

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.01.009

橘油回收 EPS 工艺优化

邓靖, 周沁, 李文, 陈韵羽, 葛琴娜

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法从橘皮中提取橘油, 并以其为溶剂、以无水乙醇为沉淀剂回收 EPS, 通过单因素试验和正交试验优化回收工艺, 对回收的 EPS 进行性能检测。正交试验极差分析结果表明: 当 EPS 的粒径为 0.5 mm、橘油与 EPS 的质量比为 2:1、乙醇与橘油的体积比为 1:1 时, EPS 的回收率最高, 达 90.4%。方差分析结果显示: 乙醇与橘油的添加比例对 EPS 的回收率影响显著, 而 EPS 粒径、橘油与 EPS 的添加比例对 EPS 的回收率影响不显著。回收得到的 EPS 与标准品相比, 其色泽、密度和玻璃化温度无明显变化, 但有淡淡橘香味。

关键词: EPS; 橘油; 回收率; 极差分析

中图分类号: X783.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)01-0049-04

Optimization of Process Condition for Recovering Expandable Polystyrene by Orange Oil

DENG Jing, ZHOU Qin, LI Wen, CHEN Yunyu, GE Qinna

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The orange oil was extracted from orange peel by steam distillation. The orange oil was used as solvent and ethanol as precipitant to recover the expanded polystyrene with process condition optimized by orthogonal experiment. Then some properties of the recovered expanded polystyrene were tested. The results of range analyses showed that the optimum process parameters for expanded polystyrene recovering were particle size of EPS being 0.5 mm, the ratio of orange oil and expanded polystyrene being 2:1, and the ratio of orange oil and precipitant being 1:1 with the recovery rate of expanded polystyrene reaching 90.4%. The results of ANOVA analyses showed that the ratio of orange oil and precipitant had conspicuous effects on recovery rate. However, particle size and the ratio of orange oil and precipitant had no obvious effects on recovery rate. The color, density and glass transition temperature of recovered expanded polystyrene demonstrated no obvious changes compared to standard substance except for the light orange fragrance.

Key words: expandable polystyrene; orange oil; recovery rate; range analysis

0 引言

可发性聚苯乙烯 (expandable polystyrene, EPS), 是在聚苯乙烯树脂中加入发泡剂, 并加热软化产生

气体所形成的一种硬质闭孔结构泡沫塑料。由于其密度相对较低, 质量轻, 耐老化、腐蚀性好, 弹性模量、比强度较高等优异性能, 以及具有吸收冲击、振动作用, 并且加工成本较低, 因此在包装材料的

收稿日期: 2015-07-20

基金项目: 湖南工业大学大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目 (湖工大教字[2014]7-51)

作者简介: 邓靖 (1979-), 女, 湖南双牌人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事食品包装方面的教学与研究,

E-mail: dengjing0102@sina.com

通信作者: 李文 (1980-), 男, 湖南望城人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事纳米包装材料方面的教学与研究,

E-mail: liwendream@163.com

选取中一直位于重要位置^[1]。但是因为EPS大多是一次性使用后被丢弃，而其在自然环境条件下200 a都不会降解，导致现有聚苯乙烯可能对几代乃至十几代人的生存环境产生影响。当前聚苯乙烯等废弃物日益增加，已经造成严重的“白色污染”，导致生态环境日益恶化^[2-3]。对此，世界各国的科研工作者致力于其替代品的研究，但由于已有替代品存在成本高、性能指标达不到要求等问题而难于被广泛应用，所以回收再利用EPS仍是现阶段解决这一问题的主要途径。

目前，EPS的回收方法主要有机械回收法^[4]、化学回收法^[5-6]和溶剂回收法^[7-9]。其中，机械回收法所得产物的杂质较多，回收较为困难，且需要较高的回收技术和高效设备；化学回收法虽然具有良好的社会效益，但经济效益较差，同时由此法裂解后所得的产物成分较复杂，所得苯乙烯单体的纯度不高。溶剂回收法主要基于EPS作为线性聚合物能够溶于苯与其同系物、低级脂等有机溶剂这一特性，而采用该法处理废EPS时，溶剂的选择非常重要。甲苯等芳香族系列和甲基环己烷等环状化合物都可用做溶解EPS的溶剂，但是此类溶剂有毒、易燃、不安全。

有研究人员发现，橘油能溶化聚苯乙烯泡沫^[10]，柑橘在加工生产橘汁或鲜食后，会产生30%~50%的皮渣，若将橘皮作为原料提取橘油，用于回收EPS，不仅可以解决柑橘皮渣的废弃问题，同时，橘油安全无毒，用于回收EPS，安全环保。因此，本研究拟以橘油为溶剂回收EPS，并通过单因素试验和正交试验优化回收工艺，以期提高EPS的回收率，并能使回收后的EPS性能达到标准。

1 材料与方 法

1.1 材 料

橘皮：自行收集鲜芦柑皮，阴干30 d后备用；EPS：收集实验室仪器设备缓冲包装废弃物；无水乙醇、氯化钠等，均为分析纯，市售。

1.2 设 备

所用的主要设备有：CP214型电子天平，奥豪斯仪器（上海）有限公司；XMTD-204型恒温水浴锅，金坛市瑞华仪器有限公司；SHZ-D型循环水式真空泵，巩义子华有限公司。

1.3 橘 油 的 提 取

采用改进的水蒸汽蒸馏法提取橘油，具体操作参见文献^[11]，本文从略。

1.4 橘 油 回 收 EPS 工 艺

首先，将EPS破碎成一定粒径的颗粒，然后将EPS颗粒加至一定量的橘子精油中溶解；待EPS完全溶解后，约静置3 min，至溶液澄清后过滤；将一定量无水乙醇（沉淀剂）加入滤液中，生成白色絮状或胶状物沉淀；对生成的沉淀物真空抽滤，经真空干燥后即得回收的EPS。同时，往抽滤后的溶液中加入一定量的蒸馏水，静置3 min，可观察到油水分离现象：上层为橘油，下层为沉淀剂与助剂混合溶液。通过减压蒸馏，可将沉淀剂和助剂分离出来。

1.5 EPS 回收率的测定

将真空抽滤后干燥所得的EPS称重，并根据如下公式计算其回收率：

$$\text{回收率} = W_2 / W_1 \times 100\%$$

式中： W_1 为溶解的EPS质量，g；

W_2 为回收得到的EPS质量，g。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 EPS 粒径对 EPS 回收率的影响

将粒径分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mm的EPS泡沫各20 g，加至10 mL橘油中，待其完全溶解后，加入20 mL无水乙醇，生成白色絮状或胶状物沉淀，真空抽滤后干燥，计算EPS的回收率，所得结果见图1。

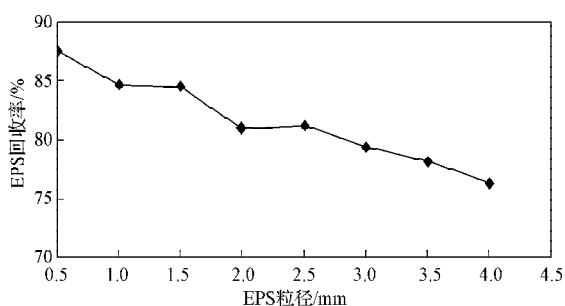


图1 EPS 粒径对 EPS 回收率的影响

Fig. 1 The effect of EPS particle size on recovery ratio of EPS

由图1可以看出，随着加入EPS粒径的增大，EPS的回收率大体呈逐渐下降的变化趋势，这可能是由于EPS粒径越小，其与橘油接触的机会越多，导致回收率越高。

2.1.2 橘油与 EPS 比例对 EPS 回收率的影响

称取一定量根据2.1.1确定粒度的EPS颗粒，按照橘油与EPS的质量之比分别为3:1、2:1、1:1、1:2、1:3的比例加入橘油溶解，研究橘油与EPS比例对EPS回收率的影响，所得结果如图2所示。从图2可以看出：

橘油的添加量过多或偏少都不利于EPS的回收,当橘油与EPS的质量比为2:1时, EPS的回收率最高,达89.1%。

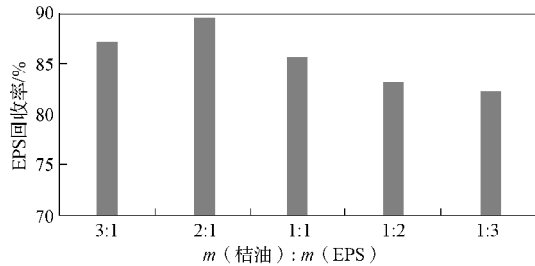


图2 橘油与EPS添加比例对EPS回收率的影响

Fig. 2 The effect of ratio of orange oil and EPS on recovery ratio of EPS

2.1.3 乙醇与橘油比例对EPS回收率的影响

沉淀剂乙醇与橘油的添加比例对EPS回收率的影响结果见图3。

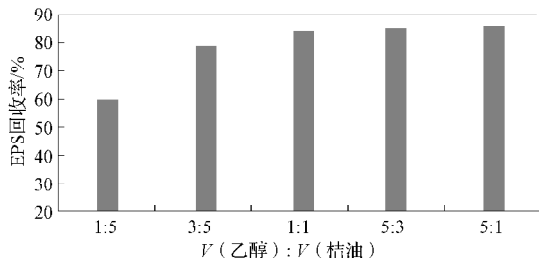


图3 乙醇与橘油添加比例对EPS回收率影响

Fig. 3 The effect of ratio of ethanol and orange oil on recovery ratio of EPS

由图3可得知,当沉淀剂无水乙醇的量慢慢增加时,回收的EPS量也明显增加。当添加的无水乙醇与橘油的体积比为1:1以下时, EPS回收率的增长趋势随沉淀剂的增加而慢慢变小;当无水乙醇与橘油的体积比大于1:1时, EPS的回收率基本上稳定在一恒定数据上,即此后无水乙醇的增加对EPS回收率的影响不明显。由此可得出:在橘油回收EPS泡沫的试验中,橘子精油与无水乙醇的体积比为1:1时,可以有效回收EPS泡沫,得到较多EPS产物。

2.2 正交试验结果

根据单因素试验结果,选用了四因素三水平进行L₉(3⁴)正交试验,以检验选定的各因素对EPS回收率的影响。具体的因素水平见表1,所得正交试验结果见表2。

表1 正交试验因素水平表

Table 1 The factors and levels of the orthogonal arrays design

水平	EPS粒径/mmA	m(橘油):m(EPS)B	V(乙醇):V(橘油)C
1	0.5	3:1	3:5
2	1.0	2:1	1:1
3	1.5	1:1	5:3

表2 正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental results

实验号	A	B	C	空列	EPS回收率/%
1	1	1	1	1	66.5
2	1	2	2	2	90.4
3	1	3	3	3	72.0
4	2	1	2	3	83.6
5	2	2	3	2	75.1
6	2	3	1	1	63.0
7	3	1	3	2	70.7
8	3	2	1	3	57.6
9	3	3	2	1	80.1
I ₁	228.9	220.8	187.1	209.6	
I ₂	221.7	223.1	254.1	216.2	T=659
I ₃	208.4	215.1	217.8	213.2	
K ₁	76.3	73.6	62.4	69.9	
K ₂	73.9	74.4	84.7	72.1	
K ₃	69.5	71.7	72.6	71.1	
S	72.109	11.309	749.909	7.280	S _T =833.327
R	6.8	2.7	22.3	2.2	
主次顺序	C > A > B				
最优组合	A ₁ B ₂ C ₂				

由表2可以得知,影响EPS回收率的主次因素为C > A > B,即主要的影响因素是乙醇与橘油的添加比例,其次是EPS粒径,而乙醇与橘油的添加比例对EPS回收率的影响最小;获得高回收率的最优组合为A₁B₂C₂,即EPS粒径为0.5 mm,橘油与EPS的质量之比为2:1,乙醇与橘油的体积之比为1:1;按此工艺条件回收EPS时,其回收率高达90.4%。

表3所示为方差分析结果。由表3可以得知,乙醇与橘油的比例,即C因素对EPS的回收率影响显著(P<0.05),而EPS粒径、乙醇与橘油比例即A因素与B因素对EPS的回收率影响不显著(P>0.05)。因此,可以根据实际情况在一定范围内调整EPS粒径和橘油与EPS比例。

表3 方差分析结果

Table 3 Analysis of variance results

因素	方差S	自由度f	F值	显著性
粒径大小	72.109	2	9.905	不显著
m(橘油):m(EPS)	11.309	2	1.553	不显著
V(乙醇):V(橘油)	749.909	2	103.009	显著
误差	7.280	2		

2.3 回收EPS物理性能测定

对回收后的EPS进行色泽、气味、密度和玻璃化温度4项物理性能测试,并且与标准指标对比,所得结果如表4所示。从表4可以得知,回收后的EPS也是无色透明的,但带有淡淡的橘香;用质量体积法测定EPS的密度为1.053 2 g/cm³,也在已有文献给出

的 $1.04\sim 1.06\text{ g/cm}^3$ 之内, 测定回收后的 EPS 玻璃化温度为 $82\text{ }^\circ\text{C}$, 该结果也符合已有标准。

表 4 回收 EPS 与标准 EPS 性能比较

Table 4 Comparison of recycled and standard EPS on the performance

样品	性能指标			
	色泽	气味	密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	玻璃化温度/ $^\circ\text{C}$
标准样品	无色透明	无味	$1.04\sim 1.06^{[12]}$	$80\sim 90^{[12]}$
回收样品	无色透明	淡橘香	1.053 2	82

3 结论

本研究以橘油为回收溶剂, 以无水乙醇为沉淀剂回收 EPS, 通过单因素试验和正交试验优化回收工艺条件, 并对回收的 EPS 性能进行了检测, 得到以下结论:

1) 单因素试验和正交试验结果表明, 回收 EPS 较为适宜的工艺条件为 EPS 粒径为 0.5 mm 、橘油与 EPS 的质量比为 2:1、乙醇与橘油的体积比为 1:1。在此工艺条件下, EPS 的回收率高达 90.4%。

2) 乙醇与橘油的比例对 EPS 的回收率影响显著 ($P<0.05$), 而 EPS 粒径和橘油与 EPS 的比例对回收率影响不显著 ($P>0.05$)。因此, 可根据实际情况在一定范围内调整 EPS 粒径和橘油与 EPS 的比例。

3) 回收的 EPS 性能达到标准要求, 但带有淡淡的橘香味。

本论文仅以 EPS 回收率作为指标对橘油回收 EPS 的工艺条件进行了初步探索, 而对于橘油的回收率、回收的橘油能否再利用, 以及未回收的 EPS 如何处理等问题还需进一步研究。

参考文献:

[1] 连 钦. 聚苯乙烯泡沫塑料的回收再利用研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2011(9): 61.
LIAN Qin. The Research of Polystyrene Foam Plastics Recycling[J]. Chinese Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2011(9): 61.

[2] 约翰·沙伊斯. 聚合物回收: 科学、技术与应用[M]. 北京: 化工工业出版社, 2004: 203-215.
SCHEINS J. Polymer Recovery: Science, Technology and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 203-215.

[3] 刘建卫, 贾润礼, 刘志伟, 等. 废弃聚苯乙烯泡沫塑料的回收及再利用[J]. 塑料技术, 2014, 42(2): 122-126.
LIU Jianwei, JIA Runli, LIU Zhiwei, et al. Recycling and Reuse of Waste Polystyrene Foam[J]. Plastic Science

and Technology, 2014, 42(2): 122-126.

[4] 宋学君. 聚苯乙烯泡沫塑料回收与改性利用的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2005.
SONG Xuejun. The Research of Recycling and Modification of Waste Foamed Polystyrene Plastics[D]. Shenyang: Northeastern University, 2005.

[5] 黄发荣, 朱红光. 聚苯乙烯热裂解研究[J]. 中国塑料, 1998, 12(1): 94-101.
HUANG Farong, ZHU Hongguang. Study on the Pyrolysis of Polystyrene[J]. China Plastics, 1998, 12(1): 94-101.

[6] UKEI H, HIROSE T, HORIKAWA S, et al. Catalytic Degradation of Polystyrene into Styrene and A Design of Recyclable Polystyrene with Dispersed Catalysts[J]. Catalysis Today, 2000, 62(1): 67-75.

[7] 王海涛, 张天胜, 王华山, 等. 天然有机溶剂回收 EPS 泡沫塑料的研究[J]. 天津轻工业学院学报, 2001, 39(4): 7-9.
WANG Haitao, ZHANG Tiansheng, WANG Huashan, et al. Study on Recycling Poamed Polystyrene by Natural Organic Solvent[J]. Journal of Tianjin University of Light Industry, 2001, 39(4): 7-9.

[8] 张治国, 姚 凯, 叶建美. 聚苯乙烯泡沫塑料回收工艺研究[J]. 浙江科技学院学报, 2010, 22(2): 120-124.
ZHANG Zhiguo, YAO Kai, YE Jianmei. Research on Processes of Recycling Waste Foamed Polystyrene Plastics [J]. Journal of Zhejiang University of Science and Technology, 2010, 22(2): 120-124.

[9] 王吉林. 溶剂法回收废旧聚苯乙烯泡沫塑料[J]. 塑料科技, 2010, 38(12): 69-73.
WANG Jilin. Recycling of Waste Polystyrene Foam by Solvent[J]. Plastic Science and Technology, 2010, 38(12): 69-73.

[10] 郭学益, 徐 刚, 刘海涵, 等. 一种回收废聚苯乙烯泡沫塑料的方法: 中国, 200510032267.X[P]. 2005-09-05.
GUO Xueyi, XU Gang, LIU Haihan, et al. A Method for Recycling Waste Polystyrene Foam Plastics: CN, 200510032267.X[P]. 2005-09-05.

[11] 凌育赵. 水蒸汽蒸馏法提取柑橘皮中的香精油[J]. 广东化工, 2005(4): 42-43.
LING Yuzhao. Steam Distillation Drawing the Essence Oil in Orange Skin[J]. Guangdong Chemical Industry, 2005(4): 42-43.

[12] 杜 骋, 杨 军. 聚苯乙烯泡沫(EPS)的特性及应用分析[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2001, 31(3): 138-142.
DU Cheng, YANG Jun. Expanded Polystyrene(EPS) Geofoam: An Analysis to Characteristics and Applications [J]. Journal of Southeast of Southeast University (Natural Science Edition), 2001, 31(3): 138-142.

(责任编辑: 廖友媛)