

熱裂解法處理廢電纜線之研究

黃靜儀、吳照雄

E-mail: 9121642@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究以電纜線為實驗樣品，電纜線最外層由聚氯乙烯被覆，內層為交鏈聚乙烯，做為絕緣之用途，並含有銅線及少量填充物所組成。本實驗採用兩種不同的載氣(氮氣及空氣)，三種不同的加熱速率(2、5、10 K/min)，以等加熱速率方式進行熱裂解(pyrolysis)實驗。在反應動力學方面，本研究採用熱重量分析法，分別在氮氣及空氣下，以加熱速率2、5、10 K/min，進行電纜線之熱裂解。在氮氣中含銅電纜線之熱裂解為兩階段反應，兩階段的質量消失比約為0.5:0.5，兩階段的反應活化能、反應級數、頻率因子分別為 $E_1 = 24.4 \text{ kcal/mol}$ 、 $n_1 = 1.3$ 、 $A_1 = 2.9 \times 10^8 \text{ 1/min}$ 、 $E_2 = 44.7 \text{ kcal/mol}$ 、 $n_2 = 1.1$ 、 $A_2 = 2.1 \times 10^{12} \text{ 1/min}$ 。在空氣中含銅電纜線之熱裂解為兩階段反應，兩階段的質量消失比約為0.58:0.42，兩階段的反應活化能、反應級數、頻率因子分別為 $E_1 = 27.1 \text{ kcal/mol}$ 、 $n_1 = 2.0$ 、 $A_1 = 3.8 \times 10^9 \text{ 1/min}$ 、 $E_2 = 62.9 \text{ kcal/mol}$ 、 $n_2 = 3.9$ 、 $A_2 = 2.6 \times 10^{19} \text{ 1/min}$ 。在產物分析方面，分別在氮氣及空氣下，以加熱速率5 K/min，進行含銅電纜線之熱裂解，並將熱裂解反應期間之產物收集並分析。含銅電纜線熱裂解主要的氣體產物包含CO、CO₂、H₂O、HCl、HCs等，在有機化合物方面以低碳數的烷類及烯類所佔的比例最高。固體產物主要為焦炭及銅線，比例約佔45%。

關鍵詞：熱裂解

目錄

封面內頁	簽名頁	博碩士論文授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	v	誌謝	vi	目錄	vii	圖目錄	xi	表目錄	xv	符號說明	xvii	第一章 緒論	1	1.1 前言	1	1.2 研究目的	2	1.3 研究內容與方法	3	第二章 文獻回顧	9	2.1 熱裂解法之介紹	9	2.2 電纜線之組成及特性	10	2.3 電纜線熱裂解相關之研究	11	2.4 塑膠熱裂解反應機制	21	2.4.1 塑膠熱裂解反應機制	21	2.4.2 電纜線熱裂解反應模式	23	2.5 反應動力學推導	24	第三章 實驗設備與分析方法	30	3.1 實驗設備	30	3.2 樣品	33	3.3 實驗步驟	33	3.3.1 動力學分析	33	3.3.2 熱裂解產物分析	34	3.4 樣品分析方法與分析設備	35	3.4.1 樣品質量百分比組成分析	35	3.4.2 元素分析	36	3.4.3 三成份分析	37	3.4.4 熱值分析	40	3.4.5 反應熱量測	41	3.4.6 固體殘餘物分析	41	3.4.7 金屬純度分析	42	3.5 實驗操作條件	42	3.6 採樣方法	44	3.6.1 氣體產物採樣方法	44	3.6.2 總氣體產物採樣	44	3.6.3 瞬間氣體產物採樣	45	3.7 分析方法與設備	45	3.7.1 離子層析儀(IC)	46	3.7.2 氣相層析儀-火焰離子偵測器(GC-FID)	47	3.7.3 氣相層析儀-熱傳導偵測器(GC-TCD)	49	3.7.4 濕度測定	50	3.8 藥品及標準品	51	3.9 檢量線之製作	51	第四章 實驗結果	57	4.1 樣品成份分析結果	57	4.1.1 質量百分比組成分析結果	57	4.1.2 元素分析結果	57	4.1.3 三成份分析結果	58	4.1.4 熱值分析結果	58	4.1.5 反應熱量測結果	58	4.2 電纜線在氮氣中反應動力學模式之建立	59	4.2.1 交鏈聚乙烯(XLPE)在氮氣中熱裂解之反應動力學	60	4.2.2 聚氯乙烯(PVC)在氮氣中熱裂解之反應動力學	60	4.2.3 含銅電纜線在氮氣中熱裂解之反應動力學	60	4.2.4 不含銅電纜線在氮氣中熱裂解之反應動力學	62	4.3 電纜線在空氣中反應動力學模式之建立	62	4.3.1 交鏈聚乙烯(XLPE)在空氣中熱裂解之反應動力學	63	4.3.2 聚氯乙烯(PVC)在空氣中熱裂解之反應動力學	63	4.3.3 含銅電纜線在空氣中熱裂解之反應動力學	63	4.3.4 不含銅電纜線在空氣中熱裂解之反應動力學	65	4.4 XLPE、PVC、含銅與不含銅電纜線在氮氣及空氣中熱裂解反應動力學模式之比較	66	4.5 電纜線熱裂解產物分析結果	68	4.5.1 氣體產物分析結果	68	4.5.2 固體殘餘物分析結果	69	4.6 金屬純度分析結果	70	第五章 結論與建議	119	5.1 結論	119	5.2 建議	120	參考文獻	122	附錄A 熱裂解實驗系統測試	128	A.1 天平穩定度試驗	128	A.2 溫度梯度量測	128	A.3 加熱速率評估	128	附錄B 水氣含量計算方法	130
------	-----	----------	-----	------	----	------	---	----	----	----	-----	-----	----	-----	----	------	------	--------	---	--------	---	----------	---	-------------	---	----------	---	-------------	---	---------------	----	-----------------	----	---------------	----	-----------------	----	------------------	----	-------------	----	---------------	----	----------	----	--------	----	----------	----	-------------	----	---------------	----	-----------------	----	-------------------	----	------------	----	-------------	----	------------	----	-------------	----	---------------	----	--------------	----	------------	----	----------	----	----------------	----	---------------	----	----------------	----	-------------	----	-----------------	----	-----------------------------	----	----------------------------	----	------------	----	------------	----	------------	----	----------	----	--------------	----	-------------------	----	--------------	----	---------------	----	--------------	----	---------------	----	-----------------------	----	--------------------------------	----	------------------------------	----	--------------------------	----	---------------------------	----	-----------------------	----	--------------------------------	----	------------------------------	----	--------------------------	----	---------------------------	----	--	----	------------------	----	----------------	----	-----------------	----	--------------	----	-----------	-----	--------	-----	--------	-----	------	-----	---------------	-----	-------------	-----	------------	-----	------------	-----	--------------	-----

參考文獻

1. <http://www.epa.gov.tw/H/waste/namelist/main.htm>.
2. <http://www.moea.gov.tw/~meco/stat/five/c2.xls>.
3. <http://www.niea.gov.tw/niea/REFUSE.htm>.
4. Anthony G. M., " Kinetic and Chemical Studies of Polymer Cross-Linking Using Thermal Gravimetry and Hyphenated Methods. Degradation of Polyvinylchloride, " *Polymer Degradation and Stability*, 64, 353~357 (1999).
5. ASHRAE Handbook Fundamentals (AHF), I-P ed. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc, Atlanta, GA (1985).
6. Bockhorn H., Hornung A., Hornung U., and Schawaller D., " Kinetic Study on the Thermal Degradation of Polypropylene and Polyethylene, " *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48, 93~109 (1999).
7. Chala A., Darmstadt H., and Roy C., " Vacuum Pyrolysis of Electric Cable Wastes, " *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 39, 79~96 (1997).
8. Cho Y. S., Shim M. J., and Kim S. W., " Thermal Degradation Kinetics of PE by the Kissinger Equation, " *Materials Chemistry and Physics*, 52, 94~97 (1998).
9. Day M., Cooney J. D., and MacKinnon M., " Degradation of Contaminated Plastics: A Kinetic Study, " *Polymer Degradation and Stability*, 48, 341~349 (1995).
10. Faravelli T., Bozzano G.,

Scassa C., Perego M., Fabini S., Ranzi E., and Dente M., " Gas Product Distribution from Polyethylene Pyrolysis," *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis*, 52, 87~103 (1999). 11.Grassie N., " Thermal Degradation," in " Encyclopedia of Polymer Science and Technology," ed. H. F. Mark et al., 14, 651 (1971). 12.Kaminsky W., Schlesselmann B., and Simon C. M., " Thermal Degradation of Mixed Plastic Waste to Aromatics and Gas," *Polymer Degradation and Stability*, 53, 189~197 (1996). 13.Kaminsky W., and Kim J. S., " Pyrolysis of Mixed Plastics into Aromatics," *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis*, 51, 127~134 (1999). 14.Kiran N., Ekinci E., and Snape C. E., " Recycling of Plastic Wastes via Pyrolysis," *Resources Conservation and Recycling*, 29, 273~283 (2000). 15.Mastral F. J., Esperanza E., Garcia P., and Juste M., " Pyrolysis of High-Density Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor. Influence of the Temperature and Residence Time," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 1~15 (2002). 16.McNeill I. C., " Thermal Degradation" in " Comprehensive Polymer Science," ed. G. C. Eastmond et al., Pergamon Press, Oxford, 6, 451~500 (1989). 17.Miranda R., Yang J., Roy C., and Vasile C., " Vacuum Pyrolysis of PVC, . Kinetics Study," *Polymer Degradation and Stability*, 64, 127~144 (1999a). 18.Miranda R., Pakdel H., Roy C., Darmstadt H., and Vasile C., " Vacuum Pyrolysis of PVC, . Product Analysis," *Polymer Degradation and Stability*, 66, 107~125 (1999b). 19.Miranda R., Pakdel H., Roy C., and Vasile C., " Vacuum Pyrolysis of Commingled Plastics Containing PVC, . Product Analysis," *Polymer Degradation and Stability*, 73, 47~67 (2001a). 20.Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I., and Cabrita I., " Pyrolysis of Plastic Wastes. 1. Effect of Plastic Waste Composition on Product Yield," *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis*, 51, 39~55 (1999). 21.Sakata Y., Uddin M. A., Koizumi K., and Murata K., " Thermal Degradation of Polyethylene Mixed with Poly (vinyl chloride) and Poly (ethylene terephthalate)," *Polymer Degradation and Stability*, 53, 111~117 (1996). 22.Salhi N., Bennouna C., Bitar H., Sergent M., and Phan Tan Luu R., " An Experimental Design to Optimize Pyrolysis Conditions of Timahdit (Morocco) Oil Shale," *Fuels*, 75(5), 633~640 (1996). 23.Williams E. A., and Williams P. T., " Analysis of Products Derived from the Fast Pyrolysis of Plastic Waste," *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis*, 40-41, 347~363 (1997). 24.Williams P. T., and Williams E. A., " Fluidised Bed Pyrolysis of Low Density Polyethylene to Produce Petrochemical Feedstock," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 107~126 (1999). 25.Wu C. H., Chang C. Y., Lin J. P., and Liang Y., " Effects of Hydrogen Chloride on the Pyrolysis of Polyethylene: Pyrolysis Kinetics," *Journal of Hazardous Materials* 58, 195~205 (1998). 26.Wu C. H., and Liang Y., " Thermal Treatment of Polyethylene in System Containing Hydrogen Chloride," *Journal of Environmental Engineering*, 127, 1, 70~75 (2001). 27.王以憲, 章裕民, " 廢棄物處理 ", 大揚出版社, (1996)。 28.李王永泉, 施明倫, " 固體廢棄物管理 ", 臺北市, (1998)。 29.林健三, " 廢棄物處理 ", 文笙書局, (1995)。 30.林健三, " 廢棄物處理 ", 文笙書局, (1999)。 31.梁祐, " 氯化氫對高密度聚乙烯熱裂解之影響 ", 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文, (1996)。 32.蔡耀輝, " 塑膠在氮氣中熱裂解產物之研究:氣體產物 ", 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文, (1994)。 33.薛敬和, " 高分子化學 ", 高立圖書有限公司, (1992)。 34.孫逸民, 陳玉舜, 趙敏勳, 謝明學, 劉興鑑, " 儀器分析 ", 全威圖書有限公司, (1997)。