

聚氯乙烯(PVC)类医疗废物的热解特性研究

邓娜, 张于峰, 赵薇, 马洪亭, 魏莉莉

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:为研究含聚氯乙烯医疗废物的热解特性,选取输液管和尿样盒为对象,利用差热热重分析仪,在氮气气氛下进行热重实验,探讨了二者热失重行为和机制,分析了反应过程中热量变化及热解剩余物性状,建立了反应动力学模型.结果表明,输液管和尿样盒的降解过程以主要成分 PVC 的热解机制为主导,分别在约 200 ~ 390℃ 和约 390 ~ 550℃ 区间内,呈现两段主要的热解过程,最大热解速率分别出现在 315℃ 和 470℃ 左右;增塑剂可降低样品脱氯的温度并增加失重率,样品复杂的成分导致失重峰不规则且不平滑;热解过程为吸热反应,呈现 2 个明显的阶段,分别对应试样的两段热解,热延迟的存在导致 DTA 峰温稍滞后于对应的 DTG 峰温;建立的“整体两步四反应模型”能很好地描述输液管和尿样盒的热解行为.

关键词:医疗废物;聚氯乙烯;输液管;尿样盒;热解特性;模型

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0837-07

Pyrolysis Characteristics of Medical Waste Compositions Containing PVC(Polyvinyl Chloride)

DENG Na, ZHANG Yu-feng, ZHAO Wei, MA Hong-ting, WEI Li-li

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: To obtain pyrolysis characteristics of medical waste compositions containing PVC(polyvinyl chloride), thermogravimetric study of tube for transfusion(TFT) and sample collector for urine(SCFU) was carried out using the thermogravimetric analyser(TGA) with N₂. The heat change in pyrolysis process was analyzed and the properties of pyrolysis residues are reported. The mathematics model with two-step and four-reaction was established to simulate the pyrolysis process. The results show that: ① The pyrolysis mechanism of the two samples is in agreement with that of PVC. The decomposition process appears two stages in 200 ~ 390℃ and 390 ~ 550℃, which are clearly expressed with two prominent peaks with maximum rate of weight loss at about 315℃ and 470℃. ② Complex ingredients in samples result in irregular and uneven shape of DTG peaks, in which plasticizer lowers the antichlorination temperature and enhances the weight loss rate. ③ The model could satisfactorily describe the weight loss and differential process of TFT and SCFU.

Key words: medical waste; PVC; tube for transfusion; sample collector for urine; pyrolysis characteristics; model

聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)是世界上被广泛使用的树脂, Zevenhoven 等^[1]研究芬兰的生活垃圾发现, 90% 的氯含量都与 PVC 制品有关, 在医疗废物中, PVC 塑料制品也占到很高比重, 输液管、输液袋等许多医疗用品均以 PVC 为主要成分, 高氯含量为医疗废物的无害化处理带来了很大难度. 就目前流行的医疗废物处理方式焚烧法而言, 处理过程中可能的问题有: ①含氯物质生成的酸性气体 HCl 对设备内壁具有腐蚀作用, 增加了后续净化处理的难度; ②氯源的存在又带来生成剧毒化合物二噁英的潜在危险^[2~8]. 美国环保局(1991 ~ 1994)调查显示, 医院临床废弃物和城市生活垃圾焚烧过程中所生成的二噁英占已知二噁英各生成源生成量的 95%^[9]. 因此各国研究者日益关注有效的医疗废物处理处置技术^[2, 10~13]. 热解已被认为最有发展前景的热过程处理技术, 可将原料转换为更利于应用的高能质物质, 如可燃气体、燃料油、和固态焦炭等^[14~18]. 热解技术虽能在机理上抑制二噁英的形

成^[14], 但高氯含量仍为一个环境隐患.

因此, 研究 PVC 类医疗废物的热解特性、热解机制、行为和规律, 并建立适合的模型以确定热解过程的动力学参数显得尤为重要. 前人对纯物质 PVC 树脂进行了一些相关研究^[19~21], 但很少涉及热解反应过程的热量和剩余物性状等分析, 而这些对热解工艺的设计有着重要的指导意义. 由于医疗用品的特殊性, 废物除含有各种常规的增塑剂、稳定剂外, 还要经过特殊工艺进行改性处理, 因此与纯物质的热解特性又存在很大差别. 因此, 本研究选取主要成分为 PVC 的输液管(tube for transfusion, TFT)和尿样盒(sample collector for urine, SCFU)2 种医疗废物进行热天平实验; 深入分析其热解行为、反应过程中热量变化, 介绍剩余物性状, 并在此基础上提出动力学模

收稿日期: 2007-03-16; 修订日期: 2007-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378062); 天津市科委重大攻关项目(013109611); 天津大学南开大学研究项目(TD200111)

作者简介: 邓娜(1978 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为废弃物处理, E-mail: denglouna@tju.edu.cn

型, 以为医疗废物的热解处理工艺提供实验和理论依据.

1 材料与方法

1.1 原料

本实验主要研究输液管和尿样盒的热物性, 而不对其中的病毒病菌进行分析, 因此选用的未污染过的垃圾样品, 样品来自天津市总医院, 输液管厂家为上海米沙瓦医科工业有限公司, 尿样盒厂家为北京市斯科易得实验器材有限公司. 塑料类医疗用品一般由塑料的基体材料(树脂)和辅助材料(添加剂) 2 部分构成. 合成树脂是塑料的主要成分, 在输液管和尿样盒中, 主要成分为 PVC.

表 1 给出了样品的元素分析结果. 为便于讨论, 也对照给出了纯 PVC 的元素分析. 由表 1 看出, 输液管和尿样盒样品的 Cl 含量分别为 34.05% 和 47.39%, 低于其主要产品成分 PVC 的 Cl 含量 56.80%; 而 C、H 含量反而分别高于理论含量. 说明样品中除 PVC 外, 含有大量的其他物质, 其原因是: ①样品可能是 PVC 与其他碳氢高聚物的共聚物; ②侧基位置的 Cl 未完全取代, 造成 Cl 含量降低; ③最主要的原因是在制作过程中的添加剂导致. 根据文献[22], 在 PVC 塑料中加入增塑剂, 不但能提高树脂的流动性、降低塑化温度, 而且能使制品变软, 不含或含少量(低于 10%)增塑剂的为硬制品, 含 40% 以上增塑剂为软制品, 介于两者间的是半硬制品; 以样品中含 Cl 量为基准计算, 输液管的 PVC 含量为 59.95%, 尿样盒的 PVC 含量为 83.43%, 分别为软制品和半硬制品, 符合样品性状.

表 1 输液管、尿样盒、PVC 的元素分析

Table 1 Ultimate analysis of TFT、SCFU、PVC

样品	元素分析(质量分数)/%						
	C	H	O ¹⁾	N	S	Cl	H/C
PVC	38.40	4.80	0	0	0	56.80	1.5
输液管	50.87	7.06	7.56	NA	0.46	34.05	1.67
尿样盒	42.81	5.95	3.12	NA	0.73	47.39	1.67

1) O 含量由差减法得到, 杂质含量也包括在其中; NA: 未检测到此项元素

1.2 实验设备及方法

实验设备为 SHIMADZU 的 DTG-60H 差热热重分析仪. 试样在流量为 20 mL·min⁻¹ 的高纯 N₂ 气氛下进行实验; 坩埚为高温 Al₂O₃ 坩埚, 参比物为 Al₂O₃ 粉末; 升温速率 β 为 5、10、20、50 °C·min⁻¹, 每个实验做 2 次以上, 保证可再现性; 试样质量为 5 mg

± 0.1 mg, 破碎到粒度为 0.5 mm 左右, 以保证反应过程中试样的温度均匀, 这个数量级的尺寸使得传热和传质等物理效应可以忽略不计, 从而造就一个近似为纯粹化学动力学控制的实验环境^[23].

2 结果与分析

2.1 输液管和尿样盒的热解特性研究

图 1 给出了输液管和尿样盒样品在升温速率为 20 °C/min 时的 TG 和 DTG 曲线, 表 2 则给出了 β 为 5、10、20、50 °C·min⁻¹ 时 2 种样品的热分析数据. 输液管和尿样盒的主要成分为 PVC, 热降解行为基本与 PVC 树脂^[19] 一致, 如图 1 所示, 分别在约 200 ~ 390 °C 和约 390 ~ 550 °C 区间内, 呈现两段主要的热解过程, 最大热解速率分别为 315 °C 和 470 °C 左右. 第 1 阶段属于小分子的脱除反应, 对应 HCl 的逸出和共轭烯烃结构的形成; 第 2 阶段对应烯烃链发生裂化, 形成高碳残余物的过程. 说明输液管和尿样盒的降解过程仍为其主要成分 PVC 的热解机制控制. 然而从图 1 和表 2 的热分析数据中仍可以看出, 输液管、尿样盒的受热分解过程各有特点, 与 PVC 树脂相比, 也不尽相同.

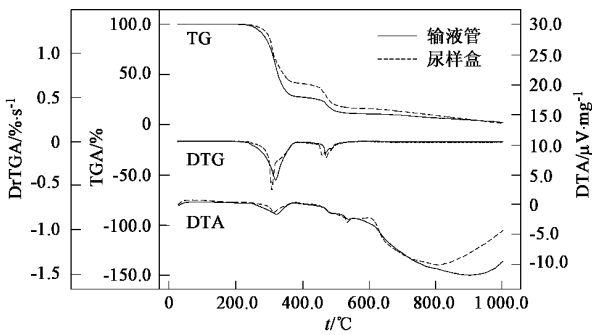


图 1 输液管和尿样盒的 TG/DTG/DTA 曲线(20 °C/min)

Fig.1 TG/DTG/DTA curves of TFT and SCFU(20 °C/min)

这些特点包括: ①输液管略早于尿样盒发生热解, 但后者热解第 1 段失重温度区域较为集中, 并且提前达到最大失重速率点; 后者第 2 段热解发生的也稍早, 但热解区域稍宽, 结束的稍晚一些; ②除输液管第 1 段的 DTG 峰外, 2 种样品的 DTG 峰均不规则且不平滑, 尿样盒的第 2 个 DTG 主峰前还存在 1 个很小的弱峰. 而 PVC 树脂的 2 阶段 PVC 峰均比较平滑^[19]; ③输液管的第 1 阶段和第 2 阶段的失重百分率约为 73% 和 15%, 高于尿样盒的相应失重百分率 58% 和 26% (此转化率为多升温速率下的平均值); 并且在开始热解后, 相同温度下前者的失重率

均高于后者, 在 800℃时的失重率分别为 93.24%和 90.98%;④将 2 种试样以 HCl 逸出为主要反应的第 1 阶段的失重率与元素分析结果对照, 发现两者均

分别高于元素分析得到的 35.0%与 48.7%的 HCl 含量, 输液管高出较多. 由表 2 可见, 其它升温速率时这些特性依然存在.

表 2 输液管和尿样盒的热分析数据¹⁾
Table 2 Thermal analysis data of TFT and SCFU

样品	β /℃·min ⁻¹	t_i /℃	t_{onset} /℃	t_p^{DTG} /℃	t_f /℃	$\alpha_{\Delta t}$ /%	$\left(\frac{da}{dt}\right)_p$ /%·s ⁻¹	α_{800} /%
输液管(第 1 阶段)	5	142.69	257.7	285.16	356.11	73.66	-0.13	98.56
	10	184.14	274.63	301.95	370.18	71.94	-0.24	95.01
	20	195.89	288.86	320.32	394.52	72.49	-0.44	93.24
	50	205.93	315.96	346.85	440.62	73.45	-0.99	91.85
输液管(第 2 阶段)	5	402.15	436.98	443.38	503.34	13.70	-0.04	
	10	406.04	450.12	456.35	517.54	14.87	-0.09	
	20	426.83	461.81	470.41	541.55	15.03	-0.13	
	50	440.62	478.42	492.90	620.22	15.67	-0.25	
输液管(第 2 阶段)	5	182.16	269.17	275.56	356.41	57.66	-0.24	94.45
	10	195.20	284.72	289.33	368.86	58.16	-0.38	92.55
	20	237.14	295.34	308.93	386.39	58.01	-0.55	90.98
	50	261.93	320.64	337.76	413.86	58.30	-0.98	87.32
尿样盒(第 2 阶段)	5	356.41	439.05	447.08	523.98	26.12	-0.05	
	10	368.86	439.78	459.48	550.51	25.73	-0.09	
	20	386.39	454.58	472.31	555.10	24.97	-0.19	
	50	413.86	464.07	498.18	625.89	27.73	-0.33	

1) t_i 为起始分解温度; t_{onset} 为外推起始温度; t_p^{DTG} 为 DTG 峰顶温度, 对应失重速率最大点; t_f 为终止分解温度; Δt 为反应区间, 为 t_i 与 t_f 的温度差; $\alpha_{\Delta t}$ 为反应区间内的样品失重率; $\left(\frac{da}{dt}\right)_p$ 为最大失重率, 即 DTG 峰值; α_{800} 为温度 $t = 800℃$ 时的样品失重率

产生以上特点本质上是因为输液管与尿样盒的物化组成决定的, 试样元素分析已经显示, PVC 不是试样的全部组分, 试样中均含有各种填充剂, 输液管中甚至含有 40% 以上的增塑剂. Zevenhoven 等^[1]发现增塑剂可降低 PVC 脱氯的温度, 有利于 PVC 高含量固体废物处理的过程. 因此高含量的增塑剂令输液管略早于增塑剂含量较低的尿样盒发生热解, 又因为增塑剂本身同时发生热解, 而且 DTG 峰可能稍迟于 HCl 脱除峰, 导致了显著提高输液管第 1 阶段的失重百分率的同时, 也加宽了反应区间, 使第 1 阶段的物料及中间产物分解的更加彻底. 对比之下, 尿样盒样品在第 1 阶段完成后的剩余物质量大于输液管的剩余物质量, 且在第 1 阶段热解时未因为增塑剂的催化而彻底完成热解, 很容易随着温度的升高而释放挥发物, 因此会先于输液管发生第 2 阶段失重. 至于试样 DTG 峰的不规则性则是由于其复杂的成分造成的.

在文献中, 也有关于 PVC 第 1 阶段的失重率高于 HCl 化学计算含量的实验及其它的解释: Marcilla 等^[19]发现, PVC 树脂在重量损失大约 65% 时第 1 阶段结束, 高于 PVC 中的 HCl 含量 57%; 在 Varna 等^[21]

的研究中也发现, 乳状 PVC 原料的第 1 段热解重量损失达到 75%, 2 位研究者认为此现象可能对应芳香族碳氢化合物类的同时形成, 主要指苯. 本研究认为此原因也对输液管和尿样盒的热解产生着影响. Kim^[24]对废 PVC 管的热重实验则得到了不同的结果, 提出第 1 段热解的失重率为 57%, 略低于对废 PVC 管的元素分析得到的 HCl 的化学计量含量 61.6%. Kim 分析是由于一些 HCl 或 Cl 原子被捕捉在残余的中间产物中造成的, 本质原因是因为废 PVC 管中复杂的添加剂成分阻碍了热解, 与 PVC 树脂降解行为不尽相同. 热解中间产物在 400℃ 以上继续开始分解成为气体、液体和固体副产物.

2.2 热解过程中反应热量的分析

如图 1 所示, 输液管和尿样盒的差热曲线 (DTA) 类似, 也分为 2 个明显的阶段, 分别对应与试样的两段热解反应, 并且均为吸热反应. 在 70℃ 左右, 两者 DTA 曲线具有一个微弱的下降趋势, 为 PVC 的玻璃化转变温度 t_g ; 玻璃化转变温度是高聚物从玻璃态转变为高弹态的温度, 从分子结构上讲, 是高聚物无定型部分的链段运动从冻结状态到解冻状态的一种松弛现象^[25]. 不像相转变那样有相变

热.玻璃化温度可以看作是一个温度范围,其数值常随测定方法和测定条件的改变而有差别.在曲线的高温区由于 DTA 基线漂移造成的曲线滑落和异常本研究不予涉及.

表 3 给出了输液管和尿样盒的 DTG/DTA 峰顶对应温度.由表 3 看出,第 1 阶段热解,两者的 DTA 峰温 t_p^{DTA} (322.76℃, 314.65℃)均稍滞后于对应的 DTG 峰值 t_p^{DTG} (320.32℃, 309.93℃),证明反应速率最大处基本为吸热量最大处,DTA 峰的些微滞后是由于热延迟引起.第 2 阶段热解,输液管出现了 489.95℃和 537.65℃ 2 个 DTA 吸热峰;尿样盒在 534.94℃出现 DTA 吸热峰,之前在大约 490℃左右也出现了吸热现象,由于峰值较小而与 534.94℃峰交汇成为其峰肩;作者认为 2 处吸热峰的出现为试样的第 2 阶段热解需要阶段性吸热而引起,而最大反应速率处(约 470℃)并非吸收热量最大热量处(约 535℃),第 2 阶段反应直至 550℃左右结束.

表 3 输液管和尿样盒的 DTG/DTA 峰顶对应温度(20℃/min)
Table 3 Peak temperature of DTG/DTA curves of TFT and SCFU(20℃/min)

样品	$t_p^{DTG}/^{\circ}\text{C}$	$t_p^{DTA}/^{\circ}\text{C}$
输液管	320.32-470.41	322.76-489.95-537.65
尿样盒	309.93-472.31	314.65-(峰肩~490)-534.94

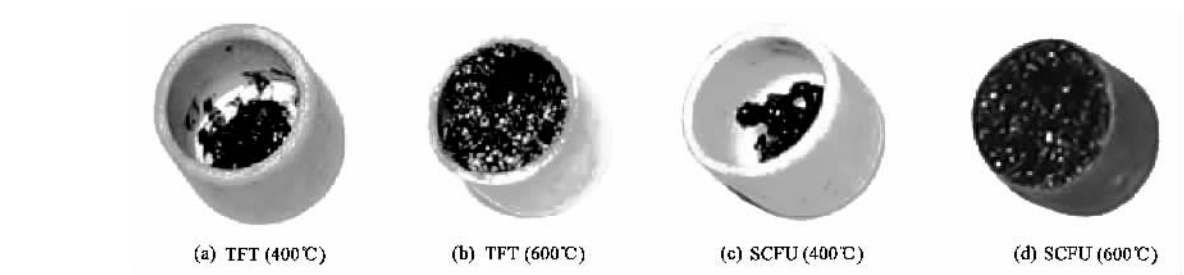


图 2 不同热解温度下输液管和尿样盒的残余物的性状(20℃/min)
Fig.2 Properties of residues of TFT and SCFU at different pyrolysis temperatures

2.4 热解动力学模型

实验结果显示,在各种增塑剂、稳定剂等成分作用下,尽管输液管和尿样盒的降解过程受到了很大影响,发生了多种不同的平行反应与链式反应,但仍以其主要成分 PVC 的热解机制为主导,呈现两阶段热解.

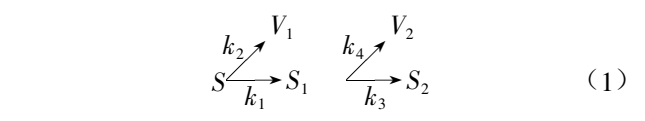
在此忽略严格和详尽的热降解化学描述,考虑输液管和尿样盒的主要热解机理,通过一个简化的反应途径来描述热解过程,选取复杂反应网络中有代表性的一个反应步骤进行计算,建立“整体两步四反应模型”.如反应机制(1)所示,认为样品 S 在热解过程中,首先在 2 个平行反应(反应速率常数分别

2.3 热解残余物的性状

样品受热分解后生成可燃气体、液态焦油和含碳固体残余物.在热重实验中,小分子气体(水分和可燃气体)和大、中分子的可冷凝挥发分(焦油)随吹扫用氮气排放到空气中,固体残余物则滞留在坩埚底部,图 2 是输液管和尿样盒在升温速率为 20℃/min 的热解残余物实物照片,样品名称后的括号内为得到残余物时对应的温度.实验时,为了得到残余物的明显性状,医疗废物样品均采用较大用量.

图 2(a)和 2(c)为输液管和尿样盒在 400℃时坩埚内的固体物质.根据前文分析,此时 HCl 已基本从样品中脱除,剩余的主要是共轭烯烃结构,此时的残余物有熔化的痕迹,看似沥青状,表面带有一定光泽.图 2(b)和 2(d)是输液管和尿样盒继续热解至 600℃时的残余物状态,被热解产生的大量的挥发份析出所烘托,是中空的表层结构(在试样用量较少时,剩余物只会呈现“膨料”的状态,而不会在坩埚表面形成一层膜状物质),表面还存在一个供挥发份逃逸的缺口;将残余物用手捻动,感觉有脆性,呈炭状粉末.在更高温度下,此物质会继续分解,形成高碳含量的最终残余物.对于不同热解温度下的残余物的成分分析将在后续工作中深入研究.

为 k_1 和 k_2)作用下,生成一级热解产物:挥发份 V_1 和固体产物 S_1 ; S_1 同时进行二级热解,发生 2 个平行反应(反应速率常数分别为 k_3 和 k_4),生成二级热解产物挥发份 V_2 和固体产物 S_2 , S_2 为最终的固体产物,不再发生热解.



提出的反应机制(1)与输液管和尿样盒的主要热解机理相互对应,一级热解主要为 HCl 的脱除,同时形成富含 $\text{—C}=\text{C—}$ 的多烯烃链,其中 HCl 就为初级热解的一级挥发份 V_1 ,固态的多烯烃链即为初

级固体产物 S_1 ; 二级热解为含高浓度的共轭 $\text{C}=\text{C}$ 等烯烃系列的残余聚合物即 S_1 发生交联解聚生成高碳含量 ($\text{C}:\text{H} > 2$) 的含碳残留物和气态的饱和及不饱和烃混合物, 其中气态产物即为二级热解析出的挥发份 V_2 , 含碳残留物为二级热解固态产物 S_2 , 即热解最终残余物. Marcilla 等^[19] 曾对 PVC 热解曾提出类似的机制, 未进行求解, 但他认为产物之间是固定的比例关系, 而本研究认为比例关系是随具体反应变化的.

在建立模型时基于以下假定: 考虑到挥发份产生后随吹扫气逃逸, 则其不会与固体产物进行二次反应; 忽略样品内部及样品与坩埚间的传热传质. 描述模型的数学方程如下.

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = -k_1 S^{n_1} - k_2 S^{n_2} \\ \frac{dS_1}{dt} = k_1 S^{n_1} - k_3 S_1^{n_3} - k_4 S_1^{n_4} \\ \frac{dS_2}{dt} = k_3 S_1^{n_3} \end{cases} \quad (2)$$

$$\quad \quad \quad (3)$$

$$\quad \quad \quad (4)$$

初始条件为 $[S, S_1, S_2]_{t=t_0} = [1, 0, 0]$.

式中, $k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$ 为每个反应的速率常数, A 为前因子, E 为活化能, n 为反应级数; 在升温速率 β 下, 温度与时间满足以下关系: $T = \beta t + T_0$; 记热解过程中残留在坩埚中的固体残留物的重量份额为 w , 则其计算值为 $w_{\text{cal}} = S + S_1 + S_2$. 根据模型建立的原则, 最优的动力学参数 $x = [A_1, A_2,$

$A_3, A_4, E_1, E_2, E_3, E_4, n_1, n_2, n_3, n_4]$ 应满足在所给模型机制下, 计算重量值与实验重量值的差方和最小, 即 OF 最小.

$$\text{OF} = \sum_{j=1}^m [w_{\text{cal}}(t_j, x) - w_{\text{exp}}(t_j)]^2, \quad (5)$$

式中, w_{cal} 代表残余物重量份额的计算值; w_{exp} 代表实验值; x 代表要计算的动力学参数; m 代表共计算了 m 个点; j 代表第 j 个点, t_j 代表第 j 个点对应的时刻.

计算时积分方法采用 2、3 阶的龙格库塔方法, 优化方法采用带信赖域的 Levenberg-Marquardt 法.

将“整体两步四反应模型”应用于输液管和尿样盒样品在升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的热重实验数据, 计算得到如表 4 所示的反应动力学参数, 并在图 3 和图 4 中给出计算值与实验值的比较结果, 从中可以看出具有较高的吻合程度.

表 4 由“整体两步四反应模型”计算得到的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters obtained by two-step, four-reaction, comprehensive model				
样品	反应序号	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	n
输液管	1	94.14	7.69×10^9	1.03
	2	119.88	4.52×10^{12}	1.12
	3	232.45	1.18×10^{18}	1.15
	4	225.28	1.07×10^{18}	1.46
尿样盒	1	110.43	2.13×10^{11}	1.46
	2	211.52	7.93×10^{20}	2.41
	3	235.69	2.15×10^{18}	1.38
	4	248.04	2.42×10^{19}	1.41

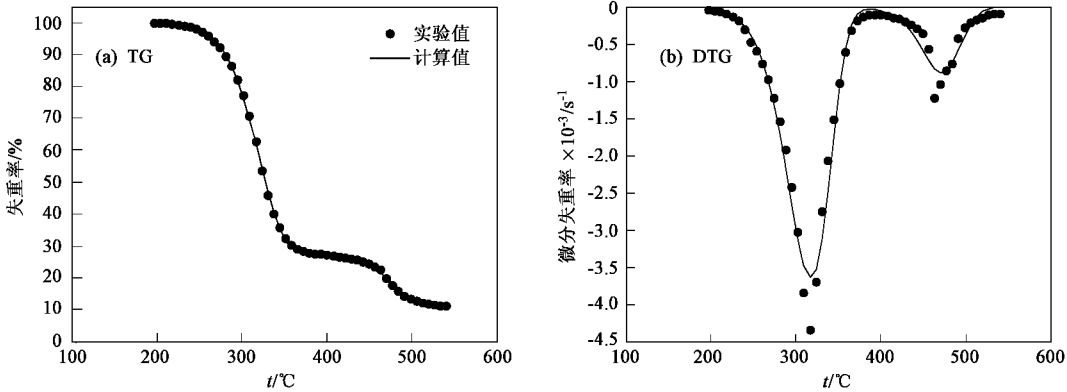


图 3 输液管样品的计算和实验 TG-DTG 曲线

Fig.3 Experimental and calculated TG-DTG curves in the decomposition of TFT

3 结论

(1) PVC 类医疗废物(输液管和尿样盒)的降解过程以主要成分 PVC 的热解机制为主导, 分别在约

200 ~ 390 $^\circ\text{C}$ 和约 390 ~ 550 $^\circ\text{C}$ 区间内, 呈现两段主要的热解过程, 最大热解速率分别出现在 315 $^\circ\text{C}$ 和 470 $^\circ\text{C}$ 左右. 第 1 阶段对应 HCl 的逸出和共轭烯烃结构的形成; 第 2 阶段对应烯烃链发生裂化, 形成高碳

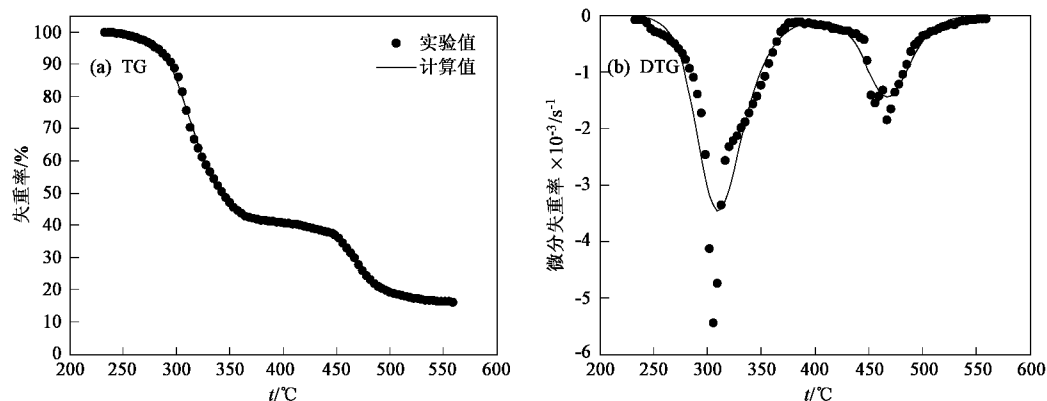


图4 尿样盒样品的计算和实验 TG-DTG 曲线

Fig.4 Experimental and calculated TG-DTG curves in the decomposition of SCFU

残余物的过程。

(2) PVC 类医疗样品成分中除含有各种常规的增塑剂、稳定剂外,要经过特殊工艺改性处理,导致其受热分解过程各有特点,与 PVC 树脂不尽相同。高含量的增塑剂令输液管略早于尿样盒发生热解;后者第 1 段失重温度区域较为集中,并且提前达到最大失重速率点,第 2 段热解发生的也稍早,但热解区域稍宽;二者第 1 阶段的失重率均高于元素分析得到的 35.0% 与 48.7% 的 HCl 含量,输液管高出较多;样品复杂的成分导致多数 DTG 峰不规则且不平滑。

(3) 热解过程为吸热反应,也呈现 2 个明显的阶段,分别对应试样的两段热解,反应速率最大处基本为吸热量最大处,热延迟的存在导致 DTA 峰温稍滞后于对应的 DTG 峰温。

(4) 2 种样品在 400℃ 时的残余物似沥青状,表面带有一定光泽,成分主要是共轭烯烃;热解至 600℃ 时,高碳含量的残余物是中空的表层结构,表面有缺口供挥发分逃逸,有脆性,用手捻动时呈炭状粉末。

(5) 建立了“整体两步四反应模型”来模拟输液管和尿样盒的热失重过程,计算值与实验值吻合良好。

参考文献:

[1] Zevenhoven R, Axelsen E P, Hupa M. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC[J]. *Fuel*, 2002, **81**(4): 507-510.

[2] Lee C C, Huffman G L. Medical waste management/incineration: review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **48**(1-3): 1-30.

[3] Jangsawang W, Fungtammasan B, Kerdsuwan S. Effects of operating parameters on the combustion of medical waste in a controlled air incinerator[J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, **46**(20): 3137-3149.

[4] Tamplin S A, Davidson D, Powis B, *et al.* Issues and options for the safe destruction and disposal of used injection materials[J]. *Waste Management*, 2005, **25**(6): 655-665.

[5] Carl-Johan L, Bert B V. Dioxin emissions after installation of a polishing wet scrubber in a hazardous waste incineration facility[J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(3): 405-412.

[6] Levendis Y A, Atal A, Carlson J B. PAH and soot emissions from burning components of medical waste: examination/surgical gloves and cotton pads[J]. *Chemosphere*, 2001, **42**(5-7): 775-783.

[7] Matsui M, Kashima Y, Kawano M, *et al.* Dioxin-like potencies and extractable organohalogens (EOX) in medical, municipal and domestic waste incinerator ashes in Japan[J]. *Chemosphere*, 2003, **53**(8): 971-980.

[8] Coutinho M, Pereira M, Rodrigues R, *et al.* Impact of medical waste incineration in the atmospheric PCDD/F levels of Porto, Portugal[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **362**(1-3): 157-165.

[9] 王荣光, 沈天行. 可再生能源利用与建筑节能[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004. 230-268.

[10] Mato R R A M, Kassenga G R. A study on problems of management of medical solid wastes in Dar es Salaam and their remedial measures [J]. *Resource, Conservation and Recycling*, 1997, **21**(1): 1-16.

[11] Lee B K, Ellenbecker M J, Rafael M E. Alternatives for treatment and disposal cost reduction of regulated medical wastes[J]. *Waste Management*, 2004, **24**(2): 143-151.

[12] 周丰, 刘永, 郭怀成, 等. 医疗废物安全处理技术优选方法[J]. *环境科学*, 2006, **27**(6): 1252-1256.

[13] Muhlich M, Scherrer M, Daschner F D. Comparison of infectious waste management in European hospitals[J]. *Journal of Hospital Infection*, 2003, **55**(4): 260-268.

[14] Zhang Y F, Deng N, Ling J H, *et al.* A new pyrolysis technology and equipment for treatment of municipal household garbage and hospital waste[J]. *Renewable Energy*, 2003, **28**(15): 2383-2393.

[15] Thomas M. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal[J]. *Waste Management*, 2004, **24**(1): 53-79.

[16] Lee K H, Shin D H. Characteristics of liquid product from the

- pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction[J]. Waste Management, 2007, **27**(2):168-176.
- [17] Sørum L, Grønli M G, Hustad J E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes[J]. Fuel, 2001, **80**(9): 1217-1227.
- [18] Huang H, Tang L. Treatment of organic waste using thermal plasma pyrolysis technology [J]. Energy Conversion and Management, 2007, **48**(4):1331-1337.
- [19] Marcilla A, Beltran M. Thermogravimetric kinetic study of poly (vinyl chloride) pyrolysis[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, **48**(2):219-229.
- [20] Budrugaec P, Segal E, Pérez-Maqueda L A. The use of the IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-isothermal data[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, **84**(2):311-320.
- [21] Varma A J, Deshpande S V, Kondapalli P. A comparative study of the thermal behavior of PVC, a series of synthesized chlorinated polyethylenes and HDPE[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, **63**(1):1-3.
- [22] 凌绳,王秀芬,吴友平. 聚合物材料[M]. 北京:轻工业出版社,2000. 14,24,124.
- [23] Antal M J, Friedman H L, Rogers F E. Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam [J]. Combustion Science and Technology, 1980, **21**:141-152.
- [24] Kim S. Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe [J]. Waste Management, 2001, **21**(7): 609-616.
- [25] 于伯龄,姜胶东. 实用热分析[M]. 北京:纺织工业出版社,1990.97-80.