



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

封面文章

不对称街谷内 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度垂直分布特征及成因

陈凡涛, 赵文吉, 晏星, 等. 2016, 10(3): 1333-1339



中国科学院
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 3

2016.3

目次

水污染防治

组合式垂直流人工湿地工艺及其污水处理效果	唐孟煊 吴娟 代嫣然 李柱 崔娜欣 钟非 成水平(1017)
生活污水中肠道病毒分布特性的定量 PCR 研究	周进宏 王晓昌 张崇森 徐丽梅(1023)
质量平衡模型及其在污水处理厂节能降耗中的应用	张晓军 应启峰 王洪臣 尹训飞 蒋松竹 张源凯 何志江 范强(1030)
改进型 A/O 生物膜工艺在油田污水达标外排中的应用	张敏 宋昭峥 孙珊珊 张志勇 穆红岩 李永峰 张忠智(1035)
磁场与微生物固定技术处理酸性镀铜废水	靳小蓓 巢云龙 李宏君 刘言 董慧 李宁 隋海然 林山杉(1041)
高铁酸钾法去除水中 1,1-DCE	李亚龙 金铁杰 杨琦 秦思(1048)
气水比对污泥水中以鸟粪石形式回收氮磷的影响	豆艳霞 王怡 黄瑞雪 杜红霞 王社平 南亚萍(1053)
简青霉-生物炭联合吸附处理染料废水	简浩 徐卫华 刘云国 曾光明 李欣(1059)
不同乙酸钠浓度对 UASB 中颗粒污泥形成的影响	马海玲 郑明月 龚淑芬 王凯军 李凌燕 东秀珠(1065)
中试规模 IC 反应器处理大豆蛋白废水的颗粒污泥培养和启动	鹿时雨 高宝玉 亓秋波 王燕 岳钦艳(1070)
阳极石墨毡酸处理对微生物燃料电池型 BOD 传感器性能的影响	海冰寒 张盼月 王靖怡 吕晓雪 徐自明(1075)
催化强化臭氧氧化处理化工园区生化尾水	周洁 徐军 涂勇 刘伟京 赵贤广 张耀辉(1081)
复合金属氧化物的制备及其光催化性能	李贞玉 刘美玲 商希礼 李长海(1087)
A/O-MBR 中硝化活性污泥的富集及其对氧氨沙星的降解作用	谢攀科 陈东辉 黄满红 郑伟 郑宇(1092)
超声对磷酸铵镁结晶特性的影响	刘志 邱立平 王嘉斌 张守彬 谢康(1097)
玉米芯为碳源铁屑协同生物炭麦饭石活化颗粒的硫酸盐还原动力学及其锰离子响应实验	狄军贞 安文博 戴男男 朱志涛 江富 任亚东 赵前程(1103)
不同炭材料吸附 Cr(VI) 的热力学研究	单鑫 陈荟蓉 禹洪丽 韩彩芸 朱文杰 李曦同 罗永明(1109)
聚硅铝三十(PASC ₃₀)的制备及混凝效果	李诚成 赵远 叶长青(1116)
天然有机物对 PVDF 超滤膜的污染行为及 AFM 表征	王磊 张静怡 王旭东 王志盈 苗瑞 黄丹曦(1121)
膨胀石墨对 U(VI) 的吸附特性	胡珂琛 谢水波 刘迎九 凌辉 史冬峰(1126)
藻类膜对磷的吸附/吸收行为研究	周军 魏群 李晓伟 陈延飞 涂晓杰(1133)
PS 高级氧化-离子沉淀-V 型砂滤组合工艺深度处理 AO7 染料废水应用研究	万金泉 濮梦婕 马邕文 王艳 韩东晖 李欢旋(1138)
针铁矿-腐殖酸的复合物对泰乐菌素的吸附	张晶 郭学涛 葛建华 宋晓梅 杨琛 党志 彭丹(1145)
聚乙烯亚胺/Fe ₃ O ₄ 杂化磁性纳米吸附剂去除甲基橙	刘旸 赵雪松 潘学军 陈波(1152)
AB-ASBR 工艺处理高浓度有机废水的优化运行	王慧礼 李晋 李啸松 岳秀萍 端木允(1159)
流量分配比对改良型多级 A/O 工艺去除污染物的影响	张国珍 高小波 武福平 杨光 马可(1165)
组合骨料型百喜草植生混凝土去除氮磷	严雄凤 刘迎云 姚清伟 黄大伟(1171)
喹诺酮抗性基因在城市污水处理系统中的分布及去除	李超 鲁建江 童延斌 刘江 李超道 郑晓伍(1177)
紫外光引发模板聚合阳离子聚丙烯酰胺及其表征	郑怀礼 郑晓楷 冯力 朱传俊 寿倩影 关庆庆 孙永军 廖勇(1184)
阳宗海沉积物中重金属生物有效性评估	杨常亮 陈桂明 李世玉 冯文波 邵欢瑜 刘仍兵 刘楷 刘彬 王艳丹(1191)
城镇污水处理厂污泥中磷的形态分布及生物可利用性分析	沈雪莲 周振 任伟超 蒋玲燕 魏海娟 李云辉 胡大龙 乔卫敏(1200)
膜探针的制备及 PVA/PEG/PVP 在膜污染过程中的作用	崔石磊 王磊 黄丹曦 王旭东 孟晓荣 吕永涛(1205)
微生物燃料电池藻阴性能比较及膜污染分析	郑伟 唐超 黄满红 陈东辉 陈亮 孙哲 林俊(1211)
响应面法分析 Fenton 氧化处理采油废水的过程	朱米家 田伟 刘瑞平 原志敬 姚俊(1217)
厌氧氨氧化颗粒污泥的快速培养与形成机理	刘晓宇 王思慧 薛耀琦 郭延凯 康静 郭建博(1223)
臭氧氧化对二级出水有机物(EFOM)特性机制的影响	刘建红 王利颖 王保贵 刘红 郭瑾(1228)
改性硅酸钙对养殖废水厌氧除磷过程中污泥特性的影响	田延威 糜洵 严群(1235)
膜萃取技术回收浓缩废水中的邻甲苯胺	王天培 马宏瑞 花莉 王宇彤(1241)
低分子有机酸对染料废水电催化氧化的影响	李萌 马宏瑞 张乾隆 王景平 花莉(1247)
混凝与芬顿工艺联用处理切削废液	黄腾蛟 汪清环 孙启元 郑育毅 刘文伟(1253)
微生物电解池从剩余污泥热碱水解液中回收鸟粪石	梁永静 郝皓 骆海萍 刘广立 张仁铎(1259)
硫化亚铁纳米粒子吸附地下水中的镉	李佳 霍丽娟 钱天伟(1264)
多孔水力空化装置降解甲基橙	师淑婷 晋日亚 杨思静 孔维甸 王永杰 李志通 郑伟民(1271)
Fe ²⁺ 活化过硫酸钠原位修复氯苯污染地下水	王继鹏 虞敏达 蔡小波 杨彦 李定龙(1276)
煤质炭制备条件的优化及对酚类吸附性能与吸附动力学	玛依拉·麦麦提热依木 迪丽努尔·塔力甫 阿布力克木·阿布力孜(1281)

热氧化法制备 Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -IrO ₂ 电极及处理亚甲基蓝废水	魏 婕	黄 胜	宋鹏程	罗 洁(1289)
O ₃ -BAC 工艺臭氧优化和有机物分子质量分布研究	杨叶琴	张 冬	吕锡武	(1295)
硝酸盐反硝化颗粒污泥的快速培养与理化特性	刘 晓 宇	郭 延 凯	马 志 远	薛 耀 琦
.....	张 晨 晓	段 莉 丽	李 敏	郭 建 博(1300)
旋转盘反应器光催化降解苯酚废水动力学	魏 冰	张 巧 玲	刘 有 智	李 磊
酸化-复合絮凝法预处理煤化工废水	冯 一 伟	柴 涛(1310)	王 美 华	吴 李 花
基于超滤膜技术的 DMF 废液预处理	魏 秀 珍	林 春 绵(1317)	商 丹 红	邴 昱 丞
改性二氧化钛纳米管对水体中磷的吸附	张 志 生(1322)	刘 二 博	赵 兵 强	张 明 亮
化学沉淀法脱除 HPF 脱硫废液中的硫氰酸盐	赵 炜(1328)			

大 气 污 染 防 治

不对称街谷内 PM _{2.5} 浓度垂直分布特征及成因	陈凡涛	赵文吉	晏 星	熊秋林(1333)
2011—2013 年中国雾霾易发生期间 API 的分布格局	潘 竟 虎	张 文	王 春 娟(1340)	
长江三角洲 PM ₁₀ 质量浓度遥感估算与时空分布特征	徐建辉	江 洪	肖 钟 湧(1349)	
西安市城区持久性有机污染物的干湿沉降	袁宏林	范雅文	王 晓 昌(1358)	
基于 Fluent 城市大气污染物扩散数值模拟	杨志斌	袁德奎(1365)	黄文伟	万 霞
基于 SCR 系统的公交车颗粒物排放特性的道路实验研究	张 强	孙龙林(1370)	白 兆 圆	杨 雪 晶
Fenton 试剂氧化吸收脱除气相中 Hg ⁰ 的工艺过程及传质动力学	张 艳 红	李 剑 平	马 良	杨 强
.....	白 志 山	隋 志 军	汪 华 林(1375)	

固 体 废 弃 物 处 理 与 处 置

烧结电除尘灰浸出液氯化钾转化法制备硫酸钾	裴 滨	詹 光	郭 占 成	高 金 涛(1382)
污泥生物炭制备过程中氮磷钾及重金属的迁移行为	李智伟	王兴栋	林景江	陆江银
废旧手机电路板酸性硫脲浸金过程动力学	赵 焕 平	汪 印(1392)	白 静	白 建 峰
.....	戴 珏	罗 新 云	邓 明 强	王 鹏 程
大高差溜槽粉尘颗粒扩散运动规律数值模拟	赵 新	张 承 龙	王 景 伟	苑 文 仪(1400)
基于复合球团的以生物质焦油为还原剂的铬渣无害化处理	贾 兰	宋 子 岭	赵 光(1406)	
2 种浸取程序下炉渣重金属浸出特性	孙 鹏 鹏	罗 思 义	卜 庆 洁	马 景 晨
餐厨垃圾高温产甲烷的高盐度抑制及恢复性研究	李 庆 波	文 科 军	张 玉 瑶	冉 帆(1418)
综合利用镁合金废料制氢及氢氧化镁	夏 旦 凌	金 满	徐 期 勇(1426)	
兰炭焦粉的石墨化探索性研究	厉 雄 峰	沈 林 叶	刘 宗 健	黄 新 文(1432)
不锈钢尾渣重金属回收工业实验与应用	党 晓 娥	唐 晨	吕 军	柯 文 帅(1438)
不干胶废弃物热解与燃烧动力学特性	付 兴 民	徐 国 欢	李 子 君	任 善 普
剩余污泥混合对絮凝污泥厌氧消化的强化	杨 迪	贾 晋 炜	鲁 明 元	舒 新 前(1450)
CNTS 接枝改性废 EP/PVC 复合材料的研究	胡 小 兵	赵 鑫	叶 星	钟 梅 英(1456)
牛粪和玉米秸秆厌氧消化产甲烷潜力及动力学	郑 刚	陆 书 玉	罗 丽 娟	宋 鹏 程(1463)
黄粉虫壳聚糖处理养殖废水	孙 志 岩	张 君 枝	刘 翌 晨	吴 岩
垃圾焚烧灰渣浸出液中盐分对 ICP 测定铅和镉的影响	熊 晓 莉	陈 小 蓉	邵 承 斌	李 宁(1475)
.....	周 斌	易 新 建	李 静	邵 煜 铨
MgO-ZrO ₂ 固体碱催化废弃物油制备生物柴油	王 欢 欢	庞 丹 丹	郑 尧	屈 茂 会
合成条件对粉煤灰合成沸石除磷特性的影响	柯 瑶 瑶	冀 晓 东	李 亚 伟	赵 宁
				宋 玮 楚(1492)

土 壤 污 染 防 治

典型农业活动区土壤重金属污染特征及生态风险评价	虞敏达	张 慧	何小松	张 媛
.....	马 丽 娜	檀 文 炳	高 如 泰(1500)	
油田污染土壤中石油烃类微生物及其降解基因的分布	刘 雨 佳	赵 远	梁 玉 婷	朱 志 宝
				徐 波(1508)

环 境 生 物 技 术

康定柳对铈胁迫的生理生化响应及富集能力	朱 靖	陈 珂	张 渊	杨 叶(1515)
一株 DBP 高效降解菌的分离、鉴定与降解性能	高俊贤	刘 琦	连 梓 竹	杨 统 一(1521)
响应面法优化石油降解菌性能的研究	牛志睿	山宝琴	刘 羽	李 卓 珏
4 株聚丙烯酰胺降解菌的深度驯化及联合降解作用	孙 晓 君	于 凯	魏 金 枝	冯 玉 杰(1533)
Pseudomonas S2-3 菌株对 Cr(VI) 的耐受性及去除	洪 霞	张 馨 荃	严 君 华	夏 琦
				邱 海 燕
				兰 贵 红(1539)

环 境 监 测 技 术

太湖贡湖湾主要河流表层沉积物重金属污染及其生态风险评价	邹 华	王 靖 国	朱 荣	武 旭 跃(1546)
GIS 在 B-IBI 法评价鄱阳湖水生态系统健康性中的应用	陆健刚	钟 燮	吴 海 真	王 华(1553)
基于多元统计分析的渭河西咸段水质评价	杨学福	王 蕾	关 建 玲	段 晋 明(1560)
基于 IGA-BP 网络的水质预测方法			张 旭 东	高 茂 庭(1566)

相 关 研 究

小槽式集热系统热性能测试和理论研究	王 昱 龙	廉 永 旺	李 华 山	姚 远
				卜 宪 标(1572)

不干胶废弃物热解与燃烧动力学特性

付兴民¹ 徐国欢¹ 李子君¹ 任善普¹ 杨迪^{1,2}
贾晋炜¹ 鲁明元¹ 舒新前^{1*}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 太原市市容环境卫生科学研究所, 太原 030002)

摘要 采用热重分析方法对不干胶废弃物(PSAs)进行了热解和燃烧失重分析,并采用 Doyle 法拟合计算了 PSAs 热解和燃烧动力学参数。结果表明:当温度低于 200 ℃或高于 600 ℃,PSAs 的热解和燃烧失重过程具有性;300 ~ 600 ℃时,PSAs 热解过程具有 3 个失重峰,而其燃烧过程具有 2 个失重峰。动力学分析结果表明:PSAs 的热解是由多阶段复杂的热裂解反应组成,其热解过程可用 4 个一级反应来描述,随着升温速率的提高热解阶段第 1 峰区表观活化能降低;而第 2、3 峰区以及半焦深度裂解阶段的第 4 峰区活化能逐渐升高;PSAs 燃烧过程可用 3 个一级反应来描述,随着升温速率的提高,PSAs 燃烧过程的表观活化能均逐渐降低,并且燃烧表观活化能均低于热解表观活化能。

关键词 不干胶废弃物 热解 燃烧 表观活化能

中图分类号 TK09; X705; X796 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2016)03-1450-06

Characteristics of pyrolysis and combustion of pressure sensitive adhesives wastes

Fu Xingmin¹ Xu Guohuan¹ Li Zijun¹ Ren Shanpu¹ Yang Di^{1,2} Jia Jinwei¹
Lu Mingyuan¹ Shu Xinqian¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology University, Beijing 100083, China;
2. Taiyuan Environmental Sanitation Research Institute, Taiyuan 030002, China)

Abstract The pyrolysis and combustion characteristics of pressure-sensitive adhesive wastes (PSAs) were investigated by thermogravimetric analysis under nitrogen and air atmospheres. Moreover, the kinetics parameters of both pyrolysis and combustion of PSAs were calculated using the Doyle method. The results indicated that there were similarities between the pyrolysis and combustion of PSAs. However, there existed three weight-loss peaks during pyrolysis and two peaks during combustion for temperatures of 300 to 600 ℃. The kinetics results showed that the process of PSA pyrolysis consisted of multi-stage cracking reactions, which could be described as four first-order reactions; the apparent activation energy in the first peak scale decreased, while those in the second peak scale, the third peak scale of the pyrolysis, and the fourth peak scale of the semi-coke cracking stage increased with the increase in heating rate. PSA combustion could be described as three first-order reactions in which the apparent activation energy decreased with the increase in heating rate. Furthermore, the apparent activation energies in combustion were lower than those in pyrolysis.

Key words pressure-sensitive adhesive wastes (PSAs); pyrolysis; combustion; apparent activation energy

不干胶亦可称为自粘标签材料,是以纸张、薄膜或特种材料为面料,背面涂有胶粘剂,以涂硅保护纸为底纸的一种复合材料。随国民经济的发展,不干胶类产品在食品、日化、医药、物流等行业得到高速增长,其需求量以近 20% 比率快速增长,2012 年我国标签印刷产量已达到 34 亿 m²^[1]。同时不干胶类废弃物 (pressure-sensitive adhesives wastes, PSAs) 包括生产过程中产生的废角料和使用后废弃的不干胶废弃物产量也逐年增加。据统计,2012 年生产过程

中产生的不干胶废弃角料产量可达 1 亿 m²。目前有机固体废弃物的处理方式主要包括焚烧^[2]和深埋^[3]2 种,不干胶废弃物的回收再利用较少,从能源、经济和环境的角度看已构成一个迫切而严重的

基金项目 山西省科技攻关计划项目 (20130313008-1)

收稿日期 2014-11-03; **修订日期** 2014-12-09

作者简介 付兴民 (1986—),男,博士研究生,主要从事固体废弃物处理与资源化方面研究。E-mail: cqqfxm@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: sxqcumtb@126.com

问题。

当前,固体废弃物的处理一般通过焚烧^[4-7]的处理方式达到其减量化并回收能量。此外,热解方式亦可有效实现挥发分以热解液和燃料气方式回收利用^[8-11]。不干胶废弃物中挥发分质量分数(80%左右)和热值(21 MJ/kg左右)均很高,因此,通过燃烧方式可达到该类废弃物减量化和回收能量,亦可通过热解方式实现将其中有机物转化为具有高能量密度的热解油,同时亦可回收具有一定热值的可燃气和热解焦。

Zbigniew等^[12-13]和Czech等^[14]采用气相色谱分析了250℃时丙烯酸类不干胶不同反应时间内的转化率以及气、液产物的主要成分变化,以及600℃聚氨酯类不干胶热解产物主要成分。Nakamura等^[15]采用GC/MS和GC/AED分析了橡胶类不干胶的热解产物。然而,这些研究均针对不干胶粘结剂本身的热解分析,并未针对不干胶产品进行相关研究分析;因此,鉴于当前关于不干胶产品废弃物热解和燃烧动力学方面的报道甚少,本文将对不干胶废弃物进行了氮气和空气条件下的热重分析实验,研究不同升温速率下不干胶废弃物热解和燃烧失重特性和动力学,以期为不干胶类废弃物的处理与资源化利用等提供一定理论支持。

1 实验部分

1.1 实验原料

本实验以不干胶包装生产废料为实验原料,其中:黏结剂为丙烯酸乳胶,底纸为白色牛皮底纸,表面基材为白色铜版纸。PSAs原料经破碎至直径约为1 mm,以供热重实验分析。其工业分析结果(干基)表明,PSAs原料含有2.26%水分、80.43%挥发分、10.47%灰分、6.84%固定碳。元素分析结果(干燥无灰基)表明:PSAs原料含46.34% C、6.71% H、0.53% N、0.38% S、0.12% Cl;PSAs原料发热量为21.82 MJ/kg。原料的灰成分分析采用X射线荧光光谱分析(XRF)进行分析,其中含57.78% CaO、20.81% SiO₂、13.37% Al₂O₃、2.63% Na₂O、1.89% SO₃、1.24% MgO、0.85% P₂O₅、0.60% Fe₂O₃、0.42% TiO₂和0.41% ZnO。

1.2 实验方法

本实验中采用的分析设备为北京恒久科学仪器厂的HCT-2型热重分析仪。每次实验的样品量约20 mg,所用坩埚材料为氧化铝。热解实验采用的载

气为高纯氮气、载气速率为40 mL/min,升温速率分别为10、20和40℃/min,加热温度范围:室温至900℃。燃烧实验在干燥空气气氛下进行,未控制空气的流速,即模拟不同升温速率下热解焦的自然燃烧过程;升温速率分别为10、20和40℃/min,加热温度范围:室温至900℃。

2 结果与讨论

2.1 PSAs的热解失重过程

图1给出了氮气气氛下PSAs热解失重分析和失重速率分析,其表明PSAs的线性升温过程大致可为3个阶段:第1阶段(室温~200℃)为原料脱水干燥阶段,主要进行原料脱水及吸附气体的脱除等^[12],其失重量大致为1%;第2阶段(300~550℃)为PSAs的热解阶段,该阶段TG曲线明显下降、失重量在60%左右,DTG曲线呈现出3个主要失重峰,该阶段原料中有机组分迅速分解为高分子有机焦油、水,同时析出CO和CO₂等气体;第3阶段(720~770℃)为半焦深度裂解阶段,DTG曲线呈现出一个弱失重峰,该过程中半焦将进一步裂解释放出以H₂、CH₄为主的低分子量的气体,同时其中无机碳酸盐也将发生部分分解,其失重量在3%左右。

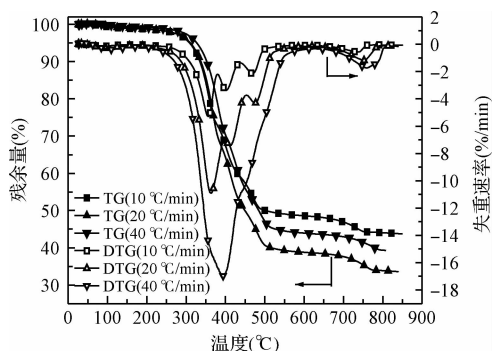


图1 氮气气氛下不同升温速率PSAs TG/DTG分析
Fig. 1 TG/DTG analysis of PSAs at different heating rates under nitrogen atmosphere

升温速率对PSAs的裂解失重反应过程和反应强度影响显著。采用TG-DTG法^[16]计算热解和燃烧过程初始反应温度。根据DTG'划分各反应阶段,首先对DTG曲线进行微分;当DTG峰对称性较好时,以DTG'峰谷对应的温度作为DTG特征峰温,以DTG'峰对应的温度作为各峰区开始或结束的温度;当升温速率提高时,如氮气条件下40℃/min,DTG曲线对称性差(如图1所示),向高温区偏移明显,

因此以 DTG'拐点作为第 1 峰区的特征峰温。如表 1 所示,随着升温速率增大,PSAs 的热解过程中特征参数^[17-18],如初始热解温度、终止温度、最大失重速率及其所对应峰温均向高温区推移。如图 1 所示,升温速率对 PSAs 的最终热解失重量影响同样显著。随升温速率的提高,热解段的失重量呈现出先增加再降低的趋势,在升温速率为 20 ℃/min 时获得最大失重量 66.32%;当升温速率继续升高时,热解最终失重量则降低为 60.61%。PSAs 的热解过程是由多个反应组成的多阶段复杂的热裂解反应组成,如表 1 所示,提高升温速率改变了 PSAs 热解过程中不同阶段的失重量,在升温速率低于 20 ℃/min 时,热解第 2 阶段的 3 个主要失重峰区的失重量随升温速率提高而增大,而当升温速率高于 20 ℃/min 时,第 2 峰区与第 3 峰区失重量反而降低了 4.58% 和 6.87%;说明升温速率的提高改变了 PSAs 在该阶段的热解反应过程,该阶段中的 3 个主要反应过程间存在着协同作用,并且在升温为 20 ℃/min 时其协同作用最为明显。半焦深度裂解阶段(第 3 阶段)的失重量随着升温速率的提高而逐渐增大,呈现正相关关系,表明 PSAs 的热解半焦深度裂解受升温速率影响,高升温速率有利于为半焦深度裂解过程提供能量,从而更有利于半焦裂解^[19]。

表 1 不同升温速率下 PSAs 的第 2、3 阶段峰区分布和失重量

Table 1 Peak scale and weight loss of the second and the third stage at different heating rates				
升温速率(℃/min)		10	20	40
第 1 峰区	开始温度(℃)	323.04	326.24	328.12
	峰温(℃)	356.51	362.95	372.49
	结束温度(℃)	367.87	383.84	418.19
	最大失重速率(%/min)	5.26	10.91	15.87
	失重量(%)	23.63	27.90	29.48
第 2 峰区	开始温度(℃)	367.87	383.84	418.19
	峰温(℃)	401.17	411.78	444.90
	结束温度(℃)	416.88	432.33	473.58
	最大失重速率(%/min)	3.38	7.41	10.65
	失重量(%)	13.40	17.93	13.35
第 3 峰区	开始温度(℃)	416.88	424.37	473.58
	峰温(℃)	467.86	477.85	500.74
	结束温度(℃)	487.48	498.27	520.05
	最大失重速率(%/min)	2.15	4.27	5.30
	失重量(%)	12.42	13.70	6.83
第 4 峰区	开始温度(℃)	702.33	720.07	729.10
	峰温(℃)	737.10	753.18	759.87
	结束温度(℃)	749.55	771.57	807.80
	最大失重速率(%/min)	0.57	1.16	1.74
	失重量(%)	3.21	3.52	3.97

2.2 PSAs 的燃烧失重过程

空气气氛中 PSAs 失重分析(图 2)表明,空气气氛下 PSAs 燃烧失重过程主要包括 4 个阶段:脱水干燥阶段^[20](室温~200 ℃)、挥发分燃烧阶段^[20](290~400 ℃)、焦炭燃烧阶段^[20](400~600 ℃)以及残炭燃烧^[20]与碳酸盐化合物的热裂解阶段(660~800 ℃)。其中挥发分燃烧和焦炭燃烧阶段为 PSAs 燃烧的主要过程,该温度区间内的失重量最大,在 58.60%~77.57% 之间。PSAs 的工业分析结果表明,PSAs 的挥发分达 82.29%,固定碳含量仅为 7.00%,可见 PSAs 的燃烧过程将以挥发分燃烧为主,这与图 2 的分析相符。

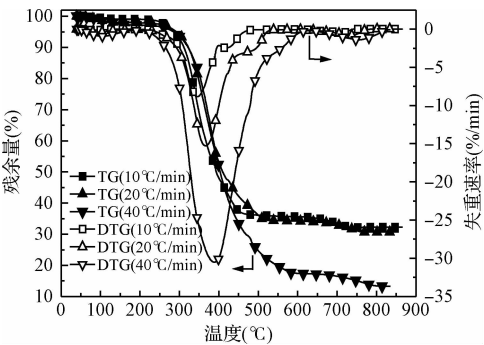


图 2 PSAs 在不同升温速率下燃烧失重分析
Fig. 2 TG analysis of PSAs combustion at different heating rates

升温速率对 PSAs 燃烧失重反应过程和反应强度同样影响显著。如表 2 所示,随着升温速率增大,初始温度、终温、最大失重率及其所对应的峰温均向高温区推移。升温速率对燃烧的最终失重量和各反应过程的失重量均影响较大。升温速率提高,PSAs 燃烧最终失重量增大,并且挥发分燃烧阶段、焦炭燃烧阶段以及残炭燃烧与碳酸盐化合物的热裂解阶段失重量均随升温速率提高而增加,如表 2 所示,当温度速率为 40 ℃/min 时,PSAs 的燃烧过程获得了最大的失重量,此变化规律与 PSAs 的热解失重过程存在差异。气氛和升温速率均对 PSAs 燃烧产生重要的影响。当升温速率提高时,挥发分大量快速析出,增加了空气搅动,促进了空气与物料的接触,进而促进了 PSAs 的燃烧失重过程;当升温速率为 40 ℃/min 时,其作用最为明显,其最终残余量已经接近 PSAs 工业分析中的灰含量,说明在自然燃烧状态下,当升温速率高于 40 ℃/min 时,PSAs 已经能够燃烧完全。

表 2 不同升温速率下 PSAs 的燃烧失重量
Table 2 Weight loss of PSAs combustion at different

heating rates				
升温速率 (℃/min)		10	20	40
第 1 峰区	开始温度 (℃)	292.36	312.01	319.16
	峰温 (℃)	345.8	377.2	389.4
	结束温度 (℃)	385.46	402.68	419.40
	最大失重速率 (%/min)	8.86	14.81	30.52
	失重量 (%)	41.66	41.66	52.53
第 2 峰区	开始温度 (℃)	385.46	402.68	419.40
	峰温 (℃)	416.9	484.3	511.5
	结束温度 (℃)	461.98	516.67	581.47
	最大失重速率 (%/min)	2.48	2.95	4.46
第 3 峰区	失重量 (%)	16.94	17.49	25.04
	开始温度 (℃)	660.00	686.52	697.30
	峰温 (℃)	722.8	746.7	755.8
	结束温度 (℃)	723.40	752.20	800.01
	最大失重速率 (%/min)	0.37	0.79	1.39
		3.23	3.40	3.78

2.3 Doyle 法动力学分析

本文采用 Doyle 法^[21-23]求解 PSAs 的热解和燃烧动力学参数。PSAs 热反应过程中失重速率可表示为:

da/dt = k(T)f(a)

式中: $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty}$ 为转化率, m 表示 PSAs 质量, 下标 0 和 ∞ 代表反应初始与终止状态; $f(\alpha)$ 为反应机理函数, 可表示为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 。当前研究表明: 对于一般的固体热解反应, 通常采用一级反应来进行反应机理的描述, 简单实用并且能较好地描述固体物质热解的全过程; 因此, 在本文中假设反应级数 $n = 1$; $k(T)$ 为热解反应速率常数, 为反应温度 T 的函数, 可用 Arrhenius 公式表示, 即: $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$, A 为频率因子, E_a 为热解表观活化能, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。升温速率用 $\beta = \frac{dT}{dt} =$

dT/dalpha * dalpha/dt 表示, 则: dalpha/dT = A/B * exp(-E/RT) * f(alpha)。

经变换后积分得: integral from 0 to alpha of (dalpha/f(alpha)) = A/B * integral from T0 to T of exp(-E/RT) * dT

记 u = E/RT, 则 P(u) 根据级数可以表示为:

P(u) = integral from u to infinity of u^-2 * exp(-u) * du = u^-1 * exp(-u) - Qi(u)

式中: Qi(u) = c + lnu - u + 1/2 * 1/2! * u^2 - 1/3 * 1/3! * u^3 + ...; 采用 Doyle 法进行处理, 取级数的前 2 项进

行近似计算: ln(ln(1/(1-alpha))) = ln(AE/B/R) - 5.33 - 1.0516 E/RT。式中的 ln(ln(1/(1-alpha))) 与 1/T 呈线性关系, 则

PSAs 的热解和燃烧过程中的 ln(ln(1/(1-alpha))) 与 1/T 的线性关系, 记 y = ln(ln(1/(1-alpha))), x = 1/T, 根据

斜率和截距计算出表观活化能和频率因子, 如表 3 所示。PSAs 的热解过程的第 1、2、3 峰区以及其燃烧过程的第 1、2 峰区的动力学拟合曲线的相关系数均在 0.98 以上, 具有极强的线性相关性; 而在热解过程第 4 峰区拟合曲线的线性相关系数在 0.95 ~ 0.98、燃烧过程第 3 峰区的线性相关系数在 0.95 左右, 具有一定的线性相关性, 其拟合效果稍差, 可能的原因是该过程中发生的反应为热解半焦的深度裂解或氧化燃烧, 但是其中高含量的矿物质组分亦发生高温分解反应、如 CaCO3 在 700 ~ 800 ℃ 分解为 CaO, 加大了该过程反应的复杂性。但总体上看, 本文假设反应级数 $n = 1$ 是合理的。氮气条件下, PSAs 的热解过程可以用 4 个一级反应来描述, 分别对应第 2 热解阶段的 3 个主要热解峰区和第 3 阶段的失重峰区 (第 4 峰区); 随着热解升温速率的提高, 第 1 峰区的热解活化能逐渐降低, 第 2、3、4 峰区的热解活化能逐渐升高。然而, 空气条件下, PSAs 的燃烧过程可以通过 3 个一级反应来描述, PSAs 燃烧过程的表观活化能均低于热解过程的表观活化能; 并且随着升温速率的提高, PSAs 燃烧过程的表观活化能逐渐降低, 该变化与热解表观活化能变化规律不同。

3 结 论

- (1) 氮气气氛下, PSAs 线性升温热解过程可分为 3 个阶段: 脱水干燥阶段 (室温 ~ 200 ℃), 失重量大致为 1% 左右; 热解阶段 (300 ~ 550 ℃), 失重量为 60% 左右; 半焦深度裂解阶段 (720 ~ 770 ℃), 失重量在 3% 左右。
- (2) 空气气氛下, PSAs 线性升温燃烧过程可分为 4 个阶段: 脱水干燥阶段 (室温 ~ 200 ℃)、挥发分燃烧阶段 (230 ~ 400 ℃)、焦炭燃烧阶段 (400 ~ 600 ℃)、碳酸盐化合物的热裂解阶段 (660 ~ 800 ℃)。
- (3) 氮气和空气条件下 PSAs 的热反应过程表观活化能存在差异。氮气条件下, PSAs 的热解过程

表 3 PSAs 热解和燃烧动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of PSAs pyrolysis and combustion

气氛	升温速率 (℃/min)	温度区间 (℃)	动力学方程	表观活化能 E_a (kJ/mol)	频率因子 A (min ⁻¹)	相关系数 r
氮气	10	323.04 ~ 367.87	$y = 19.3116 - 12729.1094x$	100.6	4.16E+07	-0.9991
		367.87 ~ 416.88	$y = 8.7733 - 5998.8513x$	47.4	2.34E+03	-0.9952
		416.88 ~ 487.48	$y = 6.9137 - 4722.7016x$	37.3	4.62E+02	-0.9892
		702.33 ~ 749.55	$y = 10.0402 - 8803.0665x$	69.6	5.65E+03	-0.9807
	20	326.24 ~ 383.84	$y = 18.3669 - 12317.0799x$	97.4	3.34E+07	-0.9990
		383.84 ~ 432.33	$y = 9.4856 - 6548.2512x$	51.8	8.73E+03	-0.9977
		432.33 ~ 498.27	$y = 7.0934 - 4881.2537x$	38.6	1.07E+03	-0.9928
		720.77 ~ 771.57	$y = 10.6727 - 9578.1377x$	75.7	1.96E+04	-0.9736
	40	328.12 ~ 418.19	$y = 16.1832 - 11178.6876x$	88.4	8.29E+06	0.9949
		418.19 ~ 473.58	$y = 7.9135 - 5552.6390x$	43.9	4.28E+03	0.9923
		473.58 ~ 520.05	$y = 7.7800 - 5472.1118x$	43.3	3.80E+03	0.9923
		729.59 ~ 807.10	$y = 15.0517 - 14154.1753x$	111.9	2.11E+06	0.9457
空气	10	292.36 ~ 385.46	$y = 17.3334 - 11174.1488x$	88.3	6.55E+06	-0.9960
		385.46 ~ 461.98	$y = 8.5376 - 5503.7579x$	43.5	2.01E+03	-0.9983
		660.00 ~ 723.40	$y = 8.7175 - 7091.0113x$	56.1	1.87E+03	-0.9546
	20	312.01 ~ 402.68	$y = 16.0625 - 10661.7991x$	84.3	1.93E+06	-0.9982
		402.91 ~ 516.67	$y = 6.2340 - 4091.8800x$	32.4	5.41E+02	-0.9990
		686.52 ~ 752.20	$y = 8.0145 - 6614.5467x$	52.3	1.99E+03	-0.9592
	40	319.167 ~ 419.40	$y = 14.1908 - 9708.1887x$	76.8	1.30E+06	-0.9988
		419.40 ~ 581.47	$y = 5.2315 - 3518.2246x$	27.8	4.62E+02	-0.9970
		697.30 ~ 800.01	$y = 7.5107 - 6235.6110x$	49.3	2.54E+03	-0.9495

可以用 4 个一级反应来描述,随着热解升温速率的提高,第 1 峰区的热解活化能逐渐降低,第 2、3、4 峰区的热解活化能逐渐升高;空气气氛下,PSAs 的燃烧过程可通过 3 个一级反应来描述,随升温速率的提高,其燃烧过程的表现活化能逐渐降低,且燃烧过程表现活化能均低于热解过程表现活化能。

参 考 文 献

[1] 耿学敏. 中国将成全球最大的不干胶标签应用市场. 中国食品报, **2013-04-29**(007)

[2] 聂永丰, 刘富强, 王进军. 我国城市垃圾焚烧技术发展方向探讨. 环境科学研究, **2000**, 13(3): 20-23
Nie Yongfeng, Liu Fuqiang, Wang Jinjun. Assessment on the way to develop MSW incineration in China. Research of Environmental Sciences, **2000**, 13(3): 20-23 (in Chinese)

[3] 李丽, 刘玉强, 王琪, 等. 生活垃圾填埋场污染控制标准研究. 环境科学研究, **2008**, 21(6): 1-8
Li Li, Liu Yuqiang, Wang Qi, et al. Research on the pollution control standard for the landfill site of municipal solid waste. Research of Environmental Sciences, **2008**, 21(6): 1-8 (in Chinese)

[4] Yang Na, Zhang Hua, Chen Miao, et al. Greenhouse gas emissions from MSW incineration in China: Impacts of

waste characteristics and energy recovery. Waste Management, **2012**, 32(12): 2552-2560

[5] Assamoi B., Lawryshyn Y. The environmental comparison of landfilling vs. incineration of MSW accounting for waste diversion. Waste Management, **2012**, 32(5): 1019-1030

[6] Wang Li'ao, Hu Gang, Gong Xun, et al. Emission reductions potential for energy from municipal solid waste incineration in Chongqing. Renewable Energy, **2009**, 34(9): 2074-2079

[7] Marculescu C., Alexe F. Assessing the power generation solution by thermal-chemical conversion of meat processing industry waste. Energy Procedia, **2014**, 50: 738-743

[8] Ateş F., Miskolczi N., Borsodi N. Comparision of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties. Bioresource Technology, **2013**, 133: 443-454

[9] Miskolczi N., Ateş F., Borsodi N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part II: Contaminants, char and pyrolysis oil properties. Bioresource Technology, **2013**, 144: 370-379

[10] Wu C. H., Chang C. Y., Lin J. P., et al. Thermal treatment of coated printing and writing paper in MSW: Pyrolysis kinetics. Fuel, **1997**, 76(12): 1151-1157

[11] Wu C. H., Chang C. Y., Tseng C. H. Pyrolysis prod-

- ucts of uncoated printing and writing paper of MSW. *Fuel*, **2002**, 81(6): 719-725
- [12] Zbigniew Z., Pelech R. The thermal degradation of acrylic pressure-sensitive adhesives based on butyl acrylate and acrylic acid. *Progress in Organic Coatings*, **2009**, 65(1): 84-87
- [13] Zbigniew C., Pelech R., Zych K., et al. Thermal decomposition of acrylic pressure-sensitive adhesives. *Polish Journal of Chemical Technology*, **2009**, 11(4): 7-12
- [14] Czech Z., Pelech R. Thermal decomposition of polyurethane pressure-sensitive adhesives dispersions. *Progress in Organic Coatings*, **2010**, 67(1): 72-75
- [15] Nakamura S., Takino M., Daishima S. Analysis of pressure sensitive adhesives by GC/MS and GC/AED with temperature programmable pyrolyzer. *Analytical Sciences*, **2000**, 16(6): 627-631
- [16] 聂其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究. *燃烧科学与技术*, **2001**, 7(1): 72-76
Nie Qihong, Sun Shaozeng, Li Zhengqi, et al. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends. *Journal of Combustion Science and Technology*, **2001**, 7(1): 72-76 (in Chinese)
- [17] Gai Chao, Zhang Yuanhui, Chen Wanting, et al. Thermogravimetric and kinetic analysis of thermal decomposition characteristics of low-lipid microalgae. *Bioresource Technology*, **2013**, 150: 139-148
- [18] López-González D., Fernandez-Lopez M., Valverde J. L., et al. Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry. *Applied Energy*, **2014**, 114: 227-237
- [19] 付兴民, 张玉秀, 郭战英, 等. 炼焦煤尾煤热解特性及动力学研究. *煤炭学报*, **2013**, 38(2): 320-325
- Fu Xingmin, Zhang Yuxiu, Guo Zhanying, et al. Characteristics and kinetics of the pyrolysis of coking coal tailings. *Journal of China Coal Society*, **2013**, 38(2): 320-325 (in Chinese)
- [20] 田松峰, 罗伟光, 荆有印, 等. 玉米秸秆燃烧过程及燃烧动力学分析. *太阳能学报*, **2008**, 29(12): 1569-1572
- Tian Songfeng, Luo Weiguang, Jing Youyin, et al. Combustion process and kinetics analysis of cornstalk. *Acta Energetica Solaris Sinica*, **2008**, 29(12): 1569-1572 (in Chinese)
- [21] Wang Guangwei, Zhang Jianliang, Shao Jiugang, et al. Characterisation and model fitting kinetic analysis of coal/biomass co-combustion. *Thermochimica Acta*, **2014**, 591: 68-74
- [22] Gai Chao, Dong Yuping, Zhang Tonghui. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. *Bioresource Technology*, **2013**, 127: 298-305
- [23] Edreis E. M. A., Luo Guangqian, Yao Hong. Investigations of the structure and thermal kinetic analysis of sugarcane bagasse char during non-isothermal CO₂ gasification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2014**, 107: 107-115
- [22] Chao Gai, Yuping Dong, Tonghui Zhang. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. *Bioresource Technology*, **2013**, 127: 298-305
- [23] Elbager M. A. Edreis, Guangqian Luo, Hong Yao. Investigations of the structure and thermal kinetic analysis of sugarcane bagasse char during non-isothermal CO₂ gasification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2014**, 107: 107-115