

PVC 微波低温脱氯非热效应研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.03.001

刘珍¹ 王汉青²
黄雪³ 龚时予¹
吴启尧¹ 王子宸¹

1. 湖南工业大学
城市与环境学院
湖南 株洲 412007
2. 中南林业科技大学
土木工程学院
湖南 长沙 410018
3. 重庆宏伟环保工程
有限公司
重庆 400050

摘要:采用效应差异法中相同初末温度比较法,从脱氯率、HCl产率、脱氯半焦特性、能量产率和升温能耗方面对比分析微波加热和常规电加热两种方式下聚氯乙烯(PVC)的脱氯效果,探究PVC微波低温脱氯过程中的非热效应。研究表明:相同终温条件下,微波加热与电加热的PVC脱氯效率差别不大,微波加热脱氯效率稍高于电加热;微波加的HCl产率显著高于电加热;除220℃外,电加热脱氯半焦的C和H元素含量稍低于微波加热脱氯半焦,而Cl元素和O元素显著更高;微波加热产生的脱氯半焦的能量产率均高于电加热脱氯半焦。两种热源低温脱氯效果总体上差异较小,因此认为PVC微波低温脱氯过程不存在非热效应,两者之间的差异主要由微波热效应引起。

关键词: PVC; 微波; 电加热; 脱氯; 非热效应

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)03-0001-06

引文格式: 刘珍,王汉青,黄雪,等. PVC微波低温脱氯非热效应研究[J]. 包装学报, 2021, 13(3): 1-6.

0 引言

塑料包装废弃物资源化利用可以减少包装废弃物对环境的污染,是缓解资源短缺的有效途径。但是,某些含氯的塑料包装废弃物如聚偏二氯乙烯(poly(vinylidene chloride), PVDC)、氯化聚乙烯(chlorinated polyethylene, CPE)和聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)等,在资源化利用过程中容易产生氯化氢和氯气等腐蚀性气体。这些气体不仅会腐蚀热处理炉,缩短其使用寿命^[1],而且是剧毒污染物二噁英的前驱物^[2-3]。因此,对含氯的塑料包装废弃物进行脱氯预处理是实现其清洁能源化利用的有效途径,

且具有重要实际工程意义。

含氯塑料具有较高的介电损耗系数,因而其脱氯处理可采用微波技术^[4-6]。按微波与介质材料之间的相互作用机理,微波技术可分为两类:微波热效应与微波非热效应^[7]。介质材料吸收微波能后,将微波能通过介质损耗转化成热能的现象称为微波热效应。而介质材料吸收电磁能后,产生用温度和时间无法解释的系统响应称为微波非热效应^[8]。唐龙飞^[9]从反应热力学和动力学的角度,探究了煤炭脱硫过程中的微波非热效应。梁瑞红等^[10]发现微波非热效应可加速果胶链的断裂,提高果胶降解程度。刘昊等^[11]介绍了淀粉升温糊化过程中的微波热效应和非热效应。

收稿日期: 2021-03-12

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5139);湖南省教育厅科学研究基金资助项目(20C0647)

作者简介: 刘珍(1989-),女,湖南湘潭人,湖南工业大学讲师,博士,主要从事固体废弃物处理与资源化研究,
E-mail: yjs20117146@163.com

通信作者: 王汉青(1963-),男,湖南益阳人,中南林业科技大学教授,博士生导师,主要从事室内空气品质计算机仿真,建筑环境与设备节能技术研究, E-mail: hqwang2011@126.com

郭季锋^[12]研究发现, 煤炭联合过氧乙酸脱硫反应除热效应外, 还存在非热效应。但是, 在实验室环境中, 研究人员较难观察到微波非热效应, 因此实验过程是否存在微波非热效应仍有争议^[13-14]。

合理的设计非热效应验证实验可去除热效应对微波非热效应的干扰, 使研究人员在实验过程中观察到微波非热效应^[15]。效应差异法和特征法是研究微波非热效应的主要方法^[16]。效应差异法的原理是, 同等实验条件下, 通过比较微波加热与常规加热得到的实验结果的异同, 判断非热效应是否存在。特征法的原理是, 通过微波加热时化学反应过程中出现的非线性特征(如频率、功率窗口效应等), 判断微波非热效应是否存在^[17]。恒温比较法、微波加热特有效应法和常规加热特有效应法等也可用于研究微波非热效应, 但这几种实验方法均各有优劣, 研究人员需根据实验要求进行合理选择。

综上所述, 本研究选取效应差异法研究含氯塑料包装废弃物微波脱氯过程中的微波非热效应。即在相同初末温度条件下, 利用微波加热和常规电加热的两种方法对含氯塑料包装废弃物进行脱氯, 并分析终温下的脱氯效果, 探究含氯塑料包装废弃物在微波低温热解脱氯过程是否存在微波非热效应。

1 实验部分

1.1 材料与设备

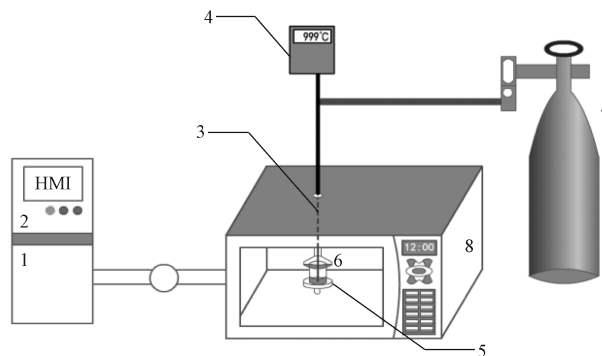
1) 原料

本研究用 PVC 材料作为含氯塑料包装废弃物。实验原料用纯 PVC 粉末(SG-5 型, 新疆天业(集团)有限公司), 以减少 PVC 成品中添加剂、稳定剂等对实验结果的影响, 提高实验的准确性。原料的元素分析结果如下: Cl 的质量分数为 42.500%, C 的质量分数为 46.510%, H 的质量分数为 5.740%, S 的质量分数为 0.292%, O 及其他组分的质量分数为 4.958%。

2) 设备

微波低温热解脱氯实验设备(见图 1)主要由微波发生器、微波传输系统和控制系统组成, 其中, 微波发生器由长沙隆泰微波热工有限公司生产, 型号为 NRX-1001, 频率为 2.45 GHz, 最大功率为 1500 W。普通管式电炉为湘潭市三星仪器有限公司生产, 型号为 SK-3-10RJ, 工作电压为 220 V, 频率为 50 Hz, 最大功率为 1500 W。有机元素分析

仪为德国 Elementar 公司生产, 型号为 Vario Macro Cube。红外测硫仪为长沙开元仪器股份有限公司生产, 型号为 5E-IRS II。量热仪为湖南三德科技股份有限公司生产, 型号为 SDACM4000。



1. 控制柜; 2. 显示屏; 3. 导气管; 4. 热电偶(K型铠装); 5. 坩埚; 6. 微波反应腔; 7. 氮气; 8. 微波炉

图 1 微波脱氯实验设备简图

Fig. 1 Diagram of microwave dechlorination experimental equipment

1.2 实验方法

本研究采用效应差异法对微波加热与常规电加热的脱氯率、HCl 产率、元素分析和能量产率等方面进行分析比较, 研究微波低温热解 PVC 脱氯是否存在非热效应。效应差异法实验流程如图 2 所示。

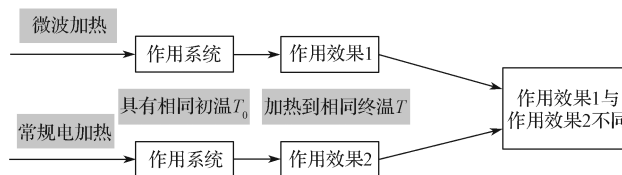


图 2 效应差异法

Fig. 2 Effect difference method

实验原料取 80 g, 最终脱氯温度分别为 220, 240, 260, 280, 300 °C, 每组实验重复 3 次, 实验误差控制在 4% 以内。微波低温热解脱氯时, 先将 PVC 材料置于 1000 mL 的玻璃圆底烧瓶中, 再放入保温桶中, 并在保温桶底部开口处插入热电偶, 以测量材料温度。热电偶是间接测量材料温度, 因而材料的测量温度与实际温度存在 5 °C 左右的误差。此温度误差对实验结果的影响较小, 可忽略。普通管式电炉热解脱氯时, 设定输入功率为 1500 W, 因为该功率下的加热速率与微波 800 W 加热时的加热速率相同。

1) 脱氯率。脱氯率可表征 PVC 在微波作用下的脱氯效果。脱氯率计算公式为

$$\alpha = \frac{(m_0 \times c_0 - m_r \times c_r)}{m_0 \times c_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: m_0 为原始物料的质量, g; m_r 为脱氯半焦的质量, g; c_0 为原始物料中氯元素的质量分数, %; c_r 为脱氯半焦中氯元素的质量分数, %。

2) HCl 产率。HCl 产率计算公式为

$$\beta = \frac{m(\text{HCl})}{m_0 - m_r} \times 100\%, \quad (2)$$

式中 $m(\text{HCl})$ 为产生 HCl 的质量, g。

3) 元素分析和热值分析。参照 DL/T 568—2013 《燃料元素的快速分析方法》, C、H、N 的含量测定用有机元素分析仪, S 的含量测定用红外测硫仪。Cl 的含量测定参照 ISO 587—1997 《固体矿物燃料用艾士卡 (Eschkal) 混合剂测定氯的方法》。热值分析参照 GB/T30727—2014 《固体生物质燃料发热量测定方法》, 用量热仪。

4) 能量产率。微波低温脱氯过程中物料能量的变化通过能量产率 (E_y) 进行表征。

$$E_y = \frac{m_r \times Q_r}{m_0 \times Q_0}, \quad (3)$$

式中: Q_0 为原始物料的低热值, MJ/kg; Q_r 为脱氯半焦的低热值, MJ/kg。

2 实验结果与分析

2.1 脱氯效果

两种热源作用下 PVC 材料的脱氯率及 HCl 产率如图 3 所示。由图可知: 1) 随着脱氯终温的升高, 两种热源加热下的脱氯率逐渐升高, 由 40% 提高至 90% 左右。相同终温下, 微波加热与常规电加热的脱氯率差别较小, 表明两种加热方式产生的微波脱氯效应差别不大。2) 微波加热比常规电加热的 HCl 产率显著更高。当脱氯温度为 260, 280℃ 时, 微波加热作用下 HCl 产率比常规电加热分别高 15% 和 16%。产生上述结果的原因是微波的整体加热特性^[19]和选择加热特性。PVC 属于强极性材料, 能在微波场中迅速吸收电磁波能量, 再经分子的偶极作用, 以 4.9×10^9 次/s 的速度旋转, 产生热效应。微波加热 PVC 是“内加热”模式。分子内主导反应趋势的主要官能团 C—Cl 吸收微波能, 当能量达到 C—Cl 断键所需活化能后, 则产生 Cl 离子自由基^[20], 分子链中其他共价键 (如 C—C 和 C—H) 的断键所

需部分能量也是由 C—Cl 产生的热量进行传递。当能量一定时, 微波加热下 PVC 吸收的热量主要用于 C—Cl 断键, Cl 离子自由基主要以 HCl 的形式进行脱除。而常规电加热时, 当材料的热量分布达到均匀时, C—Cl 及其他共价键均能同时获得热量发生断键, 产生 HCl 及其他碳氢化合物。因此, 相比常规电加热, 微波加热时材料的整体失重率更低, HCl 产率更高。

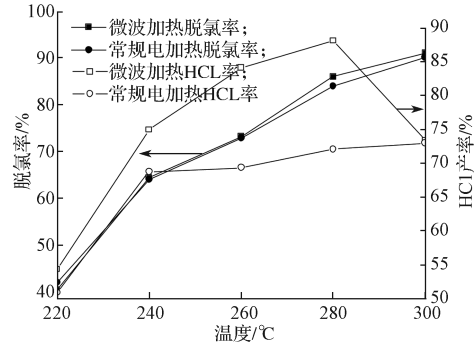


图 3 两种加热方式下的脱氯率与 HCl 产率比较

Fig. 3 Comparison of dechlorination ratio and HCl yield by two heating methods

2.2 元素分析和能量产率

PVC 低温脱氯时大量析出 HCl 和其他有机挥发分, 导致脱氯产物中的元素含量与原材料不同。微波加热和常规电加热方式下的元素分析及能量产率如表 1 所示。

由表 1 可知:

1) C、H、O、Cl 以及少量 S 元素为两种脱氯半焦产物的主要元素组成。由两种热源作用下物料的失重率可知, 除 300℃ 外, 相同脱氯终温条件下, 微波加热的失重率均低于电加热的失重率, 表明微波加热生成的脱氯半焦产物的元素含量更高。脱氯终温为 220, 240, 260℃ 时, 两种热源下得到的脱氯半焦产物中 C 元素含量差别不大, 微波加热下稍高一点。脱氯终温为 280, 300℃ 时, 两种热源下得到的脱氯半焦产物中 C 元素含量差别较大。因为常规电加热下脱氯温度越高, 材料失重率越高, 即脱除的碳氢化合物越多。相同脱氯终温条件下 (除 220℃ 外), 微波加热产生的脱氯半焦产物中 H 元素含量高于电加热的。相同脱氯终温条件下, 微波加热产生的脱氯半焦产物中 Cl 元素和 O 元素显著更低。

2) 相同脱氯终温条件下, 微波加热下脱氯半焦产物的能量产率在 79%~99% 之间, 而常规电加热下

脱氯半焦产物的能量产率在 71%~85% 之间, 较微波加热的低 10% 左右。这是由常规电加热的热值损耗较大造成的。C 和 H 元素是材料热值的主要来源, 而常规电加热下脱除的碳氢化合物较多, 不利于材料热值的保留, 因此, 常规电加热下脱氯半焦产物的能量产率更低。

综上所述, 两种加热热源下, PVC 的脱氯率、脱氯半焦产物的元素含量及能量产率差异不大。因此, 本研究认为 PVC 微波低温脱氯过程不存在非热效应, 两种加热热源产生的脱氯效应的差异主要由热效应产生。因微波加热的整体加热特性和选择性加热特性, 微波加热的热量产生及传递方式与常规电加热不同, 使材料的反应温度分布不同, 从而引起脱氯效应的差异。可见, 微波加热的 PVC 脱

氯效应更好。

2.3 升温能耗

不同功率下, 微波加热和电加热的 PVC 升温曲线如图 4 所示。由图可知, 输入功率为 800 W 时, 微波加热达到终温 300 °C 所需时间为 43 min, 而电加热则需 80 min, 表明微波所需升温能耗更低, 仅为电加热升温能耗的 53.75%; 输入功率为 1500 W 时, 微波升温能耗仅为电升温能耗的 58.13%。这与两种热源的加热方式不同有关。微波加热能提供更迅速、更节能的升温过程。基于电磁场的弥漫性, 微波能对大量的物质进行均匀、整体加热, 加热速率更快, 效率更高。而常规电加热则主要依赖热导和热对流, 这种加热方式速度较慢, 效率更低。微波加热优越的加热性能使其在许多领域均得到有效应用。

表 1 两种加热方式下脱氯半焦的元素分析及能量产率
Table 1 Elemental analysis and energy yield of two heating methods

加热方式	温度 /°C	质量分数 /%					失重率 /%	能量产率 /%
		C	H	S	Cl	O		
微波加热	220	49.07	4.451	0.473	37.050	8.956	31.8	79.49
	240	67.73	6.091	0.553	23.726	1.900	36.4	92.27
	260	72.53	7.071	0.384	18.315	1.700	37.8	95.70
	280	77.66	6.840	0.566	10.320	4.614	42.2	98.74
	300	81.19	7.227	0.445	8.270	2.868	53.8	85.82
常规电加热	220	48.51	6.121	0.461	38.110	6.798	35.4	71.34
	240	65.21	5.850	0.494	25.280	3.166	39.6	82.55
	260	70.90	3.550	0.553	21.900	3.097	47.4	78.60
	280	73.44	4.140	0.589	13.970	7.861	51.0	75.04
	300	78.50	7.220	0.606	8.890	4.784	52.6	84.92

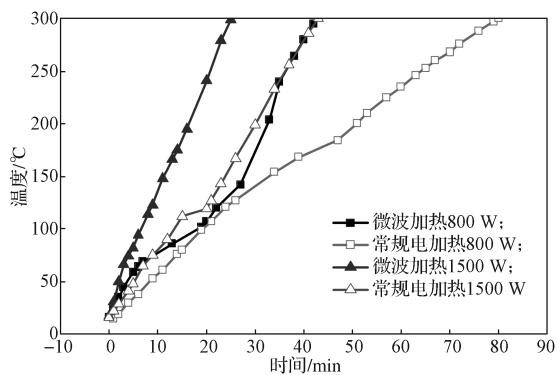


图 4 不同功率下微波加热和电加热 PVC 升温曲线
Fig. 4 Temperature-rising curves of PVC by microwave heating and electric heating under different powers

综上所述, 微波辐射与常规电技术相比, 能提供更迅速、更节能的加热过程。电磁场的弥漫性使得微波能对大量的物质进行均匀、整体加热, 不用依赖速

度较慢、效率较低的热导或热对流技术, 这使得处理时间缩短。此外, 微波加热提供了一种可靠、低成本、功能强大的热源, 能将 90% 的电能转化成热能, 加热效应更高。同时, 微波加热工艺适用性比较好, 工艺产出率更高, 环境兼容性好, 在许多领域都得到了应用。

3 结语

本研究通过效应差异法比较微波加热和常规电加热的脱氯效果。研究表明: 除终温 300 °C 外, 相同加热温度下, 微波加热脱氯率略优于常规电加热, 但 HCl 产率显著更高。除终温 220 °C 外, 微波加热脱氯半焦中 C 和 H 元素含量稍高于常规电加热, Cl 元素和 O 元素则显著更低。相同脱氯终温时, 微波加热脱氯半焦的能量产率均高于常规电加热。综合

来看,微波加热和常规电加热的低温脱氯效果有差异,但差异较小,则认为脱氯过程不存在非热效应。两者之间细微的差异主要由热量产生及传递方式导致反应温度分布不同的热效应引起。

参考文献:

- [1] BUEKENS A, CEN K F. Waste Incineration, PVC, and Dioxins[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2011, 13(3): 190-197.
- [2] BORGIANNI C, DE FILIPPIS P, POCHETTI F, et al. Gasification Process of Wastes Containing PVC[J]. *Fuel*, 2002, 81(14): 1827-1833.
- [3] ZEVENHOVEN R, AXELSEN E P, HUPA M. Pyrolysis of Waste-Derived Fuel Mixtures Containing PVC[J]. *Fuel*, 2002, 81(4): 507-510.
- [4] SALAMONE J C. *Polymeric Materials Encyclopedia*[M]. New York: CRC Press, 1996: 6325-6331.
- [5] C.A. Finch. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*[M]. [S. l.]: John Wiley & Sons Inc., 1990: 244.
- [6] MORIWAKI S, MACHIDA M, TATSUMOTO H, et al. A Study on Thermal Runaway of Poly(Vinyl Chloride) by Microwave Irradiation[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 76(1/2): 238-242.
- [7] BANIK S, BANDYOPADHYAY S, GANGULY S. Bioeffects of Microwave: A Brief Review[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87(2): 155-159.
- [8] 胡蕾琪, 郭长凯, 潘志海, 等. 微波场对食品的非热效应研究进展 [J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(16): 270-275.
HU Leiqi, GUO Changkai, PAN Zhihai, et al. Research Progress of Non-Thermal Effects of Microwave Fields on Food[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(16): 270-275.
- [9] 唐龙飞. 煤炭微波脱硫中有机硫形态迁移规律及微波非热效应研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
TANG Longfei. Study on Organic Sulfur Forms Migration and Microwave Non-Thermal Effects during Coal Desulfurization by Microwave[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [10] 梁瑞红, 王淑洁, 贺小红, 等. 微波降解果胶对其流变性质的影响及动力学 [J]. *食品科学*, 2017, 38(5): 1-6.
LIANG Ruihong, WANG Shujie, HE Xiaohong, et al. Effect of Microwave Treatment on Rheological Properties and Degradation Kinetics of Pectin[J]. *Food Science*, 2017, 38(5): 1-6.
- [11] 刘 昊, 顾丰颖, 刘子毅, 等. 微波的热与非热效应对淀粉性质的影响 [J]. *核农学报*, 2020, 34(2): 363-369.
LIU Hao, GU Fengying, LIU Ziyi, et al. Effect of Thermal and Non-Thermal Effects under Microwave Treatment on Starch Properties[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2020, 34(2): 363-369.
- [12] 郭季锋. 基于非热效应的类煤含硫化合物微波脱硫分子模拟计算与实验研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
GUO Jifeng. Molecular Simulation and Experimental Study on Microwave Desulfurization of Coal-Like Sulphur Compounds Based on Non-Thermal Effect[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [13] APOLLONIO F, LIBERTI M, AMADEI A, et al. Mixed Quantum-Classical Methods for Molecular Simulations of Biochemical Reactions with Microwave Fields: The Case Study of Myoglobin[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2008, 56(11): 2511-2519.
- [14] 王陆瑶, 孟 东, 李 璐. “热效应”或“非热效应”: 微波加热反应机理探讨 [J]. *化学通报*, 2013, 76(8): 698-703.
WANG Luyao, MENG Dong, LI Lu. Thermal or Nonthermal Microwave Effects: The Mechanism of Microwave Heating[J]. *Chemistry*, 2013, 76(8): 698-703.
- [15] 冯 刚. 微波辅助有机反应及微波合成中的“非热效应”研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
FENG Gang. Study on Microwave Assisted Organic Synthesis and the Nonthermal Microwave Effect in Chemical Reactions[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [16] 侯 林. 微波加快化学反应中非热效应研究的新进展 [J]. *科技资讯*, 2016, 14(9): 153, 156.
HOU Lin. New Progress of Microwave Accelerating Nonthermal Effect in Chemical Reactions[J]. *Science &*

- Technology Information, 2016, 14(9): 153, 156.
- [17] 黄卡玛, 杨晓庆. 微波加快化学反应中非热效应研究的新进展 [J]. 自然科学进展, 2006, 16(3): 273-279.
HUANG Kama, YANG Xiaoqing. New Progress of Microwave Accelerating Nonthermal Effect in Chemical Reactions [J]. Progress in Natural Science, 2006, 16(3): 273-279.
- [18] TAYLOR R, RAY R, CHAPMAN C. Advanced Thermal Treatment of Auto Shredder Residue and Refuse Derived Fuel[J]. Fuel, 2013, 106: 401-409.
- [19] COLE K S, COLE R H. Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics[J]. The Journal of Chemical Physics, 1942, 10(2): 98-105.
- [20] 王 禹, 孙海涛, 王宝辉, 等. 微波的热效应与非热效应 [J]. 辽宁化工, 2006, 35(3): 167-169.
WANG Yu, SUN Haitao, WANG Baohui, et al. A Study on Thermal Efficiency and Non-Thermal Efficiency of Microwave[J]. Liaoning Chemical Industry, 2006, 35(3): 167-169.

(责任编辑: 邓 彬)

Non-Thermal Effect of Low Temperature Microwave Dechlorination of PVC

LIU Zhen¹, WANG Hanqing², HUANG Xue³, GONG Shiyu¹, WU Qiyao¹, WANG Zichen¹

(1. College of Urban and Environmental Sciences, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Civil Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410018, China;

3. Chongqing Hongwei Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Chongqing 400050, China)

Abstract: The non-thermal effect in the process of low-temperature microwave dechlorination of PVC was explored by the same initial and final temperature comparison method in effect difference method, in terms of microwave heating and conventional electric heating according to the index of dechlorination rate, proportion of HCl yield, dechlorination char characteristics, energy yield and heating energy consumption. It was found that under the same final temperature, the dechlorination efficiency of PVC by microwave heating was slightly higher than that by electric heating, and the proportion of HCl yield by microwave heating was significantly higher than that by electric heating. Except for the condition of 220 °C, the content of C and H by electric heating was slightly lower than that by microwave heating, while the content of Cl and O was significantly higher, and the energy yield of dechlorination char by microwave heating was higher. It revealed that there was little difference in dechlorination effect between the two heat sources at low temperature. Therefore, it was considered that non-thermal effect was unattainable and the difference between the two heat sources was mainly caused by the microwave thermal effect.

Keywords: PVC; microwave; electric heating; dechlorination; non-thermal effect