

PVC类废塑料在冷态流化床中流化行为的研究

张爽^{1,2}, 陈宇², 吴玉龙², 杨明德², 陈镇², 唐娜¹

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457;
2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 在 $\Phi 50$ mm \times 800 mm 圆柱体的冷态流化床反应器中, 对 PVC 类废塑料、石英砂及其混合物的流化特性进行了研究。研究了 PVC 颗粒粒径与混合物料中 PVC 质量分数对混合物料的流化特性的影响规律, 得到指导热态实验的关键参数。实验结果表明, PVC 颗粒粒径与混合物料中 PVC 质量分数会影响混合物料的最小流化速度, 也会影响 PVC 颗粒与石英砂混合的均匀度。混合物料中 PVC 的质量分数越小, 其最小流化速度就越小, 混合物料也越容易实现充分混合; PVC 颗粒为 Geldart B 类颗粒, 但由于形状不规则, 黏性力大, 塌落特性明显, 流化性能较差, 显示出 C 类颗粒的流化特性, 同时实际的最小流化速度要大于理论最小流化速度。PVC 与石英砂混合物料冷态流化行为的研究结果为热态流化床降解 PVC 颗粒提供了基础数据和实践依据。

关键词: PVC; 冷态流化床; 流化行为; 资源化利用

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0059-05

Study on fluidization characteristics of PVC wastes in cold fluidized bed

ZHANG Shuang^{1,2}, CHEN Yu², WU Yu-long², YANG Ming-de², CHEN Zhen², TANG Na¹

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin Science and Technology University, Tianjin 300457, China;
2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The fluidization characteristics of PVC wastes and quartz sand as well as their binary mixture are studied in the $\Phi 50$ mm \times 800 mm cold fluidized bed of cylinder. The effects of the size of PVC particles and the content of PVC in the mixture on the fluidization characteristics are investigated. Some important parameters are obtained. The results show that the minimum fluidization velocities and mixing extent are affected by the size of PVC particles and the mass fraction of PVC in the mixture. The less the mass fraction of PVC in the bed, the lower the minimum fluidization velocities and the better mixing is easily achieved. Due to strong viscous force and difficult to fluidize, the fluidization characteristics of PVC particles is similar to that of Geldart C, though it belongs to Geldart B group. The experimental minimum fluidization velocity is higher than the theoretical value. The results of fluidization characteristics in cold fluidized bed can be the reference for degradation of PVC in hot fluidized bed.

Key words: PVC; cold fluidized bed; fluidization characteristic; resource utilization

环境与发展已成为全球普遍关注的焦点, 垃圾处理问题, 特别是塑料固体废弃物的处理问题正日益受到业内人士和全社会的关注^[1]。中国的垃圾数量巨大, 塑料废弃物占垃圾总质量的 8% ~ 15%, 体积分数高达 30%^[2]。含氯塑料是塑料废弃物的重要组成部分, 其中聚氯乙烯 (PVC) 是仅次于聚乙烯的第二大通用塑料, 占塑料废弃物的 40%。大量塑料废弃物不仅造成了严重的环境污染, 而且导致了资源的极大浪费。传统废塑料的处理方法均是采用填埋法和焚烧法, 但是这些方法都不可避免地造成了占用耕地、污染水源及排放大量废气等一系列问题。将废旧塑料热解转换为更利于应用的高能物质, 如可燃气体、燃料油和固态焦炭等, 是最有应用

前景的方法^[3-7]。

废塑料回收制取燃料和化学品的研究已有 20 多年的历史^[8-9], 其中, 德国、英国和日本等都有一定的研究^[10-13], 国内的研究者们也对此开展了大量的工作^[14-16], 取得了很大的进展, 但也存在着诸多困难, 由废塑料等引起的白色污染问题仍然是人类社会面临的主要污染问题之一。因此塑料废弃物, 特别是含氯塑料废弃物的无害化和资源化处理成为了重要的研究方向。

气固流化床具有热容量大、温度均匀、物料升温速率快、易于实现稳定连续运行和大规模生产等优点, 非常适用于废旧塑料的热解工艺^[17]。将 PVC 与惰性床料混合后放入流化床中进行流化, 属于

收稿日期: 2011-03-24

基金项目: 国家“863 计划”资助项目 (2008AA06Z342)

作者简介: 张爽 (1985-), 男, 硕士生, 研究方向为废弃物资源化利用; 吴玉龙 (1972-), 男, 博士, 副教授, 主要从事于资源化工转化技术的研究, 010-89796086, wylong@tsinghua.edu.cn。

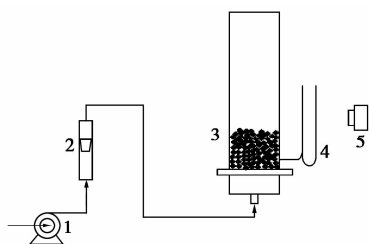
双组分流化,不少研究者曾对双组分混合物的最小流化速度进行了大量研究,得出了多个预测双组分混合物最小流化速度的定量方程,由于这些定量方程都含有两组分的最小流化速度,而颗粒的单独流化很难实现,其最小流化速度无法得到^[18]。采用冷态流化床研究颗粒的流化特性的研究已有很多报道,闫涛等^[19]通过流化床研究了聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)等城市生活垃圾的流动特性;王铭华等^[17]对不同粒径电路板塑料颗粒流化特性进行了研究。除此之外,污泥、生物质、煤和木屑等在冷态流化床中流化特性也有相关报道^[20-23],但是单独针对 PVC 颗粒的流化特性的研究尚未见报道,通过冷态流化实验对 PVC 与惰性颗粒的流化特性进行研究,对 PVC 在后续热态流化床中的热解资源化利用具有重要意义。

实验在冷态流化床中对 PVC 废塑料单独流化以及与石英砂载体混合物料流化的特性进行了研究,考察了 PVC 颗粒粒径与混合物料中 PVC 含量对流化特性的影响规律,为进一步采用热态流化床降解 PVC 颗粒提供了基础数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置主要由流化床、流量计和测试系统 3 部分组成(如图 1 所示)。通过高纯氮气瓶对流化床进行供气,采用 LZB-10 玻璃转子流量计计量载气的流量。



1—气源;2—流量计;3—冷态流化床;4—压差计;5—数码相机

图 1 实验装置

流化床的内径为 50 mm,高 800 mm。测压孔位于分布板上方 5 mm 处,压差计中的液体选用相对密度为 1.5947(20℃/4℃ 水)的四氯化碳。气体分布板为不锈钢丝网,颗粒的流化行为通过佳能数码相机(Canon,IXUS75)拍摄,将拍摄过程导入计算机,使用软件对录像进行数据处理。

1.2 实验材料

实验所用的 PVC 类废塑料颗粒由新疆天业集团股份有限公司提供,热载体选用 40~60 目的石英砂。为了研究粒径对 PVC 流化特性的影响,将原料 PVC 经过标准筛筛分成粒径大小不同的 2 种颗粒进行实验。实验所选取的物料根据 Geldart^[24]所报道的分类方法对其颗粒类型进行分类。实验材料的相关性质如表 1 所示。

表 1 实验材料的相关性质

材料	颗粒平均直径/ μm	颗粒密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	颗粒类型
大颗粒 PVC	250~420	359.01	
小颗粒 PVC	74~124	463.83	Geldart B
石英砂	250~420	1180.76	

1.3 实验方法

实验过程中,选择不同粒径的 PVC 颗粒单独或与石英砂混合作为流化物料,加入量均为 300 g。实验具体步骤如下:先将物料加入到流化床中,然后开启氮气瓶,逐步增加载气流量,直到物料充分流化,同时记录整个过程床层的压降,根据压降-流化速度关系曲线确定整个床层的最小流化速度;物料塌落实验是先通入氮气使床层处于充分流化状态,然后关闭气流,用数码相机拍摄整个塌落过程,得到床层高度和流化速度与时间的关系;为了更好地观察两者的混合情况,在进行混合实验之前,先对石英砂进行染色处理,烘干 24 h 之后过筛,取 40~60 目的石英砂进行实验,实验过程中保持石英砂的质量不变,不断改变 PVC 的质量分数来观察两者的混合情况,从而得出两者的混合效果与 PVC 质量分数之间的关系。

(上接第 58 页)

参考文献

- [1] 袁彦超,陈炳稔,王瑞香. 甲醛、环氧氯丙烷交联壳聚糖树脂的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(1):53-57.
- [2] 胡宗智,张莹,林木良,等. 壳聚糖改性膜材料的研究(I):壳聚糖与聚乙烯醇共混[J]. 广州化工,2002,30(4):5-7.
- [3] 梁媛媛,余鹏,胡星琪. 壳聚糖生物医用共混材料[J]. 化工新型

材料,2004,32(9):13-16.

- [4] 胡涛,张强华,李东,等. 改性凹凸棒石黏土处理含氟废水的研究[J]. 非金属矿,2006,29(3):52-55.
- [5] 曲荣君,刘庆剑. 天然高分子吸附剂研究 II:镍离子模板壳聚糖树脂的合成及特性[J]. 高分子材料科学与工程,1996,12(4):140-143.
- [6] 舒畅,马高军,吴洁. 壳聚糖/凹凸棒复合树脂的制备工艺研究[J]. 淮阴工学院学报,2010,19(3):85-88. ■

2 实验结果及分析

2.1 不同粒径颗粒的流化实验

局部流化是指颗粒在完全流化前由固定床到流化床之间的过渡阶段,局部流化速度则是颗粒由固定床转为局部流化时的速度,通过对实验过程进行跟踪摄像得到。最小流化速度是流化床由非稳定流化到稳定流化转变时的风速,对应曲线中压降由增大到平稳时的转变风速。图2是不同粒径的PVC和石英砂单独流化的压降-流化速度曲线。实验结果表明,整个床层的压降-流化速度曲线上固定床与流态化床之间存在明显的过渡阶段。

图2(a)是粒径为250~420 μm、质量为300 g的PVC颗粒单独流化时得到的压降-流速曲线。从图中可以看出,当风速小于0.085 m/s时,压降随着风速的增加而明显变大,当风速达到0.099 m/s后,床层压降不再随流速变化而变化,曲线基本保持水平,表明PVC颗粒已完全处于流化状态。图2(b)和(c)分别是小颗粒PVC(74~124 μm)和石英砂的压降-流速曲线。从图中可以看出粒径较小的颗粒需要的最小流化速度要大于较大粒径所需的最小流化速度,这可能与PVC颗粒的形状不规则、球形度较低相关,PVC颗粒在流化过程中颗粒间的黏性力较大。因此,虽然PVC颗粒为Geldart B类颗粒,但其流化近似于C类颗粒的流化特性^[24]。在床料质量相同的情况下,小颗粒PVC的填充高度要高于大颗粒,同时流化过程中小颗粒彼此之间的摩擦也要

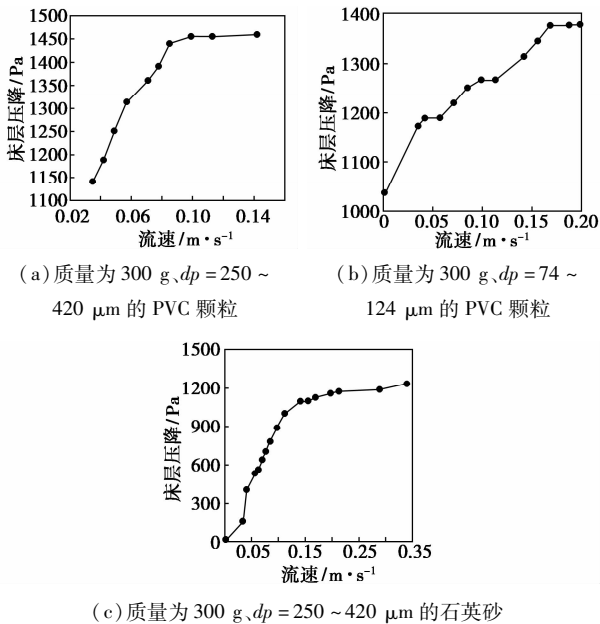


图2 压降-流化速度曲线

大于大颗粒,随着风速的增加,摩擦也将不断增加。此外,实验过程中发现PVC颗粒粒径越小在流化过程中被带出的量越多,因此在实验中,PVC的粒径不宜选择太小。

2.2 塌落实验

图3是粒径为74~124 μm、质量为300 g的PVC颗粒床层塌落曲线。整个塌落实验中,床层从开始塌落到静止需要约9 s。对塌落曲线进行数学处理,可以求得单位时间床层界面的下降高度,即塌落速率。图4反映了塌落速率随时间的变化关系,从图4中可以看出,颗粒的床层塌落呈现明显的两阶段特征:线性脱气阶段和浓相压缩阶段。线性脱气阶段为床层塌落过程迅速,床层从开始塌落到静止不动时间短,与自由落体运动相似;浓相压缩阶段

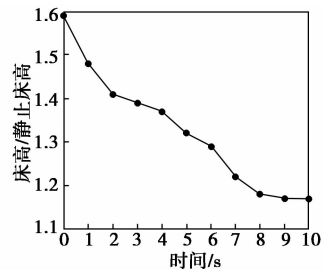


图3 PVC床层塌落高度和时间关系曲线

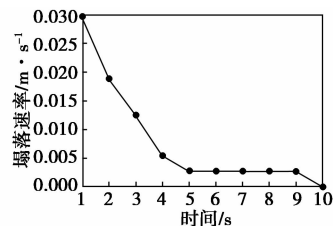


图4 PVC床层塌落速度与时间关系曲线

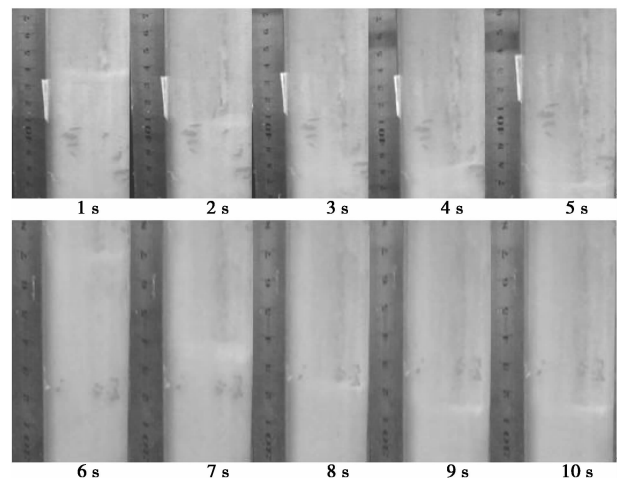


图5 不同时刻床层塌落照片

为颗粒之间气体的溢出过程,由于颗粒之间结构疏松,当彼此接触承受重力作用时,颗粒会发生弹性形变,使颗粒之间的残余气体得以充分排出。在本实验条件范围内,线性脱气阶段一般在 2~3 s 内完成,浓相压缩一般约在 6 s 完成。当床层料面不再继续下落时,全床呈自然堆积状态,此时的床层料高为静止床高(H_0),床层密度为颗粒堆积密度。图 5 是不同时刻下床层塌落照片。

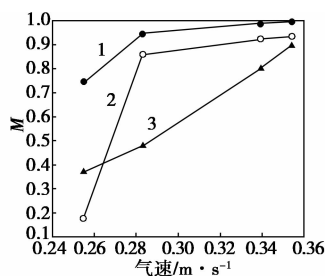
2.3 混合实验

选用 Rowe 混合指数来表示沉积组分在上半部、下半部浓度分布。混合指数 M 为床层顶部沉积组分(石英砂)的浓度与其在床层中的平均浓度之比。对于完全分离体系, $M=0$;对于完全混合体系, $M=1$;大多数分离操作均介于两者之间。选择不同比例的 PVC 和石英砂进行实验,以确定两者的混合情况对实验的影响。实验条件见表 2。

表 2 混合分离实验条件

石英砂质量/g	PVC 质量/g	时间/s	PVC 质量分数/%
150	10	10	6.25
150	30	10	16.67
150	50	10	25.00

从图 6 中可以看出,在 PVC 和石英砂双组分混合物质量分数一定时,随着气速的增加,PVC 和石英砂的混合逐渐占据优势,床层体现出较好的传质过程。当气体进入床层后,气速较小时,由于石英砂和 PVC 堆积密度不同,气体不能使石英砂流化,这时床层上部 PVC 含量较大,总体含量占整个床层 PVC 总量的 90% 以上,分离现象明显,混合指数较小。随着气速的增大,气泡引起床层大量扰动,混合开始占优势,床层上部石英砂和床层底部 PVC 的含量均有增加,床层的混合指数增大。当气速增加到 0.354 m/s,床层达到了完全混合,沿着床高 PVC 的含量接近一个定值,此时,床层混合效果最好,混合



PVC 质量分数/%: 1—6.25; 2—16.67; 3—25.00

图 6 石英砂和 PVC 的混合指数

指数达到最大。气速继续增大时,密度小的 PVC 开始扬析。不同质量分数的 PVC 和石英砂双组分混合物在相同的气速下,随着 PVC 质量分数的减少,混合指数变大,床层上部的石英砂质量分数占整个床层石英砂的质量分数随之增加。因此,PVC 质量分数越小,越有利于 PVC 和石英砂的混合。

2.4 最小流化速度的计算

在流化过程中,PVC 颗粒经过了局部流化、鼓泡到完全流化。完全流化时流化床压降不再随气速的增加而增大,整个床层呈现出流体的性质,此时对应的流速为最小流化速度。根据压降-流化速度曲线可以得出大颗粒 PVC、小颗粒 PVC 和石英砂的最小流化速度分别为 0.099、0.169、0.142 m/s。

理论最小流化速度的计算,根据公式^[14]:

$$R_{\text{cmf}} = 0.0882Ar^{0.528}$$

其中 Ar 为阿基米德数:

$$Ar = d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g / \mu^2$$

最小流化速度和雷诺数的关系式:

$$\mu mf = \mu Remf / \rho_g d_p$$

式中, d_p 为颗粒的当量直径; ρ_p 为颗粒密度; ρ_g 为气体密度; μ 为气体运动黏度; g 为重力加速度。

通过理论最小流化速度公式可以得到不同粒径颗粒的最小流化速度,计算结果见表 3。

表 3 理论最小流化速度

颗粒名称	颗粒尺寸/目	理论最小流化速度/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
大颗粒 PVC	40~60	0.040~0.053
小颗粒 PVC	120~200	0.022~0.031
石英砂	40~60	0.047~0.074

通过对理论最小流化速度和实际最小流化速度进行对比可知,理论最小流化速度随粒径的增大而增大,而实际测得的最小流化速度则随着粒径的增大而减小。这可能是由于 PVC 塑料颗粒的形状极不规则,颗粒间的黏性力较大,传统意义上的公式不能准确得到实际的最小流化速度,通过计算得出理论最小流化速度分别是实际最小流化速度的 40.4%~53.5%、13.0%~18.3%、33.1%~52.1%。即实际最小流化速度约是理论最小流化速度的 2 倍或更多^[19],这符合鼓泡流化床操作气速选择的一般规律。

3 结论

(1) 研究了 PVC 颗粒及石英砂热载体之间流化行为,实验表明 PVC 的粒径对流化行为的影响显

著。由于PVC颗粒形状极不规则,且颗粒间的黏性力较大,体现出近似于C类颗粒的流化特性,因此在塌落过程中塌落时间较长,床层塌落呈现出明显的线性脱气阶段和浓相压缩阶段。

(2)石英砂与PVC颗粒的配比对流化性能的影响也较为显著,PVC和石英砂双组分混合物在相同的气速下,随着PVC质量分数的减少,混合指数变大,床层上部的石英砂质量分数占整个床层石英砂的质量分数随之增加。因此,PVC质量分数越小,越有利于PVC和石英砂的混合。

(3)通过比较最小流化速度的理论计算值和冷态实测值发现,实际最小流化速度大于理论最小流化速度,其原因可能是由于颗粒形状很不规则,黏性力大。

参考文献

- [1] 李晓菁,乔冠军,陈杰璐. 等离子体引发自由基增强光催化降解医用PVC的研究[J]. 环境科学,2007,28(5):963-968.
- [2] 肖刚,池涌,倪明江,等. PVC塑料流化床气化试验研究[J]. 燃料化学学报,2005,33(6):708-709.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] SrumL, Grnli M G, Hustad J E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes[J]. Fuel,2001,80(9):1217-1227.
- [7] Huang H, Tang L. Treatment of organic waste using thermal plasma pyrolysis technology[J]. Energy Conversion and Management,2007,48(4):1331-1337.
- [8] Walenziewski J,Steininger M. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines[J]. Catalysis Today,2001,65(2/3/4):323-330.
- [9] Scott D S, Majerski P, Piskorz J, et al. Production of liquid fuels from waste plastics[J]. Canadian Journal of Chem. Eng,1999,77(5):1021-1027.
- [10] 袁兴中,曾光明,李彩婷,等. 废塑料裂解制取液体燃料新技术[M]. 北京:科学出版社,2004:80-81.
- [11] Ono T, Tabele G, Kobayashi A, et al. Manufacture of aromatic hydrocarbon oils by pyrolysis of waste polyolefin plastics: JP, 04180995[P]. 1991-03-20.
- [12] Ono T, Hirota T. Manufacture of low-boiling hydrocarbon oils: JP, 0386790[P]. 1991-09-25.
- [13] 冀星,钱家冀,王剑秋,等. 我国废塑料油化技术的应用现状与前景[J]. 化工环保,2000,20(6):18-22.
- [14] 魏颖,夏靖波,王师,等. 电阻层析成像(ERT)敏感场的仿真计算[J]. 东北大学学报:自然科学版,2000,21(4):372-275.
- [15] 李水清,池涌,李威武,等. 固定床PVC燃烧脱氯的机理和试验[J]. 环境科学,2001,22(2):95-100.
- [16] 季春生,吕子安,连晨舟,等. PVC燃烧时HCl的释放规律[J]. 高分子学报,2005,48(5):674-677.
- [17] 王铭华,郭庆杰,刘宝勇. 不同粒径电路板塑料颗粒流化特性[J]. 过程工程学报,2008,8(2):224-229.
- [18] 张济宇,彭辉. 二组分混合物的最小流化特性: II. 混合物平均物性与最小流化速度[J]. 燃料化学学报,1998,26(1):30-37.
- [19] 闫涛,朱琳,吴占松. 城市生活垃圾在流化床中的流动特性[J]. 清华大学学报:自然科学版,2005,45(2):228-234.
- [20] 侯风云,吕清刚,矫维红,等. 污泥颗粒与河砂混合流化特性的实验研究[J]. 过程工程学报,2007,7(2):223-228.
- [21] 朱金忠,陈雪莉,王辅臣. 稻草及热解半焦颗粒流化特性[J]. 过程工程学报,2010,10(1):46-50.
- [22] 孙留根,王云,袁朝新,等. 煤系高岭土的流态化煅烧冷态试验研究[J]. 矿冶,2009,18(3):41-43,74.
- [23] 王储,周肇秋,阴秀丽,等. 木屑在循环流化床中的流动特性研究[J]. 太阳能学报,2010,31(4):501-506.
- [24] Geldart D. Types of gas fluidization[J]. Powder Technology,1973,7(5):285-292. ■

欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网(www.distillation.net.cn)是由中国化工信息中心主办,服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容;设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站。联系方式:010-64444095;distillation@cheminfo.gov.cn。