

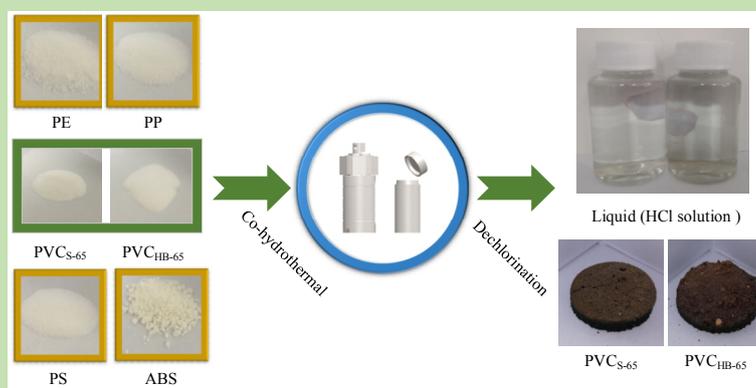


Chlorine migration characteristics in hydrothermal reaction of mixed plastics containing PVC

Maolin YANG¹, Tian LI², Neng HUANG¹, Peitao ZHAO^{1,3*}, Qingjie GUO⁴

1. School of Electrical and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China
2. XCMG Xuzhou Environmental Technology Co., Ltd., Xuzhou, Jiangsu 221001, China
3. National Engineering Research Center for Coal Preparation and Purification, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China
4. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China

Abstract: The high chlorine content in municipal solid waste (MSW) was caused by the large use of polyvinyl chloride (PVC). The efficient removal of chlorine, especially organic chlorine, by hydrothermal reaction was the premise to achieve harmless treatment and resource utilization of waste. The plastic components in MSW were complex and organic chlorine mainly came from PVC. Therefore, it was of great significance to study the factors



affecting chlorine migration characteristics in PVC hydrothermal dechlorination. Two types of PVC (HB-65 and S-65) and polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) were selected as raw materials to explore the effects of PVC's own performance and hydrothermal conditions on chlorine removal and investigate the characteristics of chlorine migration in the hydrothermal reaction of mixed plastics. The results showed that PVC's own performance was the internal factor affecting the hydrothermal dechlorination. Hydrothermal conditions such as hydrothermal temperature, residence time and reactant concentration were the key external factors affecting the hydrothermal dechlorination. There was a synergistic effect in the mixed plastics hydrothermal reaction due to different thermal expansion. The addition of PP and ABS decreased the dechlorination rate of PVC_{HB-65} by 71.66% and 70.96%, respectively, and decreased the dechlorination rate of PVC_{S-65} by 19.05% and 18.15%, respectively. The addition of PE and PS decreased dechlorination rate of PVC_{HB-65} by 71.06% and 43.06% respectively, while increased the dechlorination rate of PVC_{S-65} by 8.20% and 46.70%, respectively.

Key words: municipal solid waste; mixed plastics; polyvinyl chloride; hydrothermal dechlorination; synergy

收稿: 2019-07-18, 修回: 2019-08-22, 网络发表: 2019-09-09, Received: 2019-07-18, Revised: 2019-08-22, Published online: 2019-09-09
基金项目: 国家自然科学基金(编号: 51706240); 江苏省青年科学基金(编号: 20150174); 博士后基金(编号: 2015M581900); 国际清洁能源拔尖创新人才培养项目(编号: [2018]5046); 煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放基金(编号: 2018-K02)
作者简介: 杨茂林(1997-), 男, 河南省漯河市人, 硕士研究生, 动力工程专业; 赵培涛, 通讯联系人, E-mail: p.zhao@cumt.edu.cn.

引用格式: 杨茂林, 李田, 黄能, 等. 含 PVC 混合塑料水热反应中的氯迁移特性. 过程工程学报, 2020, 20(4): 467-475.
Yang M L, Li T, Huang N, et al. Chlorine migration characteristics in hydrothermal reaction of mixed plastics containing PVC (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(4): 467-475, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219253.

含 PVC 混合塑料水热反应中的氯迁移特性

杨茂林¹, 李田², 黄能¹, 赵培涛^{1,3*}, 郭庆杰⁴

1. 中国矿业大学电气与动力工程学院, 江苏 徐州 221116

2. 徐州徐工环境技术有限公司, 江苏 徐州 221001

3. 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 江苏 徐州 221116

4. 宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021

摘要: 聚氯乙烯(PVC)的大量使用导致城市生活垃圾(MSW)中的氯含量相对较高。水热反应将氯尤其是有机氯高效脱除是实现垃圾无害化处理和资源化利用的前提。MSW 中塑料组分复杂, 有机氯主要来源于 PVC, 研究影响 PVC 水热脱氯中氯迁移特性的因素具有重要意义。选取两种型号(HB-65 和 S-65)的 PVC 和聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)作为原料, 研究了 PVC 自身性能和水热条件对氯脱除的影响规律, 考察了塑料混合水热过程中的氯迁移特征。结果表明, PVC 自身性能是影响水热脱氯内在因素, 水热条件如水热温度、保温时间和反应物浓度是外在因素。塑料因不同的热膨胀性在混合水热过程中存在协同效应, 添加 PP 和 ABS 使 PVC_{HB-65} 脱氯率分别下降了 71.66%和 70.96%, 使 PVC_{S-65} 脱氯率分别下降了 19.05%和 18.15%; 添加 PE 和 PS 使 PVC_{HB-65} 脱氯率分别下降了 71.06%和 43.06%, 使 PVC_{S-65} 脱氯率分别升高了 8.20%和 46.70%。

关键词: 城市生活垃圾; 混合塑料; 聚氯乙烯; 水热脱氯; 协同作用

中图分类号: X799.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2020)04-0467-09

1 前言

塑料性能优异, 其广泛应用导致城市生活垃圾(Municipal Solid Waste, MSW)中塑料含量越来越高, 占比达 11.15%^[1,2], 氯含量增高一定程度上限制了 MSW 的无害化处理和资源化利用。废弃塑料造成的环境污染和资源浪费已成为全世界共同面临的难题。通常单一类型的塑料易于资源化回收, 但是 MSW 中的塑料类型复杂, 难以直接循环利用。

传统的废弃塑料处理技术主要有填埋、焚烧、热解和气化等。塑料填埋降解周期长, 降解产物会污染土壤和地下水^[3]。塑料焚烧由于氯的存在会生成二噁英等剧毒性物质, 造成周围环境的二次污染^[4,5]。塑料热解和气化虽能产生二次有价值的材料^[6], 但在流化床中常面临严重的结焦问题^[7]。因此, 寻找废弃塑料无害化处理和资源化利用的有效方法具有一定的理论和现实意义。

水热技术利用水的密度、离子积、黏度和介电常数的变化, 促进有机物热解和水解, 使高分子聚合物裂解转化为小分子和单体, 具有反应条件温和、反应速率快、无质量转移限制的特点^[8]。Shen 等^[9]在研究含塑料废弃物脱卤时指出水热处理聚氯乙烯(PVC)可在热分解前使不溶性有机氯转化为可溶性无机氯, 从而实现氯的显著

脱除。Endo 等^[10]指出在 300 °C 和 19.3 MPa 的水热条件下, PVC 的脱氯率可达到 100%。为在低温阶段提高 PVC 水热脱氯率, 一些碱性添加剂得到了应用。Li 等^[11]的实验结果表明在水热温度 240 °C、氢氧化钠添加量为 1wt% 时, PVC 的脱氯率达到了 94.3%。在 PVC 单独水热的基础上, PVC 与生物质共水热也有研究。Yao 等^[12]研究了 PVC 与竹子共水热特性, 发现二者存在协同效应, 在水热温度 200 °C 时, 竹子促进 PVC 水热脱氯; 在水热温度 230~260 °C 时, 竹子抑制 PVC 水热脱氯。水热技术不仅可以脱氯, 而且在脱氮和脱硫方面同样具有优势。He 等^[13]利用水热技术将污泥转化为清洁燃料, 碳回收效率高达 88%, 氮和硫的脱除效率达到了 60%。水热技术应用广泛, 目前对单一 PVC 水热脱氯的研究已取得了丰硕成果, 但多种塑料混合水热对 PVC 中氯迁移特性的影响规律却少有研究。

本工作以聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和 PVC 为实验原料, 将 4 种塑料分别与 PVC 混合, 进行混合塑料水热实验, 研究了不同水热条件下塑料混合水热处理对 PVC 中氯迁移特性的影响, 以氯迁移特性为特征参数, 考察塑料混合水热过程中的协同作用。此外, 选取两种不同聚合度和表观密度的 PVC(PVC_{HB-65} 和 PVC_{S-65}), 研究 PVC 自

身结构性能对氯迁移特性的影响规律和机制。本研究可为混合塑料资源化处理及MSW的减量化、无害化和资源化工艺设计及参数优化提供理论依据。

2 实验

2.1 原料及特性

PE, PVC, PP, PS 和 ABS 均为白色工业树脂粉末, 粒径为 100~200 目(74~149 μm)。PVC_{HB-65} 为共混树脂(韩华集团), 具有亚光性, 降黏效果优秀, 聚合度 900 ± 50 , 表观密度 $0.60\pm 0.10\text{ g/cm}^3$ 。PVC_{S-65} 为悬浮均一树脂(台湾台塑工业股份有限公司), 具有优异的可塑剂吸收性与热稳定性, 聚合度 1030 ± 30 , 表观密度 $0.50\pm 0.02\text{ g/cm}^3$ 。PVC_{HB-65} 和 PVC_{S-65} 的氯含量均为 56.7wt%。

2.2 实验流程及方法

2.2.1 水热实验

水热实验系统流程如图 1 所示, 主要分为制样准备、水热反应、样品分离、试样测试及数据处理等环节。反应釜(安徽中研理仪器设备有限公司)是塑料水热反应的主要场所, 由 304 外壳和聚四氟乙烯内胆两部分组成。电热恒温箱能实现精准控温, 用于将反应釜加热到目标温度并保温一定时间。实验开始前, 将实验材料混合均匀(PVC 单独水热时无需混合), 并与 60 mL 去离子水一同装入反应釜内胆中, 充分摇匀。密封反应釜并将其放入电热恒温箱内。电热恒温箱从室温开始加热反应

釜到目标温度, 保温一定时间, 用于进行水热实验。实验结束后, 将反应釜从电热恒温箱中取出, 冷却至室温, 打开反应釜, 转移反应产物至烧杯中进行固液分离。固体产物放入 105 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱内烘至恒重, 待后续利用。液体产物用电位滴定仪测定氯含量, 并计算脱氯率。

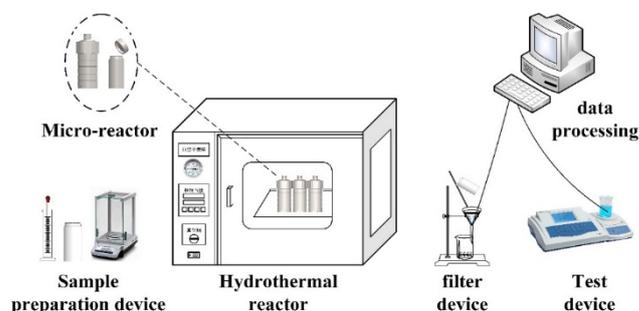


图 1 塑料混合水热实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of mixed plastics hydrothermal experiment process

塑料混合水热实验主要考察 PVC 自身结构性能、水热温度、实验压力、保温时间、反应物浓度及塑料混合比对 PVC 氯迁移特性的影响。实验选用了 PVC_{HB-65} 和 PVC_{S-65} 两种不同型号的 PVC, 水热温度范围为 210~230 $^{\circ}\text{C}$, 水热实验压力为水热温度下的饱和水蒸气压力, 范围为 1.91~2.80 MPa; 保温时间 1~5 h, 反应物浓度为 0.0167~0.0500 g/mL; 塑料混合比为 PVC 与 4 种通用塑料的质量比, 均为 1:1, 具体实验工况如表 1 所示。

表 1 塑料混合水热实验工况

Table 1 Experimental conditions for hydrothermal treatment (HT) of mixed plastics

PVC	Plastic type	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Residence time/h	Reactant concentration/(g/mL)	Mixing ratio/(g/g)
PVC _{HB-65} /PVC _{S-65}	-	210~230	3	0.0500	-
	-	220	1~5	0.0500	-
	-	220	3	0.0167~0.0500	-
	PE/PP/PS/ABS	220	3	-	1:1

2.2.2 热重实验

基于热重分析方法, 在惰性气氛中研究各样品的热稳定性, 热重分析仪为法国塞塔拉姆仪器公司生产的 Labsys Evo STA 同步热分析仪。实验条件为样品 8 mg、氮气流量 20 mL/min、热重升温速率 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、起始温度为环境温度, 终温为 600 $^{\circ}\text{C}$ 。放入样品后, 以纯度 99.999%、流量 20 mL/min 的氮气吹扫 30 min, 待热重分析仪信号稳定后, 从室温以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 900 $^{\circ}\text{C}$ 后停止加热, 氮气继续吹扫 30 min 后停止实验。为保证实验数据的可靠性, 每个样品重复三次。

2.2.3 热膨胀性实验

PVC 和混合塑料热膨胀性实验在水热反应釜中进行, 具体条件: 取 PVC 和其余 4 种通用塑料各 2.5 g 混合均匀后倒入反应釜内胆(PVC 单独测试时无需混合), 将反应釜密封后置于电热恒温箱中, 从室温以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保温 3 h 后取出反应釜。待反应釜冷却至室温后, 打开反应釜, 观察样品形貌变化。

2.3 脱氯率表征

水热处理后, 存在于 PVC 内部的有机氯, 将会向气、液、固三相产物中迁移。由于水热温度较低, 产生

的不凝结性气体极少,且样品取出是在反应釜完全冷却至室温之后,因此可认为液体中的氯为水热反应脱除的全部氯。用电位滴定法测定液相产物中的氯含量,滴定液为 1 mol/L 的 AgNO_3 溶液,脱氯率^[14]为

$$\text{DE(Dechlorination)} = \frac{35.5V_L c}{10 \times 1000 m c_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中,DE 为水热脱氯率(%), V 为滴定过程中消耗的滴定液体积(mL), V_L 为水热后液体的总体积(mL), c 为滴定液 AgNO_3 的浓度(mol/L),10 为滴定时所取液相产物的体积(mL), m 为 PVC 质量(g), c_i 为 PVC 的氯含量(%),下标 i 为 $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 和 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 。

3 结果与讨论

3.1 样品热稳定性

PVC, PE, PP, PS 和 ABS 失重曲线如图 2 所示。PVC 受热分解起始温度为 220 °C, PE, PP, PS 和 ABS 的起始温度分别为 430, 410, 360 和 360 °C, 可以看出几种塑料中 PVC 的稳定性最差, Sánchez-Jiménez 等^[15]把不稳定性归因于 PVC 内部热不稳定结构链段或聚合物链的缺陷,其中烯丙基和三氯化物链段被认为是造成热不稳定性最重要的原因^[16]。将图 2 曲线求微分得到图 3, 图 3 为 PVC, PE, PP, PS 和 ABS 失重变化率曲线,可以看出 PVC 的热解过程分为两个阶段,第一个阶段发生在 220~390 °C, 第二个阶段发生在 390~550 °C。两种 PVC 的失重率曲线变化特征不相同,其中, $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 失重变化率曲线在 304 和 477 °C 时出现两个峰,最大失重速率分别为 22.58%/min 和 6.84%/min; 而 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 失重变化率曲线在 309 和 474 °C 时出现两个峰,最大失重速率略低,分别为 19.09%/min 和 6.49%/min。 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 的第一个峰

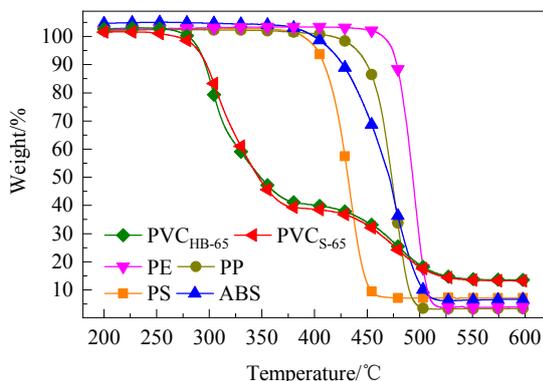


图2 塑料热重实验失重曲线

Fig.2 Weight loss curves of plastic thermogravimetric experiments

值点对应温度高,最大失重速率小,表明 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 的热稳定性高于 $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 。

与 PVC 不同, PE, PP, PS 和 ABS 的热解只有一个阶段, PE 的分解主要发生在 430~530 °C, 490 °C 时的失重率最大,为 58.69%/min。PP 的分解主要发生在 410~520 °C, 475 °C 时的失重率最大,为 47.94%/min。由此可看出, PE 比 PP 具有更优异的热稳定性。PS 和 ABS 的分解都主要发生在 360~480 °C, PS 在 433 °C 时出现了最大失重率为 41.12%/min, ABS 在 435 °C 时出现了最大失重率为 41.13%/min。与 PS 相比, ABS 峰值点对应的温度略高,失重速率相当,表明 ABS 的热稳定性略高于 PS。基于以上分析,可看出 6 种塑料的热稳定性依次为 $\text{PE} > \text{PP} > \text{ABS} > \text{PS} > \text{PVC}_{\text{S-65}} > \text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 。

3.2 水热条件对 PVC 脱氯率的影响

3.2.1 水热温度对 PVC 脱氯率的影响

水热温度对 PVC 脱氯率的影响如图 4(a)所示。在 210~230 °C 的温度范围内, $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 和 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 脱氯率随水热温度升高呈现出不同的变化趋势。水热温度 210 °C、实验压力 1.91 MPa 时, $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 和 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 的脱氯率分别为 1.84% 和 2.04%, 处于较低的水平。这是因为 PVC 的起始分解温度为 220 °C, 210 °C 时不能够破坏 PVC 自身结构的稳定性, 因此脱氯率较低。水热温度升高到 220 °C、实验压力随之升高到 2.32 MPa, $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 的脱氯率增长至 67.99%, 增长量为 66.15%, 表明升高水热温度是促进 PVC 脱氯率的关键因素。 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 的脱氯率为 3.25%, 无明显增长。一方面, $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 比 $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 具有更强的热稳定性, 所以相同的水热温度下, $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 自身结构更难被破坏, 脱氯率较低; 另一方面, $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 受热后体积膨胀较大, 且内部形成丰富的孔隙结构, 增大了 PVC 与水的接触面积, 有利于水向 PVC 内部渗透, 加快了传热传质速率, 增大了氯的脱除效率。水热温度升至 230 °C, 实验压力为 2.80 MPa 时, $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 的脱氯率继续增长达到 82.35%, 但增长量下降为 14.36%。此时 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 的脱氯率仍无明显变化, 为 3.75%, 说明 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 水热脱氯起始温度高于 230 °C。由于 $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 和 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 具有不同的热稳定性和热膨胀性, 所以在水热环境中的起始分解温度不同, 当水热温度低于 PVC 起始分解温度时, 脱氯率处于较低的水平。 $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 水热脱氯起始温度在 210~220 °C 之间, 因此当水热温度从 210 °C 升至 220 °C 时, $\text{PVC}_{\text{HB-65}}$ 的脱氯率迅速增长。 $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 水热脱氯起始温度高于 230 °C, 因此在 210~230 °C 的水热温度范围内, $\text{PVC}_{\text{S-65}}$ 的脱氯率均较低。

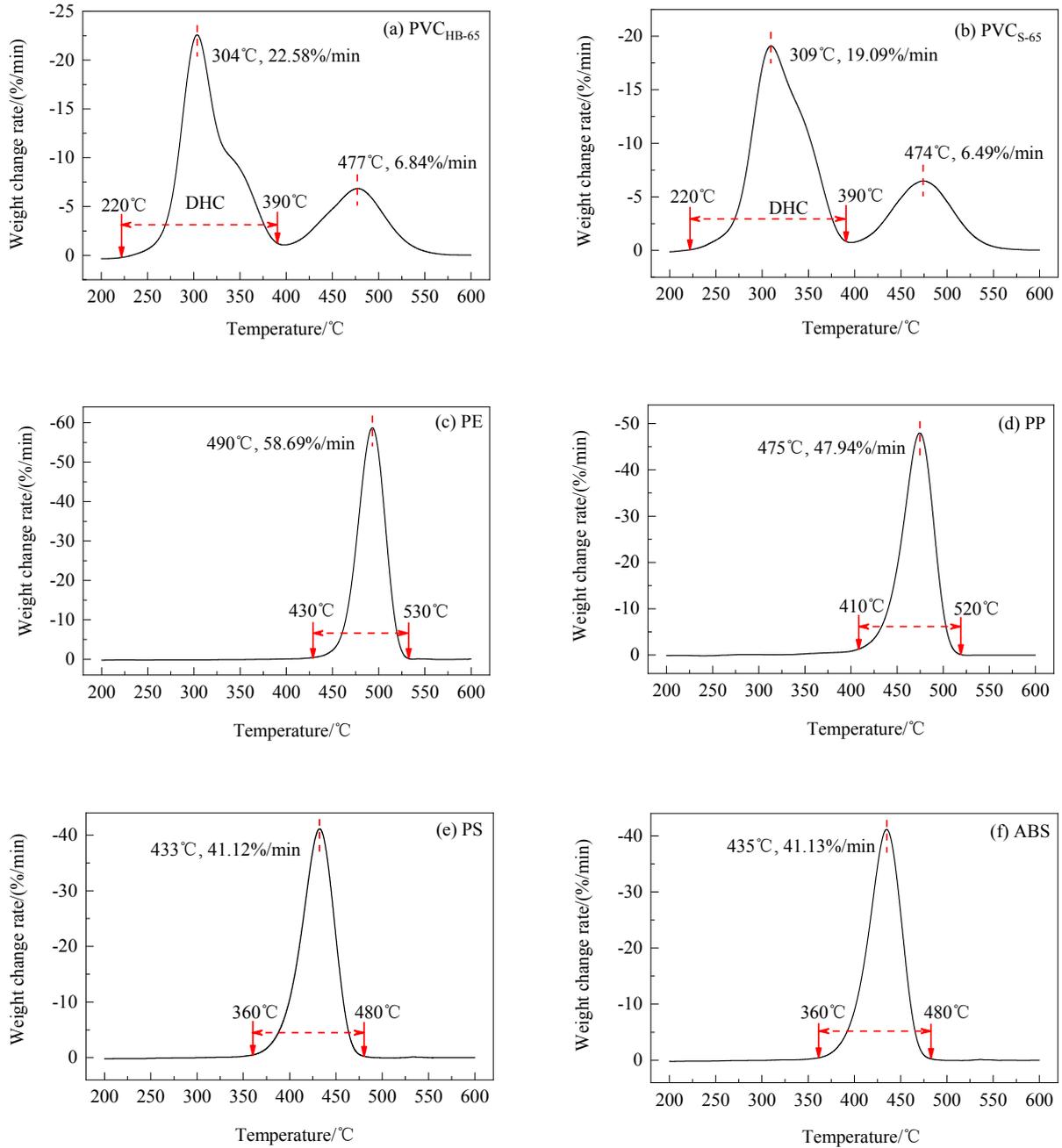


图 3 塑料热重实验的失重变化率

Fig.3 Weight change rates of plastic thermogravimetric experiments

3.2.2 保温时间对 PVC 脱氯率的影响

在温和的水热温度条件下，延长保温时间是促进 PVC 脱氯率增长的另一关键因素。保温时间对 PVC 脱氯率的影响如图 4(b)所示。保温时间 1~5 h，PVC_{HB-65} 和 PVC_{S-65} 脱氯率随保温时间延长的变化趋势分为三个不同的阶段。第一阶段为脱氯率低值徘徊阶段，PVC_{HB-65} 在保温时间 1, 2 h 的脱氯率分别为 0.80%和 1.04%，表明虽然反应温度高于 PVC_{HB-65} 水热脱氯的起始温度，但

为了达到较高的脱氯率仍需一定反应时间。与 PVC_{HB-65} 相同，PVC_{S-65} 脱氯率在保温时间 1, 2 h 也处于较低水平，分别为 0.52%和 0.71%。第二阶段为脱氯率快速增长阶段，PVC_{HB-65} 脱氯率在保温时间 2~3 h 发生了快速增长，从 1.04%增长至 67.99%，增长量为 66.95%。随后，脱氯率在保温时间 3~4 h 内继续增长，从 67.99%增至 84.08%，增长量降为 16.09%。与 PVC_{HB-65} 脱氯率增长趋势不同，PVC_{S-65} 脱氯率在保温时间 2~3 h 内仅小幅

增长, 从 0.71% 增至 3.75%, 增长幅度为 3.04%。脱氯率在保温时间 3~4 h 内快速增长, 从 3.75% 增至 85.58%, 增长幅度升高达 81.83%。PVC_{HB-65} 和 PVC_{S-65} 脱氯率随保温时间延长均出现了快速增长阶段, 但出现的时间点不同, PVC_{HB-65} 在 2~3 h 内, PVC_{S-65} 在 3~4 h 内, 当保温时间为 4 h 时, PVC_{HB-65} 和 PVC_{S-65} 的脱氯率在相同水平。PVC_{S-65} 具有更强的热稳定性和较弱的热膨胀性, 所

以相同水热温度下得到相同脱氯率需更长的反应时间, 这是 PVC_{S-65} 脱氯率快速增长阶段相对延迟的原因。第三阶段为脱氯率高水平稳定阶段, PVC_{HB-65} 和 PVC_{S-65} 在保温时间为 5 h 的脱氯率分别为 84.40% 和 86.74%, 相比于保温时间为 4 h 时的脱氯率相对稳定, 表明过长的保温时间对 PVC 脱氯率无明显促进作用。

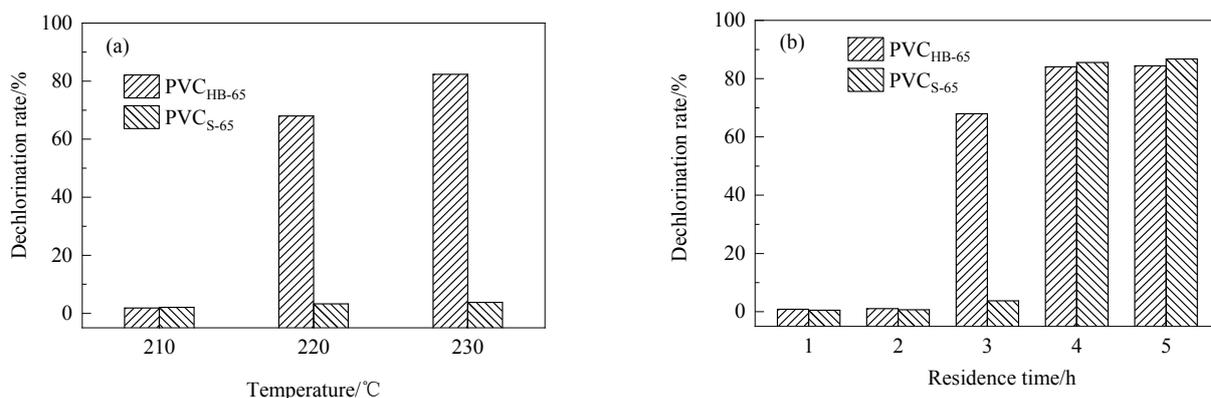


图4 水热条件对 PVC 脱氯率的影响

Fig.4 Effects of hydrothermal operating conditions on dechlorination rate of PVC

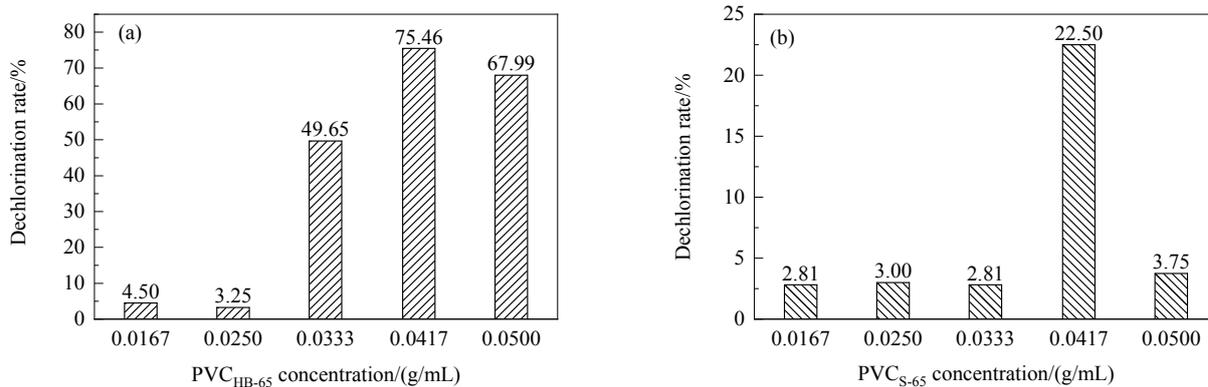


图5 反应物浓度对 PVC 脱氯率的影响

Fig.5 Effects of reactant concentrations on dechlorination rate of PVC

3.2.3 反应物浓度对 PVC 脱氯率的影响

反应物浓度对 PVC_{HB-65} 和 PVC_{S-65} 脱氯率的影响分别如 5(a) 和 5(b) 所示。在水热温度和保温时间一定的情况下, PVC 脱氯率随反应物浓度增加先升高后下降。反应物浓度为 0.0167 和 0.0250 g/mL, PVC_{HB-65} 的脱氯率分别为 4.50% 和 3.25%。反应物浓度增加至 0.0333 g/mL, PVC_{HB-65} 脱氯率增至 49.65%, 增长量为 46.4%。反应物浓度为 0.0417 g/mL, PVC_{HB-65} 的脱氯率增至最大值 75.46%。反应物浓度为 0.0500 g/mL, PVC_{HB-65} 的脱氯率降至 67.99%。PVC_{S-65} 在微型反应釜中的最佳水热浓度与 PVC_{HB-65} 相同, 此时脱氯率为 22.50%。反应物浓

度为 0.0167~0.0333 g/mL, PVC_{S-65} 的脱氯率分别为 2.81%, 3.00% 和 2.81%, 整体处于较低水平。反应物浓度为 0.0417 g/mL, PVC_{S-65} 的脱氯率迅速升至最大值。反应物浓度增至 0.0500 g/mL, 脱氯率降至较低水平, 为 3.75%。在一定水热条件下, PVC_{HB-65} 和 PVC_{S-65} 均存在最佳反应物浓度使脱氯率最大。反应物浓度较小时, 水热过程产生的 HCl 气泡少, 不利于 PVC 体积膨胀和内部孔隙结构的形成, PVC 比表面积小, 与水接触不充分, 阻碍了氯脱除; 反应物浓度过大时, 一方面过多的 PVC 在反应釜内不能有效膨胀, 另一方面脱除的 HCl 气体在水蒸气中达到饱和浓度后会抑制进一步的脱氯反

应,因此脱氯率也较低。

3.3 混合塑料水热过程中的协同作用

PVC_{HB-65}和PVC_{S-65}单独与PE,PP,PS,ABS混合水热脱氯结果如图6(a)和6(b)所示。在混合比1:1的条件下,PVC_{HB-65}和PE,PP,PS,ABS混合水热脱氯率分别为4.4%,3.8%,32.4%和4.5%,与该条件下PVC_{HB-65}单独水热脱氯率75.46%相比,降低量分别为71.06%,71.66%,43.06%和70.96%,表明PE,PP,PS,ABS的加入抑制了PVC_{HB-65}水热脱氯反应,阻碍了氯脱除。4种塑料中PS

与PVC_{HB-65}混合水热脱氯率最高,抑制作用最弱。最佳反应物浓度时PVC_{S-65}的水热脱氯率为22.50%,与PE,PS混合水热脱氯率分别为30.7%和69.2%,增加量分别为8.20%和46.70%;与PP,ABS混合水热脱氯率分别为3.45%和4.35%,降低量分别为19.05%和18.15%。PE和PS与PVC_{S-65}混合水热提高了脱氯率,促进了PVC_{S-65}氯的脱除;而PP和ABS与PVC_{S-65}混合水热降低了脱氯率,抑制了PVC_{S-65}的氯脱除。

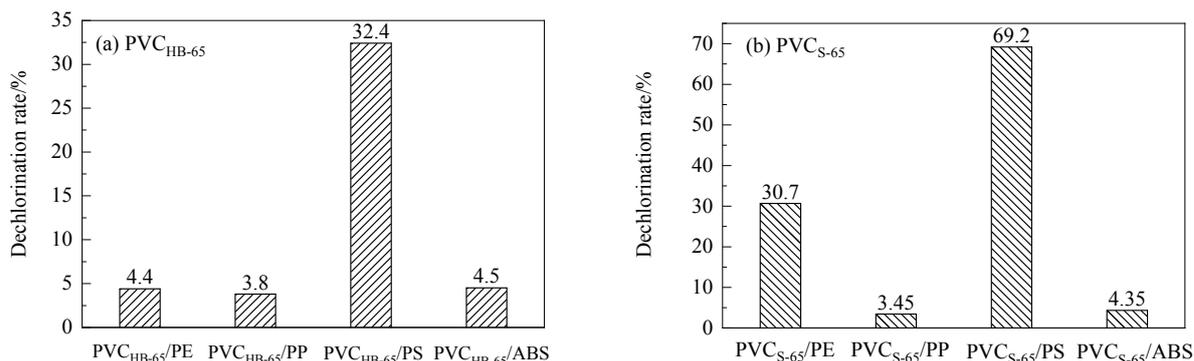


图6 塑料混合水热对PVC脱氯率的影响

Fig.6 Effects of mixed plastics hydrothermal on dechlorination rate of PVC

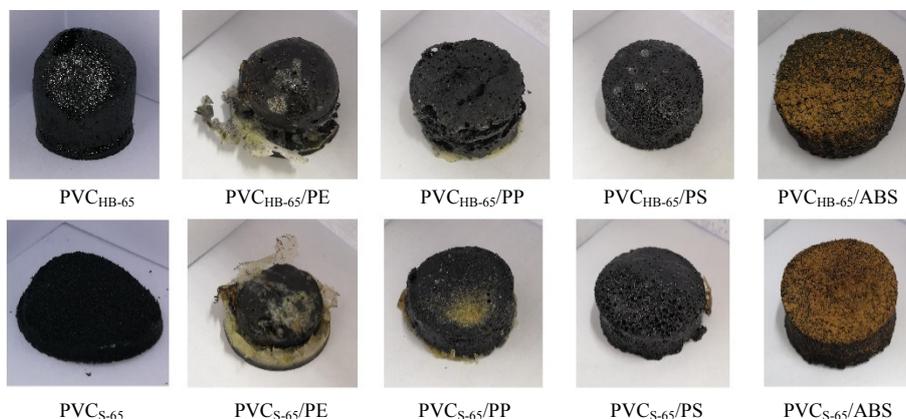


图7 塑料热膨胀性测试结果

Fig.7 Test results of thermal expansion of plastics

为研究样品结构性能对PVC水热中氯迁移的影响及混合塑料水热过程中的协同作用机理,PVC_{HB-65}和PVC_{S-65}与4种通用塑料混合热膨胀性测试结果如图7所示。观察两种PVC在固定容器中随温度由室温增加至220℃后的表现形貌变化,可看出,随着氯的脱除,PVC样品的表现形貌发生显著变化,颜色由白色变成黑色,原本相互独立的树脂粉末聚集成团,体积发生不同程度膨胀。袁国安等^[17]利用高清红外摄像头记录了PVC从室温升至500℃热解反应进程中的图像序列,并把

PVC裂解分为融化、第一裂解段、准稳定段和第二裂解段4个阶段,发现在第一裂解段和第二裂解段PVC表面产生大量的气泡,气泡在表面破裂使得表面积扩张。两种样品中,PVC_{HB-65}的体积发生了较大幅度的膨胀,其下半部分呈圆柱状,顶部呈半球状,内部形成了丰富的孔隙结构。PVC_{S-65}的体积未发生明显的膨胀,整体上呈圆饼状,与PVC_{HB-65}相比,内部孔隙较少。这是因为两种PVC热稳定性不同,PVC_{HB-65}热稳定性较弱,在实验条件下热解处于第一裂解段,HCl气体的逸出产生

气泡,促进了体积膨胀和内部孔隙结构的形成;而PVC_{S-65}热稳定性较强,热解处于融化段,塑料粉末仅发生聚团,内部孔隙也较少。水热过程中,由于PVC_{HB-65}热稳定性差,热膨胀率高,内部更容易形成孔隙结构,有利于增加水与塑料的接触面积,提高传热传质速率,从而强化脱氯。而PVC_{S-65}的热稳定性较好,膨胀性较差,相同条件下形成的孔隙少,对应比表面积小,与PVC_{HB-65}相比,水与塑料的接触机会相对较少,不利于氯的脱除。结果表明,为获取更高的脱氯率,PVC_{S-65}的反应条件更苛刻,需要更高的水热温度和更长的保温时间。

PVC水热脱氯以脱HCl消去反应为主要途径^[14],氯的脱除主要通过拉链式机制(Zipper Mechanism),相邻的单体单元通过脱除与C-C相连的-H-和-Cl-,形成HCl以气体的形式逸出,同时形成多烯烃。HCl气体溶于去离子水中形成HCl溶液,水热处理后PVC中的有机氯转化为HCl溶液中的无机氯。HCl溶液中的氯为PVC水热过程中脱除的全部氯。由于实验温度较低,PVC水热过程中产生的不凝结性气体极少,因此气体产物被忽略;固体产物是水热炭,其颜色为深褐色或黑色,是一种优质的固体燃料,并且具有清洁、高效地转化为化工原材料的潜力。水热反应没有质量转移的限制,HCl溶液中的无机氯和水热炭中的有机氯之和为PVC中的总氯。PVC_{HB-65}与PE混合时,PE会在PVC_{HB-65}表面形成一个包裹层,随着PVC_{HB-65}受热体积膨胀,PE包裹层被冲破逐渐脱落。PE包裹层不仅抑制了PVC_{HB-65}体积膨胀,而且阻挡了HCl气体及时外逸,因此在混合水热时,脱氯率较低。PVC_{S-65}与PE混合时,PVC_{S-65}表面同样形成了一个PE包裹层,但与PVC_{S-65}单独热解相比,PVC_{S-65}体积发生了较大膨胀,顶部为半球状并有孔隙结构,冲破包裹层后HCl气体逸出,因此在混合水热时,PE的添加促进了样品的膨胀,增加了样品的比表面积,有利于促进水解反应进行,从而提高PVC_{S-65}脱氯率。两种PVC与PP混合时,PVC和PP完全融合,体积未发生明显膨胀,而且在PVC_{S-65}表面可观察到黄色PP熔融层,阻碍HCl气体逸出,因此PP的添加抑制了两种PVC的水热脱氯。PS与PVC混合时,两种塑料完全融合,PS促进PVC_{S-65}热膨胀,而抑制PVC_{HB-65}热膨胀,与前两组相比,表面形成了一定的孔隙,因而水热脱氯率比前两组更高。与PVC_{S-65}水热相比,PS促进PVC_{S-65}的热膨胀,共水热中形成的孔隙更发达,因而脱氯率高。混合水热时,PS抑制PVC_{HB-65}的膨胀,比表面积也较小,与PVC_{HB-65}单独水热相比,脱氯率低。PVC_{HB-65}与ABS混合水热时,体积膨胀受到抑制,且表

面孔隙被软化后的ABS堵塞,HCl气体的逸出受限,因而液体样品中的氯含量低,脱氯率低。PVC_{S-65}与ABS混合水热时,尽管样品体积膨胀得到促进,但同样因为ABS覆盖,HCl气体外逸受到限制,因而脱氯受限制,脱氯率低。

4 结论

不同型号的PVC自身性能存在一定的差异,选用PVC_{HB-65}和PVC_{S-65}作为原材料考察PVC自身性能、水热温度、实验压力、保温时间、反应物浓度对水热脱氯率的影响。在塑料混合水热实验中,研究了PVC单独与PE,PP,PS,ABS混合水热脱氯的协同效应,得到如下结论:

(1) PVC_{HB-65}热稳定性弱,受热体积膨胀较大,水热脱氯起始温度为210~220℃,水热温度220℃时脱氯率在保温时间2~3h时快速增长;PVC_{S-65}热稳定性强,受热体积膨胀较小,水热脱氯起始温度高于230℃,水热温度220℃时脱氯率在保温时间3~4h快速增长。

(2) PVC_{HB-65}与PVC_{S-65}热稳定性差异是导致水热脱氯初始温度和氯脱除速度不同的内在因素。水热温度、保温时间和反应物浓度是影响PVC脱氯率的关键外在因素。PVC_{HB-65}与PVC_{S-65}在微型反应釜中的最佳水热浓度都是0.0417g/mL。

(3) 塑料混合水热脱氯协同效应不同。在实验条件下,PP和ABS对两种型号PVC水热过程中氯的脱除均起抑制作用,PVC_{HB-65}脱氯率降低量分别为71.66%和70.96%,PVC_{S-65}脱氯率降低量分别为19.05%和18.15%。PE和PS对PVC_{HB-65}氯的脱除起抑制作用,脱氯率降低量分别为71.06%和43.06%;而PE和PS对PVC_{S-65}氯的脱除起促进作用,脱氯率升高量分别为8.20%和46.70%。

参考文献

- [1] Zhou H, Meng A H, Long Y Q, et al. An overview of characteristics of municipal solid waste fuel in China: physical, chemical composition and heating value [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36: 107-122.
- [2] Zhou H, Long Y Q, Meng A H, et al. Thermogravimetric characteristics of typical municipal solid waste fractions during co-pyrolysis [J]. *Waste Management*, 2015, 38(1): 194-200.
- [3] El-Rub Z A, Bramer E A, Brem G. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(22): 6911-6919.
- [4] 李晓东, 杨忠灿, 严建华, 等. 垃圾焚烧炉氯源对氯化氢和二噁英排放的影响 [J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(6): 1047-1050.
Li X D, Yang Z C, Yan J H, et al. Effects of chlorine sources on hydrogen chloride and dioxins emissions from waste incinerators [J].

- Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(6): 1047–1050.
- [5] 徐旭, 严建华, 岑可法. 垃圾焚烧过程二恶英的生成机理及相关理论模型 [J]. 能源工程, 2004, (4): 42–45.
Xu X, Yan J Y, Cen K F. Formation mechanism of dioxin in waste incineration process and related theoretical models [J]. Energy Engineering, 2004, (4): 42–45.
- [6] Zhang Y N, Liu S Y, Fan L L, et al. Oil production from microwave-assisted pyrolysis of a low rank American brown coal [J]. Energy Conversion & Management, 2018, 159: 76–84.
- [7] Aznar M P, Caballero M A, Sancho J A, et al. Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant [J]. Fuel Process Technology, 2006, 87: 409–420.
- [8] Wan J Q, Lian J, Wang Y, et al. Investigation of cellulose supramolecular structure changes during conversion of waste paper in near-critical water on producing 5-hydroxymethyl furfural [J]. Renewable Energy, 2015, 80: 132–139.
- [9] Shen Y F, Zhao R, Wang J F, et al. Waste-to-energy: dehalogenation of plastic-containing wastes [J]. Waste Management, 2016, 49: 287–303.
- [10] Endo K, Emori N. Dechlorination of poly(vinyl chloride) without anomalous units under high pressure and at high temperature in water [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(1): 113–117.
- [11] Li T, Zhao P T, Lei M, et al. Understanding hydrothermal dechlorination of PVC by focusing on the operating conditions and hydrochar characteristics [J]. Applied Sciences, 2017, 7(3): 256–265.
- [12] Yao Z L, Ma X Q. Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride wastes with bamboo [J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 302–309.
- [13] He C, Giannis A, Wang J Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: hydrochar fuel characteristics and combustion behavior [J]. Applied Energy, 2013, 111(Complete): 257–266.
- [14] Zhao P T, Li Z Z, Li T, et al. The study of nickel effect on the hydrothermal dechlorination of PVC [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 152: 38–46.
- [15] Sánchez-Jiménez P E, Perejón A, Criado J M, et al. Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) [J]. Polymer, 2010, 51(17): 3998–4007.
- [16] Starnes W H, Ge X. Mechanism of autocatalysis in the thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) [J]. Macromolecules, 2004, 37(2): 352–359.
- [17] 袁国安, 王中慧, 陈德珍, 等. PVC 裂解过程中的形貌学特征参数及其对裂解过程的表征 [J]. 化工学报, 2013, 64(8): 3009–3016.
Yuan G A, Wang Z H, Chen D Z, et al. Morphological parameters characterizing pyrolysis process of waste polyvinyl chloride plastics [J]. CIESC Journal, 2013, 64(8): 3009–3016.