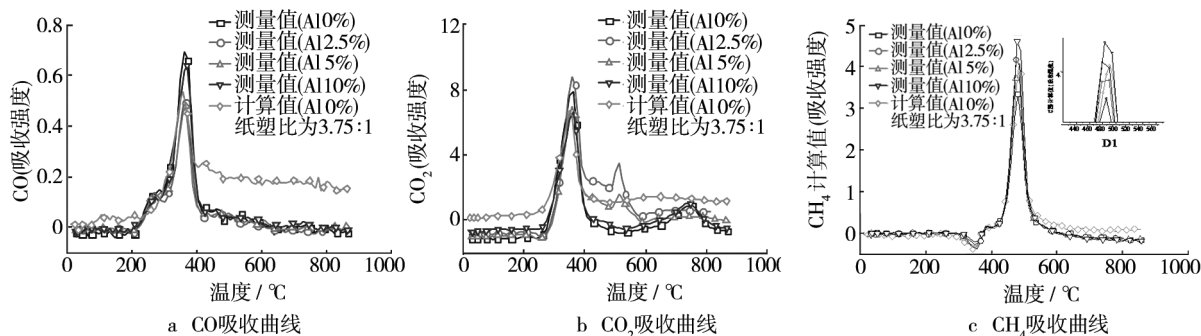


图3 气体吸收曲线对比

Fig. 3 Comparison of gases absorbance curves

聚乙烯在共热解的第1阶段基本不反应;在共热解的第2阶段,加铝后, CH_4 的测量值变大,随着铝含量的增加, CH_4 的测量值随之增大,说明铝对 CH_4 生成的催化促进作用十分明显。聚乙烯热解的主要产物为 CH_4 等烷烃化合物,因此推测铝可催化聚乙烯的热解,促进 CH_4 等烷烃化合物的生成。

3 结论

1) 纸与聚乙烯共热解具有一定的协同作用。纸塑间的协同作用使得在共混物反应体系中,纸和聚乙烯各自的热解程度均受到了促进。随着纸塑比的减少,促进作用随之增强,尤其增大聚乙烯含量,可使产物中含氢有机化合物的比例上升,而含氧有机物的比例下降。因此,在进行利乐包的回收热解时,可将回收的塑料与其共热解以提高产物中烃类化合物含量,减少含氧有机物的生成,提高生物油的品质,提升利乐包的回收利用价值。

2) 金属铝在共热解中对纸和聚乙烯的热解均具有催化作用。铝对纸热解的催化作用使纸塑铝共热解第1阶段的CO含量降低, CO_2 含量提高。铝对 CH_4 生成起催化促进作用,并且随着铝含量的增加而显著增强。故推测铝是催化剂,起到催化加氢的作用,从而促进 CH_4 等烷烃化合物的生成。

参考文献:

- [1] 高小霞. 生物替代能源前景广阔[N]. 现代物流报, 2007-03-16(006).
GAO Xiao-xia. Broad Prospect for Biological Alternative Energy[N]. Modern Logistic, 2007-03-16(006).
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 苟进胜, 钱杨, 任学勇, 等. 纸塑铝复合包装材料各组分共热解行为研究[J]. 包装工程, 2012, 33(17): 10-14.
GOU Jin-sheng, QIAN Yang, REN Xue-yong, et al. Study on Co-pyrolysis of Laminated Paper-PE-Al Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(17): 10-14.
- [9] NOLA G Di, JONG W de, SPLIETHOFF H. TG-FTIR Char-

acterization 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.

- [10] 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 Energiæ Solaris Sinica, 2007, 28(9):979-983.

- [11] 沈祥智. 生活垃圾中主要可燃组分热解特性的试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2006.

SHEN Xiang-zhi. Experiment Studies on Pyrolysis of Typical Combustible Components of Municipal Solid Wastes[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.

- [12] BALLIEE L, REIMERT R. Temperature-programmed Co-pyrolysis of Turkish Lignite with Polypropylene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 65(2):207-219.

- [13] 赵宇,金文英,金珊. 稻草和废塑料的热解性能研究[J]. 应用化工,2009(1):61-63.

ZHAO Yu, JIN Wen-ying, JIN Shan. Investigation of the Performance of Straw/waste Plastic Pyrolysis[J]. Applied Chemical Industry, 2009(1):61-63.

- [14] 武宏香,赵增立,张伟,等. 碱/碱土金属对纤维素热解特性的影响[J]. 农业工程学报,2012(4):215-220.

WU Hong-xiang, ZHAO Zeng-li, ZHANG Wei, et al. Effects of Alkali/alkaline Earth Metals on Pyrolysis Characteristics of Cellulose[J]. Agricultural Engineering, 2012(4):215-220.

- [15] 杨海平,陈汉平,杜胜磊,等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J]. 中国电机工程学报,2009,29(17):70-75.

YANG Hai-ping, CHEN Han-ping, DU Sheng-lei, et al. Influence of Alkali Salts on the Pyrolysis of Biomass Three Components[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17):70-75.

(上接第8页)

可以捕获游离基 $H \cdot$ 和 $\cdot OH$, 致使火焰中 $H \cdot$ 和 $\cdot OH$ 的含量大大降低, 从而起到抑制燃烧连锁反应的作用。二氧化锆受热时, 由于其导热性能差, 胶合板燃烧过程中可以降低热释放速率。磷酸氢镁和二氧化锆阻燃剂单独使用时都能够在杨木胶合板燃烧过程中降低热释放速率、总热释放量、有效燃烧热、 CO_2 产率以及烟释放总量, 增大 CO 产率, 但阻燃效果不理想。

磷酸氢镁与纳米二氧化锆复合阻燃剂可以在杨木胶合板燃烧过程中产生协同效应, 有效降低杨木胶合板热释放速率、总热释放量、质量损失率、烟生成速率和总烟释放量, 并且使用此复合阻燃剂的杨木胶合板在燃烧 190 s 后即停止燃烧, 其阻燃效果明显优于磷酸氢镁与纳米二氧化锆单独处理的杨木胶合板。

参考文献:

- [1] 胡景娟,程瑞香,王清文. 杨木胶合板阻燃处理工艺及燃烧性能[J]. 木材加工机械,2008,19(2):14-18.

HU Jing-juan, CHENG Rui-xiang, WANG Qing-wen. Fire retardant Impregnating Process and Combustion Properties of Poplar Plywood[J]. Journal of Wood Processing Machinery, 2008, 19(2):14-18.

- [2] 吴玉章,原田寿郎. 磷酸铵盐处理人工林木材的燃烧性能[J]. 林业科学,2005,41(2):112-116.

WU Yu-zhang, HARADA Toshiro. The Burning Behaviour of

Plantation Wood Treated with Ammonium Phosphate [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2005, 41(2):112-116.

- [3] 申世杰,徐兰英,龚仁梅. 阻燃复合胶合板的试制[J]. 林业科技,1996,21(6):40-42.

SHEN Shi-jie, XU Lan-ying, GONG Ren-mei. Study on Fire Retardant Composite Plywoods [J]. Forestry Science and Technology, 1996, 21(6):40-42.

- [4] 王清文. 新型木材阻燃剂 FRW[J]. 精细与专用化学品, 2003, 11(2):12-13.

WANG Qing-wen. New Wood Fire Retardant FRW[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2003, 11(2):12-13.

- [5] 刘迎涛,曹军,李坚. FRW 阻燃刨花板制板工艺[J]. 东北林业大学学报,2009,37(1):69-71.

LIU Ying-tao, CAO Jun, LI Jian. Manufacture Technique of FRW Fire-retardant Particleboard[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2009, 37(1):69-71.

- [6] 刘迎涛,李坚,王清文. FRW 阻燃中密度纤维板的 FTIR 分析[J]. 东北林业大学学报,2003,31(5):40-41.

LIU Ying-tao, LI Jian, WANG Qing-wen. FTIR Analysis on FRW Fire-retardant Medium Density Fiberboard[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2003, 31(5):40-41.

- [7] 刘朝晖. 军用阻燃包装材料的开发应用[J]. 包装工程, 1995, 16(5):31-33.

LIU Zhao-hui. Development and Application of Military Barrier-burning Packaging Material [J]. Journal of Packaging Engineering, 1995, 16(5):31-33.