

白炭黑胎面胶热解动力学研究

赵百顺,汪传生*

(青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061)

摘要:在不涉及动力学模型假设的条件下,通过整合多动力学研究方法完成白炭黑胎面胶复杂热解过程的动力学分析,得到热解动力学反应机制并准确得出热解动力学三因子(机理函数、活化能和指前因子)。结果表明:白炭黑胎面胶的热解过程可分为子反应 I 和 II 两个阶段,子反应 I 的机理函数为 $f(\alpha)=0.2473\alpha^{-3.0437}$,活化能为 $155.26\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子为 $1.288\times 10^{12}\text{ min}^{-1}$;子反应 II 的机理函数为 $f(\alpha)=0.4142(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1.4143}$,活化能为 $315.40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子为 $3.099\times 10^{24}\text{ min}^{-1}$ 。

关键词:白炭黑;胎面胶;热解;动力学;热重分析;机理函数;活化能;指前因子

中图分类号:X783.3;TQ330.1⁺2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)11-0812-09

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.11.0812

橡胶因其出色的弹性、可逆形变、绝缘性和耐磨性等,广泛用于轮胎工业及其他诸多领域。据统计,世界轮胎工业消耗的橡胶占比近60%,2019年消耗橡胶约3 012万t,生产轮胎近1 800万t。

但是,由于氧化、磨损和机械损坏等因素,大量废旧轮胎造成的“黑色污染”日益严重,给世界生态环境造成了巨大压力。因此,处理废旧轮胎已经成为全球研究人员关注的焦点^[1-3]。过去废旧轮胎的主要处置方法是翻新再利用、焚烧或垃圾填埋等,如今热解被认为是一种极具潜力且环保的处置方式。该方法不仅可以克服轮胎堆积、填埋和焚烧的缺点,还可回收具有经济效益的固、液态产物^[4-5]。

应当注意的是,轮胎的生产过程复杂且精确,是多种类型材料的复合体。其中,胎面胶包含2种或3种高分子材料以及10多种的配合剂。因此对

废旧轮胎胎面胶进行热解动力学分析具有一定代表性。然而,有文献^[4,6-7]指出仅通过一种动力学方法无法清晰、准确地表征废旧轮胎的热解过程。并且,当使用优化算法对废旧轮胎热解进行动力学建模时,无法确定其反应机理和反应原理^[4,8]。如果使用某些优化算法来计算包括指前因子(A)在内的动力学参数时,则需要预先假设反应模型机理^[4]。

21世纪初,国际热分析及量热学联合会动力学分会和热分析人员指出,使用单扫描速率法处理热解动力学数据得到的结果不可靠,无法反映出固态反应复杂的性质。最终,国际热分析界呼吁使用多扫描速率法来确定热解数据。同时,作为一种确定复杂反应性质的方法,必须使用等转化率方法来确定活化能(E)随转化率(α)变化的规律^[9-10]。因此,废旧轮胎热解动力学分析过程必须按照合理、有效的动力学研究方法进行。

目前,废旧轮胎热解的低收益性限制了该行业快速发展,其主要原因是缺乏优化热解工艺的理论支撑。本研究尝试采用多动力学方法研究白炭黑胎面胶热解特征,对废旧轮胎热解过程进行合理有效的动力学分析。该方法可以避免反应模型假设,为改善工程热管理和改进热解工艺提供依据。

基金项目:山东省重点研发计划项目(2019GGX102018);山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003);青创计划项目(2019KJB007)

作者简介:赵百顺(1993—),男,山东临沂人,青岛科技大学硕士研究生,主要研究方向为高分子材料先进制造技术和废旧橡胶塑料循环利用。

*通信联系人(lsm8410@163.com);汪传生(1960—),男,安徽潜山人,青岛科技大学教授,博士生导师,主要研究方向为高分子材料先进制造技术和废旧橡胶塑料循环利用。

1 实验

1.1 试验材料

该试验使用废旧轿车轮胎的白炭黑胎面胶,由青岛科技大学山东省高分子材料重点实验室提供,其配方为:天然橡胶 89.3,丁苯橡胶 10.7,炭黑 N234 12.9,白炭黑 50,偶联剂Si69 9.3,氧化锌 1.4,硬脂酸 2.1,芳香油(符合欧盟标准) 9.3,微晶蜡 2.1,硫黄 0.8,促进剂DPG 0.7,促进剂CZ 1.4。由于轮胎各部件的功能不同,决定了各部件的胶料配方存在较大差异,因此废旧轮胎不同部件在热解动力学分析中的特征不同^[11-12],同时鉴于白炭黑为胎面胶主要填料的绿色轮胎正在世界范围内推广和使用^[13],本工作选择该类废旧轮胎胎面胶作为研究对象。

在热重分析开始前,将白炭黑胎面胶剪碎成粒径为1~2 mm的胶粒。为了避免胶料所含水分对试验结果造成影响,将胶粒在60 °C的烘箱内干燥2 h以上。

1.2 试验方法

由于热重分析是进行综合热动力学分析的必要手段,有文献^[14]表明废旧轮胎在热重分析中的热解特征与实际热解特征相符。本研究热重分析采用德国耐驰公司的热重分析仪(型号为Netzsch TG 209 F3 Tarsus,测试温度范围为0~1 100.00 °C,样品质量范围为0~2 000.00 mg)进行。

对于给定的热重分析仪,平衡灵敏度、样品架和热电偶对试验结果的影响是固定的,因此有必要在试验前通过质量校准和温度校准来减小或消除这些系统误差。本研究以高纯氮气为吹扫气和保护气,氮气流速分别设定为50和40 mL·min⁻¹,试验过程中使用的加热速率(10,15,20,25 K·min⁻¹)和温度范围(室温~800 K)与实际固体慢速热解一致^[15-16],所用样品质量均为15 mg左右。

1.3 动力学研究方法

采用多扫描速率法进行试验。多扫描速率法是指对在不同升温速率下所得的多条热重曲线进行动力学分析的方法,其中主要以Friedman法、Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)法和Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法等最具代表性。该方法能够在不涉及动力学模型假设的前提下实现动力学

参数的分别求解。

废旧轮胎热解遵循的非等温非均相反应动力学方程式为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

式中: T 为热力学温度(K); $d\alpha/dT$ 为反应速率; β 为加热速率(K·min⁻¹); A 和 E 的单位分别为min⁻¹和J·mol⁻¹; R 为普适气体常数,为8.314 5 J·(mol·K)⁻¹; $f(\alpha)$ 为控制反应过程的热解机理函数; m_0 , m 和 m_∞ 分别为热解过程中样品的初始质量、瞬态质量和最终质量(mg)。

整理式(1)和(2)得到Friedman方程为

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

该方法在分析不同 β 下的热重曲线时有如下特点:如果 α 相同,则 $\ln[Af(\alpha)]$ 为常数。因此相对可靠的 E 可以通过绘制 $\ln(\beta d\alpha/dT) - 1/T$ 曲线斜率来获得。虽然用这种方法获得的 E 不如通过Starink法获得的准确,但是仅用计算结果来描述在不同 β 下 α 与 E 的变化趋势是满足要求的。因为这是判断热解反应类型是否发生变化的合理依据。如果 E 几乎不随 α 的变化而改变,则表明整个热解过程遵循统一的动力学模型。相反,如果 E 随 α 的变化而改变,并且该变化具有一定规律性,则可以用作动力学模型发生变化的判断依据^[17]。

Starink法^[18]总结了KAS法和FWO法的通式,并通过对温度积分公式的进一步精确分析,对式中常数进行总结后提出下式

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^s}\right) = -\frac{BE}{RT} + C \quad (4)$$

式中, S 与 B 是相关联的参数, C 为常数,当 S 为1.8且 B 为1.003时,结果的置信度更高。

首先,将相同 α 的不同 β 和 T 代入上式,然后,每个阶段的 E 用 $\ln(\beta/T^{1.8}) - B/RT$ 曲线的斜率表示。该方法的优点是可以避免由于提前假设 $f(\alpha)$ 所引起的动力学参数的计算误差。

J. Malek^[19]提出了一种相对完整的热分析动力学方法(Malek法),首先使用等效方法获得 E ,然后根据定义函数 $y(\alpha)$ 的形状和特征值确定机理函数的形式。

$$y(\alpha) = \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{(d\alpha/dT)}{(d\alpha/dT)_{0.5}} = \frac{G(\alpha)f(\alpha)}{G(0.5)f(0.5)} \quad (5)$$

式中,下标0.5表示 α 为0.5, $G(\alpha)$ 为机理函数的积分形式, $G(0.5)$ 和 $f(0.5)$ 分别为 α 取0.5时的 $G(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 。

常用的 $G(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 如表1所示^[20]。

如果试验曲线与标准曲线重叠,并且相关因

子较大,表明试验数据点均落在某条标准 $y(\alpha)$ 曲线上,则认为对应的 $G(\alpha)$ 或 $f(\alpha)$ 标准曲线是描述该反应的最概然机理函数。

通过上述方法获得高精度的 E 和机理函数后,可以考虑使用FWO法求解 A ,见下式

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right] - 5.3308 - 1.0516\frac{E}{RT} \quad (6)$$

表1 描述固态热解反应的模型机理

项 目	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	反应机制
化学过程或不涉方程机制			
1	$1 - (1-\alpha)^{2/3}$	$3/2 \times (1-\alpha)^{1/3}$	化学反应
2	$1 - (1-\alpha)^{1/4}$	$4 \times (1-\alpha)^{3/4}$	化学反应
3	$(1-\alpha)^{-1/2} - 1$	$2 \times (1-\alpha)^{3/2}$	化学反应
4	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	$(1-\alpha)^2$	化学反应
5	$(1-\alpha)^{-2} - 1$	$1/2 \times (1-\alpha)^3$	化学反应
6	$(1-\alpha)^{-3} - 1$	$1/3 \times (1-\alpha)^4$	化学反应
7	$1 - (1-\alpha)^2$	$1/2 \times (1-\alpha)$	化学反应
8	$1 - (1-\alpha)^3$	$1/3 \times (1-\alpha)^2$	化学反应
9	$1 - (1-\alpha)^4$	$1/4 \times (1-\alpha)^3$	化学反应
增速率方程			
10	$\alpha^{3/2}$	$2/3 \times \alpha^{-1/2}$	成核
11	$\alpha^{1/2}$	$2 \times \alpha^{1/2}$	成核
12	$\alpha^{1/3}$	$3 \times \alpha^{2/3}$	成核
13	$\alpha^{1/4}$	$4 \times \alpha^{3/4}$	成核
14	$\ln\alpha$	α	成核
S形速率方程或随机成核及生长			
15	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$	随机成核及其随后的生长
16	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3/2 \times (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	随机成核及其随后的生长
17	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2 \times (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	随机成核及其随后的生长
18	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3 \times (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	随机成核及其随后的生长
19	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4 \times (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	随机成核及其随后的生长
20	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	$1/2 \times (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	随机成核及其随后的生长
21	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	$1/3 \times (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$	随机成核及其随后的生长
22	$[-\ln(1-\alpha)]^4$	$1/4 \times (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	随机成核及其随后的生长
23	$\ln\alpha/(1-\alpha)$	$\alpha/(1-\alpha)$	分支核
减速率方程			
相临界反应			
24	α	$(1-\alpha)^0$	收缩盘
25	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	$2 \times (1-\alpha)^{1/2}$	收缩柱(圆柱对称)
26	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$3 \times (1-\alpha)^{2/3}$	收缩球(球对称)
基于扩散机制			
27	α^2	$1/(2\alpha)$	一维扩散
28	$[1 - (1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4 \times \{(1-\alpha)[1 - (1-\alpha)]^{1/2}\}^{1/2}$	二维扩散
29	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	二维扩散
30	$[-\ln(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$3/2 \times (1-\alpha)^{2/3}[1 - (1-\alpha)]^{1/3-1}$	三维扩散,球对称
31	$1 - 2/3 \times \alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	$3/2 \times [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	三维扩散,圆柱对称
32	$[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$3/2 \times (1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	三维扩散
33	$[(1+\alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$3/2 \times (1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	三维扩散
34	$1 + 2/3 \times \alpha - (1+\alpha)^{2/3}$	$3/2 \times [(1+\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	三维扩散
35	$[(1+\alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$3/2 \times (1+\alpha)^{4/3}[(1+\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	三维扩散
36	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$6 \times (1-\alpha)^{2/3}[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	三维扩散

1.4 动力学检验方法

对式(1)变形后进行积分,得下式

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_{\mu_\alpha}^\infty \frac{\exp(-\mu)}{\mu^2} d\mu \quad (7)$$

式中, T_α 为 α 对应的温度, $\mu = E/(RT)$, $\mu_\alpha = E/(RT_\alpha)$ 。

如果对式(7)进行对数化处理,有

$$\ln G(\alpha) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) + \ln p(\mu) - \ln \beta \quad (8)$$

式中, $p(\mu)$ 为 $\int_{\mu_\alpha}^\infty \frac{\exp(-\mu)}{\mu^2} d\mu$ 。

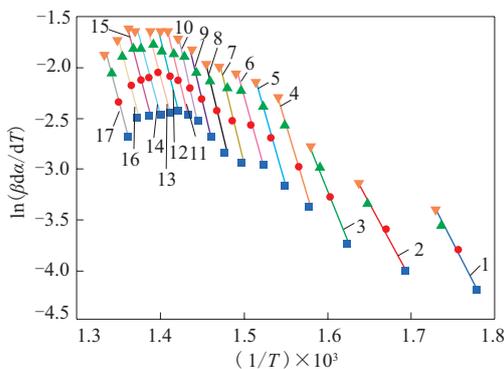
将多个 β 下相同 T 的 α 代入式(8)中, 则 $[\ln(AE/R) + \ln p(\mu)]$ 为常数^[21-22]。如果所研究的热解反应能够用特定的 $G(\alpha)$ 来描述, 那么在多个 β 下相同 T 的 $\ln G(\alpha) - \ln \beta$ 的曲线斜率应等于 -1 , 相应的相关因子等于 1。因此, 使用此方法获得的动力学模型是准确的。

2 结果与讨论

2.1 反应过程分析

用Friedman法判断热解反应类型是否发生变化。图1为测试样品在氮气氛围下当 α 相同时, $\ln(\beta d\alpha/dT) - 1/T$ 的 17 条拟合曲线, 其中 $\alpha = 0.1 \sim 0.9$, T 和 β 的单位分别为 K 和 $K \cdot \text{min}^{-1}$ 。

由式(3)可知图1中拟合曲线的斜率为反应各阶段的 E 。如果 E 随 α 的变化而改变, 并且该变化具有一定规律性, 则可以作为动力学模型发生变化的判断依据。



α : 1—0.10; 2—0.15; 3—0.20; 4—0.25; 5—0.30; 6—0.35; 7—0.40; 8—0.45; 9—0.50; 10—0.55; 11—0.60; 12—0.65; 13—0.70; 14—0.75; 15—0.80; 16—0.85; 17—0.90。
 β : ■—10; ●—15; ▲—20; ▼—25。

图1 α 相同 β 不同时 $\ln(\beta d\alpha/dT) - 1/T$ 拟合曲线

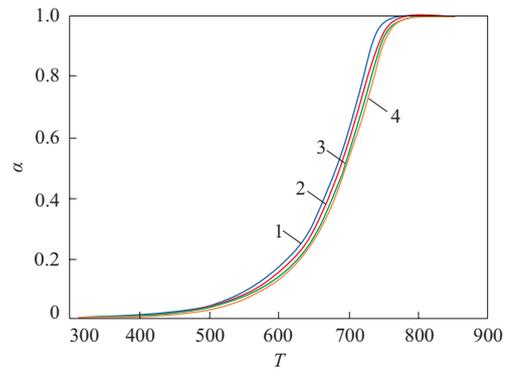
从图1可以看出, 热解过程存在两个不同的反应区间, 即 $\alpha = 0.1 \sim 0.25$ 和 $\alpha = 0.25 \sim 0.9$, 分别定义为子反应 I 和 II。在子反应 I 和 II 中, 拟合曲线的斜率均相对稳定, 均可认为热解过程遵循统一的动力学模型, 但两个反应区间发生了明显改变, 这意味着在热解过程中发生了反应类型的变化, 并且整个反应过程可能无法通过使用单个固定的动力学模型来完整描述。

结果表明, 表1中不存在可描述整个热解过程的正确、单一的动力学模型。该结论与文献[6-7]中提到的结论相一致, 即胎面胶的热解过程无法用一种动力学模型清晰、准确地表征。

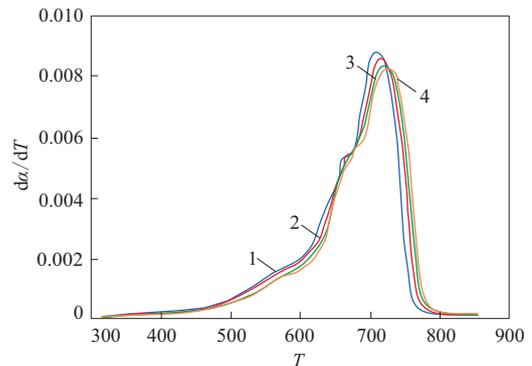
2.2 动力学分析

图2(a)和(b)分别为测试样品在氮气氛围下 β 为 10, 15, 20 和 25 $K \cdot \text{min}^{-1}$ 时 α 和 $d\alpha/dT$ 与 T 的关系曲线, T 和 β 的单位分别为 K 和 $K \cdot \text{min}^{-1}$ 。

子反应 I 和 II 相应的 α 和 $d\alpha/dT$ 与 T 的关系曲线如图3所示, T 的单位为 K。



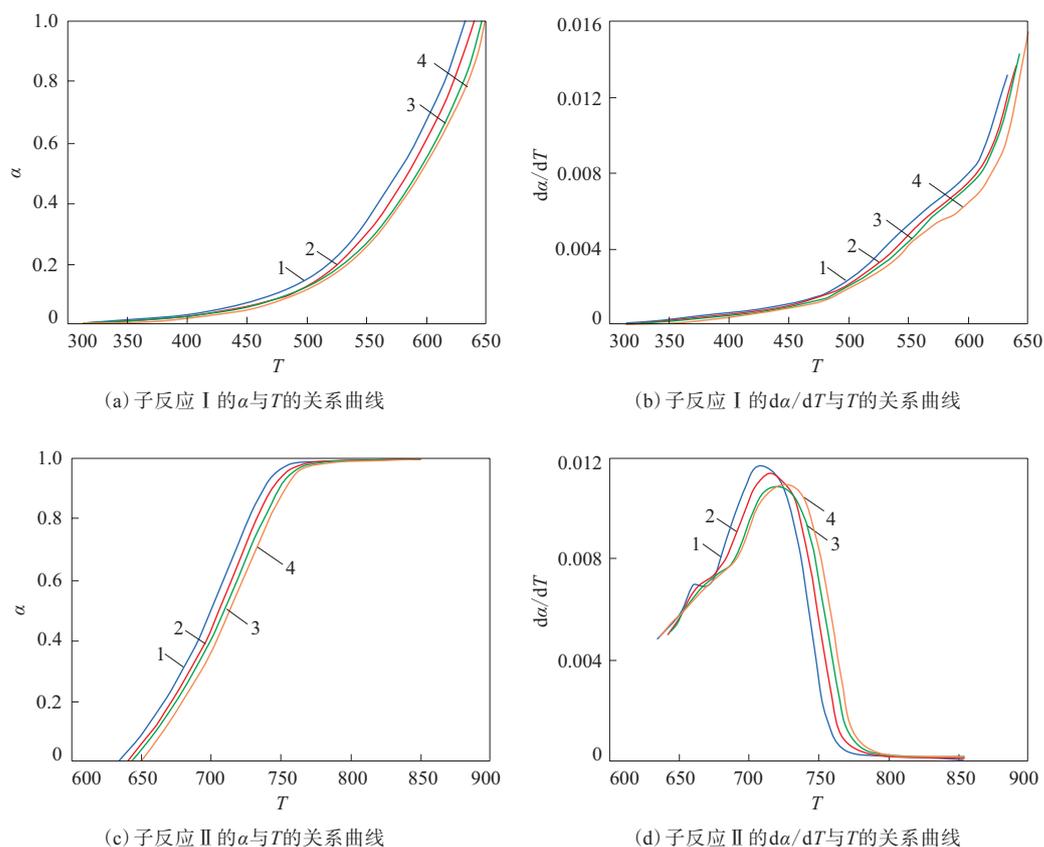
(a) α 与 T 的关系曲线



(b) $d\alpha/dT$ 与 T 的关系曲线

β : 1—10; 2—15; 3—20; 4—25。

图2 β 不同时 α 和 $d\alpha/dT$ 与 T 的关系曲线



注同图2。

图3 β 不同时子反应 I 和 II 的 α 和 $d\alpha/dT$ 与 T 的关系曲线

尽管测试样品的粒径已经非常小,但依然能够从图3看出热解过程存在温度滞后现象,即随着升温速度的提高,热解反应向高温区域移动。这是因为胎面胶为不良导热体,其内部的热传导率无法与程序温度的增长速率表现一致。

用 Starink 法计算白炭黑胎面胶整个热解过程中不同 α 的 E , 结果如图4所示, E 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

从图4可以看出: E 随 α 的变化而变化很大,特别是在 α 为 0.1~0.4 的范围内; 平均 E 为 $237.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。值得注意的是, E 作为表征热解反应所需最小能量的物理量,在热动力学分析过程中具有重要意义。 E 随 α 的增大发生巨大变化意味着多个反应的发生^[23]。

由于不是所有的胎面胶配合剂都参与热解反应,且除补强剂(炭黑和白炭黑)外的配合剂含量相对较低,所以这些配合剂对整个热解反应

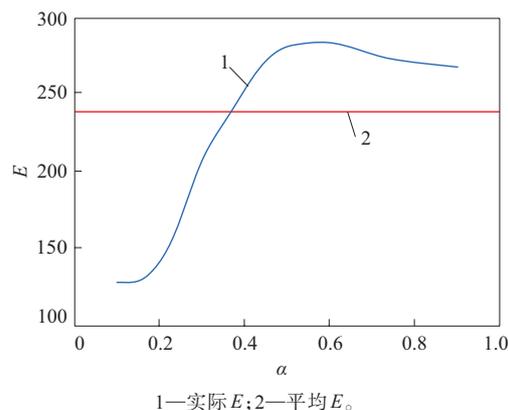
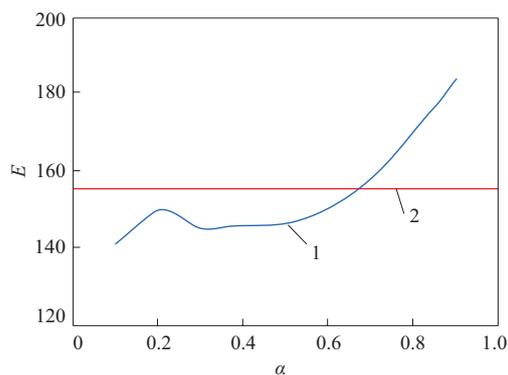


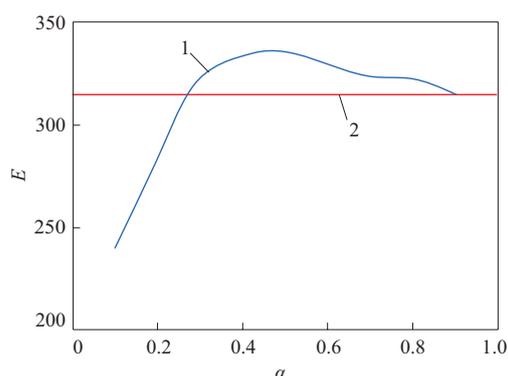
图4 胎面胶热解中 E 和 α 的关系曲线

的特征只产生有限的影响。也就是说,低含量的配合剂不足以改变热解动力学模型变化的判断依据。因此,白炭黑胎面胶理想的动力学分析尽量用统一的反应模型机理来概括反应类型。基于图3用同样的方法分别计算子反应 I 和 II 的 E , 结果如图5所示, E 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

从如图5可以看出,子反应 I 和 II 的平均 E 分



(a) 子反应 I



(b) 子反应 II

注同图4。

图5 子反应 E 和 α 的关系

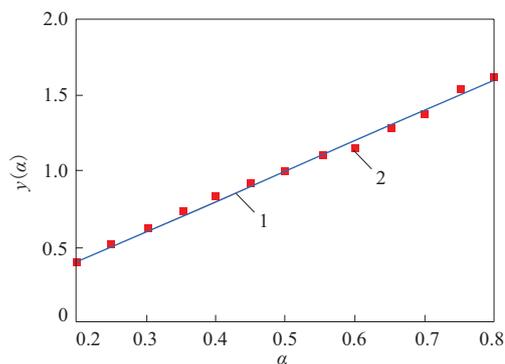
别为 155.26 和 $315.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而整个反应的平均 E 为 $235.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该值与图4所示基于整个反应计算的平均 E ($237.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 几乎相等。因此, 从 E 的角度, 基于子反应 I 和 II 的动力学分析方法可行的。

2.3 反应模型机理分析

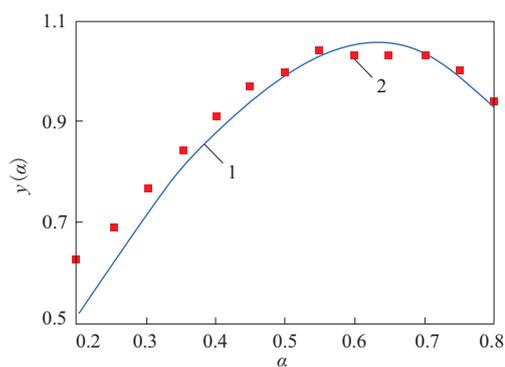
表1所列的标准动力学反应模型机理无法描述白炭黑胎面胶热解, 然而, 通过基于子反应 I 和 II 的动力学分析发现, 表1中的反应模型机理可用于表征子反应 I 和 II。

根据Malek法, 通过对比基于试验数据与标准机理函数的子反应的 $y(\alpha)$, 确定用于描述该反应的最概然机理函数, 对比结果如图6所示。

具有图6(a) 中线性关系的 $G(\alpha)$ 和测试结果如表2所示。根据前述模型分析, α 相同 β 不同时, $\ln G(\alpha)$ 对 $\ln \beta$ 拟合曲线的斜率应为 -1 , 相应的相关因子为 1 。但是, 表2中所列测试结果显示, 所列幂律模型的 $G(\alpha)$ 均不满足该要求。然而,



(a) 子反应 I



(b) 子反应 II

1—基于标准机理函数的 $y(\alpha)$; 2(■)—基于试验数据的 $y(\alpha)$ 。图6 基于试验数据与标准机理函数的子反应的 $y(\alpha)$ 对比表2 具有图6(a) 中线性关系的 $G(\alpha)$ 和测试结果

函数序号	Malek法求解结果			测试结果	
	$G(\alpha)$	相关因子	反应机制	斜率	相关因子
10	$\alpha^{3/2}$	0.99	成核	-0.36	0.98
11	$\alpha^{1/2}$	0.99	成核	-0.12	0.98
12	$\alpha^{1/3}$	0.99	成核	-0.08	0.98
13	$\alpha^{1/4}$	0.99	成核	-0.06	0.98
27	α^2	0.99	一维扩散	-0.48	0.98

这样的结果并不意味着通过Malek法获得的反应机理是不正确的。相反, 该方法表明子反应 I 能够用幂律模型来描述, 只是 $\ln G(\alpha)$ 对 $\ln \beta$ 拟合曲线的斜率不等于 -1 意味着需要通过模型校正来调整反应机理函数的系数。

具有图6(b) 中线性关系的 $G(\alpha)$ 和测试结果如表3所示。结果显示, 子反应 II 能够用J-A-M模型进行表征, 但需要对反应机理函数的参数进行调节。

2.4 机理函数修正

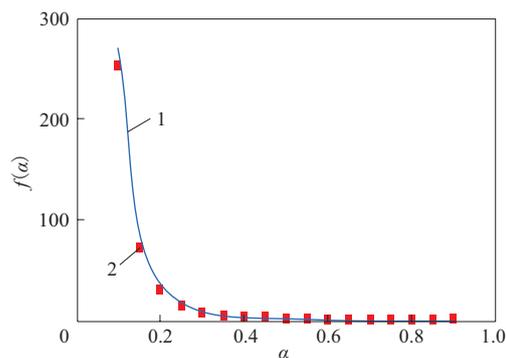
由于表1中列出的36个标准动力学模型无法

表3 具有图6(b)中线性关系的 $G(\alpha)$ 和测试结果

函数序号	Malek法求解结果		测试结果	
	$G(\alpha)$	相关因子	斜率	相关因子
15	$-\ln(1-\alpha)$	0.98	-0.45	0.99
16	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	0.98	-0.30	0.99
17	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0.98	-0.22	0.99
18	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	0.98	-0.14	0.99
19	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	0.98	-0.11	0.99
20	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	0.98	-0.90	0.99
21	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	0.98	-1.34	0.99
22	$[-\ln(1-\alpha)]^4$	0.98	-1.79	0.99

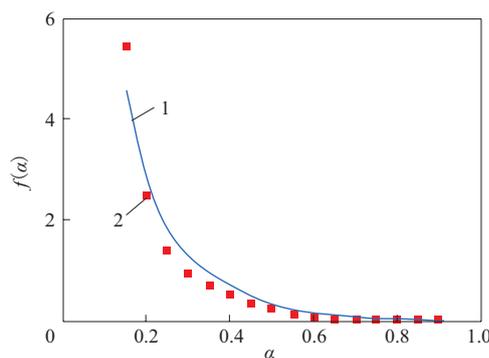
注:反应机制均为随机成核及其随后的生长。

准确描述子反应 I 和 II,需要对动力学机理函数的参数进行修正^[7,24]。根据式(1),可以使用已知的 E 和 A 来重新整理 $d\alpha/dT$ 曲线,以便获得用于模型校正的理论 $f(\alpha)$ 曲线。已知子反应 I 和 II 的动力



(a) 子反应 I

1—基于幂律模型的 $f(\alpha)$; 2(■)—基于试验数据的 $f(\alpha)$ 。



(b) 子反应 II

图7 基于子反应修正幂律模型与试验数据的 $f(\alpha)$ 对比

子反应 I 和 II 修正后的机理函数以及测试结果如表5所示。结果显示,修正的机理函数能够清晰地描述白炭黑胎面胶各反应阶段。根据幂律模型,子反应 I 的反应过程可以用成核机制描述,但是其较高的指数形式使该过程的反应机制转变为三维扩散机制。

表5 修正的机理函数

模型	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$
幂律 ¹⁾	$\alpha^{4.0437}$	$0.2473\alpha^{(-3.0437)}$
J-A-M ²⁾	$[-\ln(1-\alpha)]^{2.4143}$	$0.4142(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1.4143}$

注:1)模型的 n 为0.2473,相关因子为0.99,测试曲线的斜率为-0.98,相关因子为0.98;2)模型的 n 为0.4142,相关因子为0.99,测试曲线的斜率为-1.08,相关因子为0.99。

研究类似的废旧高分子材料的热解动力学模

学机理函数可分别由幂律模型和J-A-M模型进行表征,如表4所示,因此通过子反应 I 和 II 所对应的动力学模型对理论 $f(\alpha)$ 曲线拟合可达到机理函数参数修正的目的。根据式(6),需要从表2和3中选择相对可靠的 $G(\alpha)$ 先获得一组 A ,然后用修正的动力学机理函数获得 A 的校正值,拟合过程如图7所示。

表4 幂律模型和J-A-M模型

模型	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$
幂律 ¹⁾	$\alpha^{1/n}$	$n\alpha^{(n-1)/n}$
J-A-M ²⁾	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(1-1/n)}$

注:1)反应机制为成核机制;2)反应机制为随机成核及其随后的生长。

型和反应机理有助于其热解工艺中的热管理。此外,合理控制工艺参数可以提高废旧高分子材料的热解效率。将本研究与文献的胎面胶热解动力学参数进行比较,如表6所示。

表6 本研究与文献的胎面胶热解动力学参数比较

项目	T/K	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}
子反应 I ¹⁾	300~635	155.26	1.288×10^{12}
子反应 II ¹⁾	635~780	315.40	3.099×10^{24}
胎面胶 ²⁾	300~780	237.05	3.099×10^{24}
轮胎 ²⁾	300~773	33~283	$7.56 \times 10^2 \sim 1.39 \times 10^{19}$

注:1)本研究;2)源于文献[3,25]。

3 结论

(1)当具有复杂成分的白炭黑胎面胶进行热

解反应时,单一的动力学方法通常无法获得准确的动力学模型机理,合理有效地利用多动力学方法并进行模型检测和修正,可以从不同角度进行热动力学分析。

(2)从 E 的角度,基于子反应 I 和 II 对白炭黑胎面胶进行热解动力学分析是合理的。并且子反应 I 的机理函数 $f(\alpha) = 0.2473(\alpha)^{-3.0437}$, E 为 $155.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 为 $1.288 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$;子反应 II 的机理函数 $f(\alpha) = 0.4142(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-1.4143}$, E 为 $315.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 为 $3.099 \times 10^{24} \text{ min}^{-1}$ 。

(3)子反应 I 和 II 的热解反应机制分别为三维扩散机制和随机成核及其随后的生长机制。

参考文献:

- [1] Chen T, Wu J, Zhang Z, et al. Key Thermal Events during Pyrolysis and CO_2 -Gasification of Selected Combustible Solid Wastes in a Thermogravimetric Analyser[J]. Fuel, 2014, 137: 77–84.
- [2] Dębek C, Walendziewski J. Hydrorefining of Oil from Pyrolysis of Whole Tyres for Passenger Cars and Vans[J]. Fuel, 2015, 159: 659–665.
- [3] Oyedun A, Lam K L, Fittkau M, et al. Optimisation of Particle Size in Waste Tyre Pyrolysis[J]. Fuel, 2012, 95: 417–424.
- [4] Jiang L, Xiao H H, He J J, et al. Application of Genetic Algorithm to Pyrolysis of Typical Polymers[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138: 48–55.
- [5] Ding K, Zhong Z, Zhang B, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Catalytic Pyrolysis of Waste Tire to Produce Valuable Aromatic Hydrocarbons: An Analytical Py-GC/MS Study[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 55–63.
- [6] Koga N, Tanaka H. Accommodation of the Actual Solid-State Process in the Kinetic Model Function: I. Significance of the Non-integral Kinetic Exponents[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1994, 41 (2–3): 455–469.
- [7] Koga N, Malek J. Accommodation of the Actual Solid-state Process in the Kinetic Model Function. Part 2. Applicability of the Empirical Kinetic Model Function to Diffusion-controlled Reactions[J]. Thermochemica Acta, 1996, 282: 69–80.
- [8] Ding Y, Ezekoye O A, Lu S, et al. Thermal Degradation of Beech Wood with Thermogravimetry/Fourier Transform Infrared Analysis[J]. Energy Conversion and Management, 2016, 120: 370–377.
- [9] Brown M E, Maciejewski M, Vyazovkin S, et al. Computational Aspects of Kinetic Analysis Part A: The ICTAC Kinetics Project—data, Methods and Results[J]. Thermochemica Acta, 2000, 355: 125–143.
- [10] Maciejewski M. Computational Aspects of Kinetic Analysis[J]. Thermochemica Acta, 2000, 355: 145–154.
- [11] Grieco E, Bernardi M, Baldi G. Styrene-Butadiene Rubber Pyrolysis: Products, Kinetics, Modelling[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82: 304–311.
- [12] Wei X, Zhong H, Yang Q, et al. Studying the Mechanisms of Natural Rubber Pyrolysis Gas Generation Using RMD Simulations and TG-FTIR Experiments[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 189 (3): 143–152.
- [13] Cao X, Li L, Shitao Y, et al. Catalytic Conversion of Waste Cooking Oils for the Production of Liquid Hydrocarbon Biofuels Using In-situ Coating Metal Oxide on SBA-15 as Heterogeneous Catalyst[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 138: 137–144.
- [14] Kordoghli S, Khiari B, Paraschiv M, et al. Production of Hydrogen and Hydrogen-rich Syngas during Thermal Catalytic Supported Cracking of Waste Tyres in a Bench-scale Fixed Bed Reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44: 11289–11302.
- [15] Bridgewater A V. Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 91 (2): 87–102.
- [16] Demirbas A. Determination of Calorific Values of Bio-chars and Pyro-oils from Pyrolysis of Beech Trunkbarks[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72 (2): 215–219.
- [17] Friedman H L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry[J]. Application to a Phenolic Plastic, 1964, 6 (1): 183–195.
- [18] Starink M J. A New Method for the Derivation of Activation Energies from Experiments Performed at Constant Heating Rate[J]. Thermochemica Acta, 1996, 288: 97–104.
- [19] Malek J. The Applicability of Johnson-Mehl-Avrami Model in the Thermal Analysis of the Crystallization Kinetics of Glasses[J]. Thermochemica Acta, 1995, 267: 61–73.
- [20] Jiang H, Wang J, Wu S, et al. Pyrolysis Kinetics of Phenol-Formaldehyde Resin by Non-isothermal Thermogravimetry[J]. Carbon, 2010, 48 (2): 352–358.
- [21] Liqing L, Donghua C. Application of Iso-temperature Method of Multiple Rate to Kinetic Analysis[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 78 (1): 283–293.
- [22] Vlaev L, Nedelchev N, Gyurova K, et al. A Comparative Study of Non-isothermal Kinetics of Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 81: 253–262.
- [23] Ding Y, Ezekoye O A, Zhang J, et al. The Effect of Chemical Reaction Kinetic Parameters on the Bench-scale Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass[J]. Fuel, 2018, 232: 147–153.
- [24] Chang G, Miao P, Yan X, et al. Phenol Preparation from Catalytic Pyrolysis of Palm Kernel Shell at Low Temperatures[J]. Bioresource Technology, 2018, 253: 214–219.
- [25] Cherbański R, Wróblewski K, Molga E. Pyrolysis of Waste Tyres—The Effect of Reaction Kinetics on the Results of Thermogravimetric Analysis[J]. Chemical and Process Engineering, 2017, 38 (3): 363–377.

Study on Pyrolysis Kinetics of Silica Tread Compound

ZHAO Baishun, WANG Chuansheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: Under the condition of not involving the kinetic model assumptions, the kinetic analysis of the complex pyrolysis process of silica tread compound was completed by integrating multiple dynamics research methods. The reaction mechanism of pyrolysis kinetics was obtained and three factors (mechanism function, activation energy and pre-exponential factor) of pyrolysis kinetics were accurately acquired. The results showed that the pyrolysis process of silica tread compound could be divided into two stages, namely sub reaction I and sub reaction II. The mechanism function of sub reaction I was $f(\alpha) = 0.2473\alpha^{-3.0437}$, the activation energy was $155.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the pre-exponential factor was $1.288 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$. The mechanism function of sub reaction II was $f(\alpha) = 0.4142(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1.4143}$, the activation energy was $315.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the pre-exponential factor was $3.099 \times 10^{24} \text{ min}^{-1}$.

Key words: silica; tread compound; pyrolysis; kinetics; thermogravimetric analysis; mechanism function; activation energy; pre-exponential factor

疫情拉动橡胶手套市场投资 新冠肺炎疫情使世界各地对医用橡胶手套需求不断增加,也吸引了来自不同行业的投资者进军该市场。日前, JF Apex 证券分析师称,由于投资者的资金流入,预计橡胶手套的年产能将增加200亿只,但2021年上半年的需求将会下降,缺乏市场竞争力的新公司将很难盈利。

新冠肺炎疫情暴发后,马来西亚房地产开发、信息技术、棕榈油生产等不同行业的企业相继进入橡胶手套生产领域。过去两个月,宣布新进入该领域的马来西亚国内上市企业的投资额总计达9亿林吉特,约新增70条橡胶手套生产线。

JF Apex 证券分析师指出,随着疫苗研制和疫情趋向尾声,市场对橡胶手套的需求有可能在2021年上半年出现下降。新进入该领域的初始投资成本很高,其生产效率也难以与大企业相比,因此难以获得所期待的利润。马六甲证券分析师指出,建立橡胶手套生产工厂至少需要半年多,因此获利需要时间。其他专业分析师也认为,缺乏专业生产经验和销售网络的新公司难以形成与大企业抗衡的竞争力。

马来西亚橡胶手套制造商协会表示,到2020

年年底,马来西亚国内的橡胶手套产量将增长至2200亿只,同比增长20%,几乎全部用于出口。

(摘自《中国化工报》,2020-09-14)

一种无铈耐磨PVG阻燃输送带覆盖胶及其制备方法 由河北九洲橡胶科技股份有限公司申请的专利(公布号 CN 111732769A,公布日期 2020-10-02)“一种无铈耐磨PVG阻燃输送带覆盖胶及其制备方法”,公开了一种无铈耐磨PVG阻燃输送带覆盖胶及其制备方法。该覆盖胶配方为:丁腈橡胶 40~50,氯化聚乙烯 20~30,高乙烯基聚丁二烯橡胶 20~30,中超耐磨炭黑 3~5,纳米氢氧化铝 10~20,三芳基磷酸酯 10~15,氧化锌 4~6,溴化环氧树脂 5~10,季戊四醇 3~10,膨胀性阻燃剂 10~20,双-(3-三乙氧基硅烷丙基)四硫化物偶联剂 2~3,十溴二苯醚 10~15,防老剂 MB 1~3,硫黄 2~3,促进剂J-75 1~2。使用本发明制成的覆盖胶不含氧化铈,对人体无害;阻燃效果好;粘合性能和动态疲劳性能良好,不脱层;耐候性能和耐寒性能优异,适应温度范围宽;耐磨性能优异。

(本刊编辑部 马 晓)