

废旧含氯塑料热解及其能源利用研究

肖睿, 金保升, 章名耀

(东南大学 教育部洁净煤发电与燃烧重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 存在于城市生活垃圾中的含氯塑料(如 PVC 等)是造成垃圾焚烧电站设备腐蚀和二次污染的主要因素。本文对利用热重—差分分析仪对氯含量 53.8% 聚氯乙烯(PVC)和无氯高密度聚乙烯(HDPE)以及氯含量 10%~46% 氯化聚乙烯(CPE)热解特性进行了研究。根据含氯塑料分级热解的实验结果, 提出了含氯塑料热解与残余物燃烧的工艺路线, 并对基于该工艺路线的概念电站的性能进行了计算和分析。

关键词: 含氯塑料; 热解; 燃烧; 能源利用

中图分类号: X799.3 文献标识码: A

1 前言

城市生活垃圾焚烧处理技术可实现垃圾的减容化, 并可将垃圾中的能源以电能和热能的形式予以利用, 因此在国内得到广泛的应用。但是存在于垃圾中的含氯塑料在燃烧的过程中会释放具有腐蚀性氯化氢气体, 不仅造成了环境污染, 而且引起受热面的腐蚀, 特别是高温腐蚀, 因此垃圾焚烧电站只能在低蒸汽参数下运行, 发电效率只有 10%~15%。PVC 是垃圾中有机氯的主要来源, 国内外有关 PVC 的热解和燃烧特性的研究较多^[1-3], 但主要集中于反应动力学方面, 对利用含氯塑料独特的热解特性应用于发电和回收 HCl 的研究较少^[4]。本研究以含氯量 53.2% 的 PVC, 无氯 HDPE 以及氯含量介于两者之间的 CPE(Cl 10%~46%)为研究对象, 研究这些不同氯含量的塑料热解失重规律, 在此基础上提出处理含氯塑料热解—燃烧集成工艺路线, 并对基于该工艺路线的概念电站性能进行了分析。

2 实验部分

试验在一台法国 Setaram 公司生产的 TG—DTA92 型热重—差热分析仪上进行。将 10 mg 的样

品放入样品皿中, 用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参照物, 采用高纯 N_2 作为载气, 由程序设定升温速率、终温和保温时间。试验过程中采用水冷方式, 使热天平处于较低的工作温度, 热天平自动记录重量变化信号。试验完成后待仪器冷至室温后取出样品。文献[5]分析, 升温速率对样品失重的起始温度有一定影响, 而对 PVC 前二阶段的失重份额几乎没有影响, 前二阶段的反应在 580 °C 左右完成。本研究选择升温速率 10 °C/min, 终温 600 °C, N_2 流量 50 ml/min 作为试验条件, 研究中采用的样品 PVC、HDPE 元素分析数据见表 1, CPE 是 HDPE 加氯反应合成, 其成份与 HDPE 相比, 只是增加了氯的含量而已。

表 1 PVC 与 HDPE 元素分析数据 (Wt%)

	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	A_{ad}	Cl_{ad}
PVC	33.7	4.31	—	0.05	0.23	8.31	53.2
HDPE	85.64	14.12	—	—	—	—	—

3 热解试验结果与分析

氯含量 53.2% PVC, 无氯 HDPE 以及氯含量 10%~46% CPE 的恒速升温热解过程的热重曲线如图 1 所示, 其中在热解反应过程中的一些关键数据如反应起始温度、终止温度和关键温度下的失重率等列于表 2。由图 1 的 TG 曲线可知, 随着温度的升高, 含氯塑料热解过程出现两个明显的失重过程, 而无氯 HDPE 则只有一个明显的失重过程。以氯含量 53.2% PVC 热解为例, 当温度升至 202 °C 时, 热解反应开始, 重量开始急剧下降, 温度升至 346 °C, 重量下降趋势渐缓, 第一阶段的反应结束。温度高于 440 °C, 第二阶段的反应开始, 直至 580 °C。第一阶段的反应失重在 75% 左右, 第二阶段则为 15%。其它不同氯含量的 CPE 热解曲线也表现了相同的趋势, 即含氯塑料的热解分两步进行, 只是在失重率上

收稿日期: 2002-01-30;

基金项目: 东南大学自然科学基金资助项目(9250051079); “973”子课题基金资助项目(G19990221053)

作者简介: 肖睿(1971-), 男, 湖北监利人, 东南大学副教授。

有一定差异。分析 4 种 CPE 样品第一阶段的失重率, 有一点值得注意, 10% 氯含量 CPE 第一阶段失重 13%, 23% 氯含量 CPE 第一阶段失重 25%, 31% 氯含量 CPE 第一阶段失重 29%, 46% 氯含量 CPE 第一阶段失重 40%, 基本上与样品中氯含量相当, 表明含氯塑料第一阶段热解反应为脱氯反应, 这与多数研究者认为 PVC 热解反应的第一阶段为脱氯过程的结论是一致的^[6-7]。文献[6]研究表明, 第二阶段反应是含氯塑料分子主链发生断裂, 生成烯烃小分子。相比之下, HDPE 热解只有一个阶段的失重, 其起始点为 300 °C, 终点为 480 °C, 其热解反应与含氯塑料第二阶段反应相同。在 500 °C 时, 10% ~ 31% 氯含量 CPE 失重率在 92% ~ 96%, 这与 HDPE 100% 失重率较接近, 含氯量 46% CPE 失重率为 82% 与 PVC 85% 的失重率相近。表 3 为 350 °C 下各种含氯塑料热解残余物中 Cl 含量, 从表中数据可知, 至初级分解反应结束, 99.5% 以上的氯析出, 残余物中成分主要以碳、氢形式存在, 从而直接证实了第一阶反应为脱氯过程。

表 3 含氯塑料在 350 °C 时热解残余物中的 Cl 含量 (%)

塑料名称	53.2%	46%	31%	23%	10%
	Cl PVC	Cl CPE	Cl CPE	Cl CPE	Cl CPE
残 Cl 含量	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2

4 热解—燃烧集成工艺

由含氯塑料热解实验可知, 整个热解反应由两部分组成, 当温度为 200 ~ 350 °C 时, 发生初级分解反应, 该反应主要是脱氯过程, 即含氯塑料中的氯以 HCl 的形式析出, 至初级反应结束时, 99.5% 以上的氯将被分解, 残余物主要是碳氢化合物。第二级反应是碳氢主链断裂生成小分子的过程。根据以上分级反应原理, 可采用热解—燃烧两级反应工艺处理高氯废塑料, 终端产物为盐酸和电能, 工艺流程图如图 2 所示。

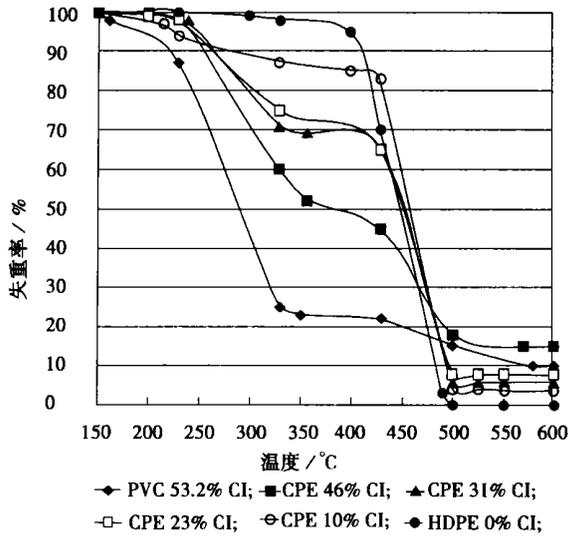


图 1 PVC、HDPE 与不同氯含量的 CPE 失重曲线

表 2 PVC、HDPE 和 CPE 热分析数据

Cl %	初级分解 / °C		二级分解 / °C		四个温度下失重 / wt%			
	起始点	终点	起始点	终点	230	330	430	500
53.2(PVC)	202	346	440	580	13	75	78	85
46(CPE)	231	357	428	570	1	40	48	82
31(CPE)	239	357	427	497	1	29	35	94
23(CPE)	230	338	395	497	2	25	35	92
10(CPE)	215	324	414	498	6	13	17	96
0(HDPE)	300	480	—	—	—	2	30	100

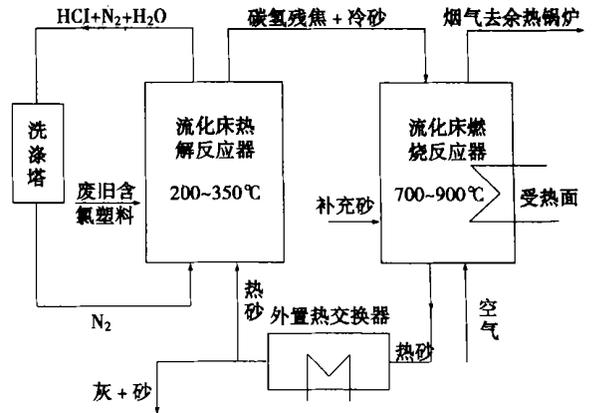


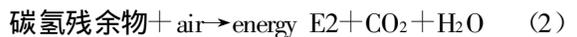
图 2 热解—燃烧集成工艺流程图

两段反应的化学表述如下:

低温热解:



高温燃烧:



基于上述两级反应机理的工艺路线如下: 经破碎处理后的含氯塑料加入到流化床热解反应器中, 该反应器操作温度在 200 ~ 350 °C 之间, 用 N₂ 作为热解介质, 使用 N₂ 作为流化介质是因为无氧状态能切断合成二恶英和呋喃 (PCDD/PCDFs) 的化学反应途径, 从根本上阻止了二恶英类物质的生成。在 200 ~ 350 °C 温度区域, 热解反应主要是脱氯反应, 塑料中的氯和水份以 HCl 和水蒸气的形态析出, 这些气相产物和 N₂ 一起进入洗涤塔, HCl 和水蒸气在洗涤塔中被吸收制成盐酸, N₂ 重新进入热解反应

器中循环使用。热解残余物和冷砂溢流排入第二段反应器—流化床燃烧反应器中。氯含量很低的热解残余物在流化床燃烧反应器中燃烧,反应器温度控制在 700~900 ℃,反应器内布置受热面控制反应温度并产生高温蒸汽推动蒸汽透平发电,出口烟气去余热锅炉回收能量。热砂进入外置式热交换器,冷却到一定温度后,热砂送回热解反应器中提供反应所需的能量,部分大颗粒的砂和灰排出。

该工艺路线不仅适用于高氯塑料的单独处理,而且还可以和生物质、城市生活垃圾、煤等一同处理。我国城市生活垃圾具有高水份、低发热值等特点,热解反应器在处理垃圾时可作为干燥器使用,干燥后的垃圾在燃烧反应器中可稳定燃烧,避免流化床燃烧反应器中燃烧工况和蒸汽负荷的大幅波动。生物质和煤可直接加入流化床燃烧反应器中补燃。采用电站热力系统计算程序,对使用氯含量 40% 的高氯塑料和木屑的热解—燃烧概念电站进行了参数优化计算,计算结果见表 4。

表 4 基于热解—燃烧工艺处理废旧含氯塑料和生物质电站概念设计

热解反应器		蒸汽循环	
燃料输入(20%含氯塑料)(干基) kg·s ⁻¹	0.5 含氯塑料+2 生物质	蒸汽透平内效率	0.86
含氯塑料转化率 %	99.5	冷凝器压力/Pa	0.03×10 ⁵
热解反应器温度/℃	350	第一级加热器压力/Pa	1.17×10 ⁵
热砂加入温度/℃	410	第二级加热器压力/Pa	0.24×10 ⁵
含氯塑料中水份 %	5	除氧器压力/Pa	3×10 ⁵
生物质中水份 %	15	过热蒸汽出口温度/℃	510
生物质低位发热量/MJ·kg ⁻¹ (干基)	17.8	过热蒸汽压力/Pa	78×10 ⁵
含氯塑料残余物低位发热量/MJ·kg ⁻¹ (干基)	38.2	蒸汽质量流量/kg·s ⁻¹	14.9
		净功率输出/MW	16.2
流化床燃烧反应器		发电效率(低热值)/%	36.7
燃烧效率 %	98	烟气质量流量/kg·s ⁻¹	18.3
流化床温/℃	800	HCl排放7%O ₂ (无气体净化设备) mg m ⁻³	57
过剩空气系数	1.1	排烟温度/℃	150

概念电站热输入为 50 MW,发电效率 36.7%,根据热平衡,可选择高蒸汽参数(510 ℃/7.8 MPa)以提高效率,考虑到燃用生物质和垃圾衍生燃料在高温

下易造成流化床内结焦,流化床操作温度为 800 ℃,燃烧反应器采用低过剩空气系数 1.1(过剩氧量为 2%)以减少 NO_x 排放,反应器内燃料 Cl 含量为 0.075%(Wt),由此得出尾部 HCl 的排放量为 57 mg/m³(7%O₂)。热解反应器运行温度为 350 ℃,以 N₂ 作为流化介质以抑制二恶英的生成。

5 结 论

- (1) 氯含量 10%~53% 的含氯塑料热解分两步进行,随着温度的升高,首先是脱氯反应,然后是碳氢主链断裂生成烯烃小分子。
- (2) 基于含氯塑料二段热解原理,提出了热解—燃烧两段工艺路线可有效利用废旧塑料中的能量和回收盐酸,该工艺路线还可用于含氯塑料与生物质、垃圾和煤等共处理。
- (3) 基于热解—燃烧集成工艺处理含氯塑料和生物质的概念电站发电效率可达到 36.7%,同时可大幅度减少二恶英、酸性气体对环境的污染。

参考文献:

- [1] ROSA MIRANDA, JIN YANG, CHRISTIAN ROY. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetics Study[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **64**: 127—144.
- [2] JAKSLAND C, RASMUSSEN E, ROHDE T. A new technology for treatment of PVC waste[J]. *Waste Management* 2000, **20**: 463—467.
- [3] 郭小汾,杨雪莲,李海滨,等. 聚氯乙烯燃烧特性及 HCl 的生成机理[J]. *燃料化学学报*, 2000 **28**(1): 67—70.
- [4] BOCKHORN H, HENTSCHEL J, HORNUNG A, et al. Environmental engineering: Stepwise pyrolysis of plastic waste[J]. *Chemical Engineering Science* 1999, **54**: 3043—3051.
- [5] 金余其,严建华,池涌,等. PVC 热解动力学研究[J]. *燃料化学学报*, 2001, **29**(4): 381—384.
- [6] ROSA MIRANDA, HOOSHANG PAKDEL, CHRISTIAN ROY. Vacuum pyrolysis of PVC II. Product analysis[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **66**: 107—125.
- [7] 周琥,陆继东,周浩生. 基于 TGA—FTIR 联用技术的 PVC 热解研究[J]. *华中理工大学学报*, 2000, **28**(9): 82—83.

(辉 编 辑)

optimum range of variable offset functions being eventually identified. **Key words:** marine main boiler, variable offset, double-crisscross amplitude limit, control system

椭圆封头旋压控制参数确定的研究 = **An Investigation Concerning the Determination of Spinning Control Parameters for an Elliptical Boiler Head** [刊, 汉] / LIU Xing-jia, WANG Zuo-min, SUN Ming-qi, et al (Thermal Energy Engineering Department, Harbin University of Science & Technology, Harbin, China, Post Code: 150080) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(2). 187—189

The technical difficulty of a profile spinning method for making elliptical boiler heads consists in the determination of relevant technological control parameters. On the basis of analyzing the forming mechanism of elliptical-head profile spinning a locus equation for the spinning process has been worked out. Then, proposed in a relatively systematic way is a method for the determination of the following: the parameters of the involute profile form-plate for the control of a boiler head spinning, and the spacing and sequence of the spinning process. This was followed by a successful technological test. The above information can serve as a guide during the determination of profile (or numerical control) spinning control parameters for other similar rotating bodies. **Key words:** boiler head, spinning, control parameters, profile form plate

柴油机注汽涡轮增压系统 = **Steam-injected Turbocharged System of a Diesel Engine** [刊, 汉] / WEN Xue-you, LU Ben, XIA Jun-hong (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(2). 190—193

During the low load operation of a turbocharged diesel engine there may emerge a series of inherent characteristics, such as insufficient supercharged pressure, a small excess air factor for combustion and high exhaust-gas temperature, etc. To deal with the above deficiencies, a new method has been proposed. It involves the use of exhaust waste heat of a supercharger to produce water steam, which is to be injected into a turbine to enhance the pressure ratio and airflow rate of the supercharger. This will result in an improved matching of the turbocharger and diesel and a better diesel performance. **Key words:** turbocharging, steam injection

废旧含氯塑料热解及其能源利用研究 = **A Study of the Pyrolysis of Chlorine-containing Scrap Plastics and Their Waste Energy Utilization** [刊, 汉] / XIAO Rui, JIN Bao-sheng, ZHANG Ming-yao (Education Ministry Key Lab on Clean Coal Combustion and Power Generation under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(2). 194—196

Chlorine-containing plastics (polyvinyl chloride) in municipal waste are a major source of corrosion and secondary pollution in municipal solid-waste incinerators. With the use of a thermogravimetric-differential analyzer the pyrolytic characteristics are studied of PVC (polyvinyl chloride) and HDPE (high density polyethylene) both with a chlorine content of 53.8%, and CPE (chlorinated polyethylene) with a chlorine content varying from 10% to 46%. Based on the test results of the graded pyrolysis of chlorine-containing plastics the authors have proposed a technological process for the pyrolysis of the chlorine-containing plastics and the combustion of their residue. Furthermore, the performance of a power plant based on the above-cited process is calculated and analyzed. **Key words:** chlorine-containing plastics waste, pyrolysis, combustion, waste-energy recovery

一种新颖的高温高压静电除尘技术 = **An Innovative Technology of High-temperature and High-pressure Electrostatic Precipitation** [刊, 汉] / GU Zhong-zhu (College of Power Engineering under the Nanjing Normal University, Nanjing, China, Post Code: 210092), CAI Song, WEI Qi-dong (Research Institute of Thermal Energy Engineering under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(2). 197—199