回转窑热解废塑料过程中固体颗粒的运动与传热模拟

姬国钊¹, 张瑜涛¹, 包津维², 姜铁男², 何琳林², 王欣¹, 高原¹, 李爱民^{1*}

1. 大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024;

2. 大连理工大学化工学院, 大连 116024

* 联系人, E-mail: leeam@dlut.edu.cn

2020-06-24 收稿, 2020-08-03 修回, 2020-08-12 接受, 2020-08-13 网络版发表

中央高校基本科研业务费(DUT18RC(3)036, DUT20LAB304)和大连理工大学创新创业项目(20201014101010206)资助

摘要 废塑料在回转窑反应器中经热解工艺可以转化成热解气、热解油和热解炭。回转窑中热载体的加载量对颗粒的运动和传热有着非常重要的影响,进而可以影响热解气、热解油和热解炭的三相产物分布。本研究采用石英砂作为热解废塑料的热载体,热载体的加载量从5%增加到15%。随着热载体的增加,热解油和热解炭产量增加,而热解气的产量减少。通过离散元方法对颗粒运动和换热过程分析发现,加载更多的热载体提高了回转窑内颗粒的平动速度和转动速度,增强了颗粒间的相互碰撞,从而加快了石英砂热载体向废塑料颗粒的传热效率。热载体的增加有助于挥发分的释放,并缩短了挥发分的停留时间,这导致了产油量的增加和产气量的减少。另外,增加热载体使用量可以使床层保持更高的温度,强化挥发分在床层内的碳化反应,增加焦炭产量。

关键词 废塑料热解, 回转窑反应器, 离散元分析, 颗粒运动与传热

塑料制品在人类的生产和生活中的广泛应用导致了全球性的废塑料污染问题。废旧塑料在城市生活垃圾中的比重由20世纪60年代的不到1%,增长到如今的10%以上。据Geyer等人^[1]报道,截至2015年,全世界累计产生63亿t废旧塑料。然而,仅只有21%的废旧塑料垃圾被回收或者焚烧处理,约79%的塑料垃圾被填埋处理或者丢弃到环境中。焚烧处理并不是一种理想的废旧塑料处理方式,塑料在燃烧过程中会产生大量的有毒有害物质,如二噁英、呋喃和酸性气体等。另外,塑料的生物降解性导致其在填埋场中长期存在,并在生态系统中不断累积,从而对人类的健康造成严重的威胁^[2,3]。因此,废旧塑料的处理处置成为了公众关心的热点问题。

近些年,废旧塑料的资源资源化回收利用在国内得到了广泛的研究。热解技术是在无氧和高温的环境中,通过塑料聚合物分子C—C键和C—H键的断裂,可将

废旧塑料转化为热解油、热解气和热解炭^[3]。在达到废旧塑料垃圾无害化处理的同时,其热解产品的资源化利用可降低对传统能源的依赖^[4]。Sun等人^[5]认为聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯是热解制取高附加化学品和燃料油的最佳原料,并通过添加催化剂使得热解油的单环芳烃的含量达到75.3%。López等人^[6]在半序批次反应器中,在热解温度和停留时间参数上对废旧塑料热解产物的分布及特性进行研究,并确定塑料热解的最佳温度为500°C。Olazar课题组^[7]和沈祥智等人^[8]通过优化锥形喷动床反应器的热解温度(450~600°C)和流动速度(15~42 L/min),使得聚苯乙烯热解产物中苯乙烯的回收率达到70.6%。虽然塑料的热解技术近些年得到很大的发展,但由于热解工艺较高的能量投入和设备投资限制其商业规模化应用。因此,有必要开发一种合适的废旧塑料热解处理工艺。

回转窑反应器具有结构简单、操控容易、物料适

引用格式: 姬国钊, 张瑜涛, 包津维, 等. 回转窑热解废塑料过程中固体颗粒的运动与传热模拟. 科学通报, 2020, 65: 2895–2902

Ji G Z, Zhang Y T, Bao J W, et al. The simulation of particle movement and heat transfer in rotary kiln for plastic waste pyrolysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2895–2902, doi: 10.1360/TB-2020-0765

应性好和设备投资低等优点,被广泛地应用到热解工艺中^[9,10].因此,在本研究中,热载体直接加热的方式被应用到回转窑热解废塑料工艺中.热载体与废旧塑料之间的直接传热提高物料的加热效率,从而可以克服塑料在热解过程中的低热传导性和高黏性^[7].前期研究发现,回转窑中热载体的加载量对废塑料的热解三相产物分布产生一定的影响^[11].而实验测试的方法难以分析回转窑内部的反应过程及造成这种影响的原因.目前,在回转窑热解废塑料的实验测试中,往往只获得反应器出口处的产物信息,难以获取回转窑中的过程信息和参数分布信息,这成为分析热解过程的困难.离散元方法(discrete element method, DEM)可以通过数值模拟解决不连续介质的位移、旋转、滑动、碰撞、分离以及传热等问题.在诸多商业的离散元软件如 EDEM、3DEC、UDEC等,其中EDEM软件凭借良好的可交互界面和领先的离散元算法成为最受欢迎并广泛应用的科研工具.此外, EDEM对颗粒运动的物理现象进行计算机辅助工程(computer aided engineering, CAE)仿真分析,减少其产品设计的周期并得到更优化的结果^[12,13].本研究针对实验测试的局限,利用EDEM软件模拟了不同热载体加载量情况下回转窑热解废塑料过程中固体颗粒的运动和传热行为,从获得的过程仿真结果中分析热载体加载量对废塑料热解三相产物的影响.

1 实验

废旧塑料样品来自大连市城市生活垃圾转运站,收集后的塑料样品经过蒸馏水清洗和烘箱12 h烘干

(60°C),被破碎成粒径为2~3 mm的颗粒.废塑料样品的工业分析与元素分析结果显示,挥发分占比98.3%、灰分占比1.6%、碳元素占82.5%、氢元素占11.5%、氮元素占0.1%、硫元素占0.1%、氧元素占5.8%,废塑料的低位热值为39.6 MJ/kg.回转窑中使用的热载体为石英砂,购于SIGMA-Aldrich公司,粒径范围为0.9~2.0 mm.石英砂在加入回转窑之前,用蒸馏水清洗,并在500°C马弗炉中煅烧1 h.热解实验在一个半批次的回转窑中进行(图1),回转窑的内径和长度分别为300和60 mm.回转窑的转速可以在0~20 r/min范围内调节.两根K型热电偶置于回转窑主反应室的中心和底部以采集热载体温度,同时比例积分微分控制单元用于控制器热载体温度.回转窑中加入指定量的热载体后并加热到773 K,以1 r/min的转速转动以保证窑内温度均匀.加入15 g废塑料样品后,回转窑转速提高到6 r/min.在热解过程中,氮气流速为(350±10) mL/min以保证反应器的惰性氛围.此外,挥发分在反应器中的停留时间45~60 s.

为检验热载体加载量对回转窑热解废塑料过程的影响,热解实验中加载了不同表观体积的石英砂热载体.热载体加载量(F)用表观体积与回转窑内腔体积之比表示:

$$F = \frac{V_{\text{热载体}}}{V_{\text{回转窑}}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, $V_{\text{热载体}}$ 为石英砂的表观体积, $V_{\text{回转窑}}$ 为回转窑的内腔体积.热解温度的选择基于物料的热重曲线以及其他相关研究报道^[6,14],更多的实验细节请参考文献^[11].

图1 回转窑热解装置实物图. (a) 侧视图; (b) 斜视图

Figure 1 Photograph of the rotary kiln reactor. (a) Side view; (b) oblique view

2 离散元模型

基于上述的实验条件,本研究在EDEM离散元软件中模拟了回转窑热解废塑料的颗粒运动和传热过程. EDEM中模型回转窑的几何参数与实际回转窑的几何参数一致($\Phi 300\times 60$). 回转窑初始转速设定为1 r/min, 初始时刻载入指定量的石英砂热载体, 3 s内载入完毕. 第3 s时载入15 g废塑料颗粒, 从第4 s开始将回转窑的转速在2 s内加速至6 r/min. 模拟过程中需要生成石英砂颗粒和废塑料颗粒, 两种颗粒的设置参数如表1所示, 其中颗粒的质量密度和粒径等参数通过实验测试得到, 泊松比、剪切模量参考《机械设计手册》^[15], 导热系数、比热参考《化工工艺算图手册》^[16]. 颗粒之间的相互作用模型为考虑了传热的赫兹-曼德林传热(Hertz-Mindlin with heat conduction)模型.

3 结果与讨论

3.1 颗粒运动分析

回转窑中颗粒之间的换热依赖于颗粒与颗粒的接

触, 而接触频率与颗粒的运动状态密切相关. 若颗粒运动速度快, 颗粒在回转窑中的分布会频繁刷新, 颗粒碰撞更加剧烈, 能够迅速地消除废塑料颗粒与石英砂之间的温度梯度. 由EDEM仿真计算得到的颗粒的平动平均速度分布和变化如图2所示. 由于模拟的初始时刻

表 1 EDEM模型中设置的石英砂和废塑料颗粒参数

Table 1 The parameters set for quartz sand and plastic wastes in EDEM model

参数	石英砂	废塑料
粒径分布	正态分布	正态分布
平均粒径(mm)	1.45	2.5
标准差	0.05	0.05
泊松比	0.30	0.39
剪切模量(Pa)	2×10^9	1×10^8
质量(kg)	3.2, 6.4, 9.6	0.015
密度(kg/m^3)	2678	900
形状	球形颗粒	球形颗粒
导热系数(W/(m K))	7.6	0.2
比热容(J/(kg K))	840	1000
初始温度(K)	773	303

图 2 颗粒在回转窑中的平动平均速度分布和变化. 在5%(a)、10%(b)和15%(c)几种不同填充率情况下第6 s颗粒速度分布; (d) 颗粒平动平均速度随时间的变化, 插图为平动平均速度在3.5~6.5 s的放大图

Figure 2 The distribution and evolution of particle velocity in rotary kiln. (a) The velocity distribution of particles at the 6th second with 5% (a), 10% (b), and 15% (c) heat carrier loading; (d) the velocity evolution of particles at different heat carrier loadings. Inset: The velocity evolution of particles between 3.5 and 6.5 s

热载体颗粒以自由落体的方式倒入到回转窑,在重力加速度的作用下,前2 s的速度很高.落入回转窑后,颗粒的运动速度是由回转窑的转动引起的.第4~6 s回转窑处在加速转动期,颗粒的平动速度也随之升高,经过几个周期的上下浮动后趋于稳定.图2显示,在回转窑中增加热载体能够显著提高颗粒的运动速度.在本研究的范围内,颗粒的平均速度与热载体加载量基本呈现线性关系.另一个值得注意的现象是,颗粒平均速度在10%和15%加载量情况下会逐渐趋于平滑和稳定,而在只加载5%热载体情况下,颗粒的速度出现持续波动,难以稳定.加载少量热载体时,颗粒床层与回转窑壁的摩擦力较小,床层被转动的窑壁提到一定高度后,释放重力势能的方式是整个床层一起沿着窑壁滑动,在这种运动模式下,连续性差,导致运动不稳定.另外,床层整体滑动时颗粒之间的相对运动不大.而加载较多热载体时,颗粒床层与回转窑壁有足够的摩擦力,颗粒

床层重力势能被回转窑提高后,不会以整体向下滑动的方式释放重力势能,而是达到最高点的颗粒沿着颗粒床层上表面向下滚动.这种颗粒运动方式连续、稳定,而且有利于窑内颗粒分布的更新.

颗粒的转动对颗粒之间的碰撞更新和接触面更新也发挥着重要作用.颗粒平动有时并不提供颗粒间的相对运动,而颗粒转动必然导致明显的颗粒相对运动.图3是EDEM计算出的颗粒平均转速的分布和变化.更高的热载体加载量能够提高颗粒的转动速度.与平动速度不同的是,转动速度随热载体加载量的提高并不呈现线性.热载体加载量从5%提高到10%的过程中,转动速度出现了质的变化,提高了1个数量级以上.这种显著的差别是由于颗粒床层释放重力势能的方式不同而导致的.5%热载体床层与窑壁摩擦力不足,颗粒床层会整体下滑,这种方式对转动速度贡献很小.热载体增加到10%或以上时,床层与窑壁的摩擦力足够,重力势能达到临

图3 颗粒在回转窑中的转动速度分布和变化.在5%(a)、10%(b)和15%(c)几种不同填充率情况下第6 s颗粒转速分布;(d)颗粒平均转速随时间的变化,插图为平均转速在3.5~6.5 s的放大图

Figure 3 The distribution and evolution of particle angular velocity in rotary kiln. The angular velocity distribution of particles at the 6th second with 5% (a), 10% (b) and 15% (c) heat carrier loading; (d) the angular velocity evolution of particles at different heat carrier loadings. Inset: The angular velocity evolution of particles between 3.5 and 6.5 s

界值的颗粒只能沿着床层斜坡向下滚动,所以转动速度明显提高.这种向下的滚动有利于颗粒间的相互作用.热载体加载量继续提高到15%会提高床层顶点的高度,颗粒向下滚动的速度更快,平均转动动能持续提高.

3.2 颗粒传热分析

回转窑热解废塑料的过程中,石英砂颗粒与塑料颗粒产生直接接触,热量由石英砂热载体以热传导的形式传向废塑料颗粒.由于热载体加载量对回转窑内的颗粒运动行为有明显的影响,热载体加载量的不同一定会导致传热效果的差异,以及热解产物分布的差异^[6].由EDEM仿真计算得到的颗粒温度分布和颗粒平均温度的变化如图4所示.在废塑料颗粒落入石英砂床层的一瞬间,颗粒床层温度骤降(图4(d)),加载5%热载体的情况下,温度下降幅度最大,主要是由于床层的热容量最小,温度变化对换热更加敏感.相对而言,加载

10%和15%热载体的情况下,颗粒床层的温度得到了较好的保持.图4(d)内插图显示废塑料颗粒的平均温度随时间的变化,废塑料在落入热载体床层后急速升温,升温速率可达200 K/s以上.回转窑内热传导的其他相关研究工作也验证了回转窑内的颗粒由于剧烈地混合表现出极高的升温速率^[17].而本研究中颗粒的升温更为迅速,主要由于热载体被预先加热到773 K,与废塑料之间具有极大的温度梯度.773 K下不同热载体填充率对废塑料热解产物分布表现出一定的影响,热载体填充率从5%增加到15%,产生的热解气从46%下降到38.5%,热解油从52.7%上升到58.3%,热解炭产量略有上升,从1.3%增加到3.2%.废塑料在此工艺条件下热解主要生成热解油和热解气.热载体的加载量越多,废塑料的升温也越快,这也很好地解释了热解产物随热载体加载量的变化.热载体的增加使得物料的升温速率提高,挥发分的快速释放可以迅速提高回转窑和出口

图4 颗粒在回转窑中的温度分布和变化.在5%(a)、10%(b)和15%(c)几种不同填充率情况下第6 s颗粒温度分布; (d) 颗粒平均温度随时间的变化, 插图为废塑料颗粒平均温度在3~6 s的放大图

Figure 4 The distribution and evolution of particle angular velocity in rotary kiln. (a) The angular velocity distribution of particles at the 6th second with 5% (a), 10% (b) and 15% (c) heat carrier loading; (d) the temperature evolution of all particles at different heat carrier loadings. Inset: The temperature evolution of plastic particles between 3 and 6 s

之间的压力差。另外,大量热载体的添加减少了回转窑的剩余体积。这些因素减少了挥发分的停留时间,降低了挥发分二次裂解的几率,从而使得更多的挥发分以液体油的形式存在^[18],降低了热解气的产生。由于回转窑填充率的增加,热载体床层的活动层厚度增加,且床层的温度更高(图4(a)~(c)),从而使得热载体与挥发分之间的传热传质增强。这也导致少部分的挥发分进一步被碳化^[19],造成热解焦炭的产率增加。

4 结论

本研究在废塑料热解实验的基础上,建立了离散元模型,模拟了回转窑热解废塑料过程中热载体与废塑料颗粒的运动和传热行为。研究结果表明,增加热载体的加载量能够提高颗粒的平动速度。平动速度的提

高程度与热载体的增加量呈线性关系。颗粒的平均转动速度也随着热载体的增加而提高。热载体加载量从5%增加到10%,颗粒的平均转动速度提高1个数量级,颗粒床层释放重力势能的模式从整体滑动转变为高位颗粒的向下滚动。增加热载体使床层温度更稳定,也能够提高废塑料的加热速率。由于使用更多热载体可以强化回转窑内颗粒的热质传递,并缩短挥发分的停留时间,增加热载体加载量能够提高废塑料热解产油量和产炭量,减少热解气的产生。通过离散元法研究回转窑热解废物的颗粒运动和传热过程,可以突破实验测试的局限,获得反应器内颗粒的具体信息,为进一步解释热解产物的变化规律提供重要的理论依据。同时,离散元分析方法能够为回转窑反应器的设计、优化以及工业化应用提供参考。

参考文献

- Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv*, 2017, 3: 5
- Zhang X, Lei H, Yadavalli G, et al. Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5. *Fuel*, 2015, 144: 33–42
- Bi X F. Advances of technologies in plastic waste recycling (in Chinese). *Technol Innov Appl*, 2019, 23: 156–157 [闭贤凤. 废塑料资源化利用技术进展. 科技创新与应用, 2019, 23: 156–157]
- Wei X J, Liu B Y, Wang M, et al. Progress in pyrolysis of waste plastics and refining of waste plastic oil (in Chinese). *Ind Catal*, 2019, 27: 31–34 [魏鑫嘉, 刘博洋, 王鸣, 等. 废塑料裂解及塑料油精制研究进展. 工业催化, 2019, 27: 31–34]
- Sun K, Themelis N J, Boutsalas A C T, et al. Selective production of aromatics from waste plastic pyrolysis by using sewage sludge derived char catalyst. *J Cleaner Prod*, 2020, 268: 122038
- López A, De Marco I, Caballero B M, et al. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chem Eng J*, 2011, 173: 62–71
- Artetxe M, Lopez G, Amutio M, et al. Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chem Eng J*, 2012, 207–208: 27–34
- Shen X Z, Yan J H, Chi Y, et al. Study on polyethylene pyrolysis in continuous-feeding external-heating rotary kiln (in Chinese). *Proc CSEE*, 2006, 26: 126–132 [沈祥智, 严建华, 池涌, 等. 聚乙烯在连续给料外热式回转窑内的热解研究. 中国电机工程学报, 2006, 26: 126–132]
- Wu C, Williams P T. Advanced thermal treatment of wastes for fuels, chemicals and materials recovery. In: Hester R E, Harrison R M, eds. *Waste as a Resource*. London: Royal Society of Chemistry, 2013. 1–43
- Behzadi S, Farid M. Liquid fuel from plastic wastes using extrusion-rotary kiln reactors. In: Scheirs J, Kaminsky W, eds. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 531–548
- Zhang Y, Ji G, Chen C, et al. Liquid oils produced from pyrolysis of plastic wastes with heat carrier in rotary kiln. *Fuel Process Technol*, 2020, 206: 106455
- Zhao C, Wu X M. Analysis of soil fertilizer mixing process based on EDEM discrete element method (in Chinese). *J Chin Agric Mech*, 2019, 40: 178–182 [赵春, 吴雪梅. 基于EDEM离散元法的土肥混合过程分析. 中国农机化学报, 2019, 40: 178–182]
- Li Y, Xu H, Jing C, et al. A novel heat transfer model of biomass briquettes based on secondary development in EDEM. *Renew Energy*, 2019, 131: 1247–1254
- Anuar Sharuddin S D, Abnisa F, Wan Daud W M A, et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers Manage*, 2016, 115: 308–326
- Qin D T, Xie L Y. *Modern Mechanical Design Manual* (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2011 [秦大同, 谢里阳. 现代机械设计手册. 北京: 化学工业出版社, 2011]

- 16 Liu G Q, Ma L X, Xing Z Y. Manual of Physical Properties (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2002 [刘光启, 马连湘, 邢志有. 化工物性算图手册. 北京: 化学工业出版社, 2002]
- 17 Zhang Z, Liu Y, Zhao X, et al. Mixing and heat transfer of granular materials in an externally heated rotary kiln. *Chem Eng Technol*, 2019, 42: 987–995
- 18 Singh R K, Ruj B. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. *Fuel*, 2016, 174: 164–171
- 19 Miandad R, Barakat M A, Aburizaiza A S, et al. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2017, 119: 239–252

Summary for “回转窑热解废塑料过程中固体颗粒的运动与传热模拟”

The simulation of particle movement and heat transfer in rotary kiln for plastic waste pyrolysis

Guozhao Ji¹, Yutao Zhang¹, Jinwei Bao², Tienan Jiang², Linlin He², Xin Wang¹, Yuan Gao¹ & Aimin Li^{1*}¹ Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;² School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China* Corresponding author, E-mail: leeam@dlut.edu.cn

The wide application of massive plastic products in our daily life leads to the rapid generation of plastic wastes. The end-of-life management of plastic wastes has become a serious public concern. Converting plastic waste to energy products is a promising solution to both energy shortage and environment pollution. Plastic waste could be converted to pyrolysis gas, pyrolytic oil and pyrolytic char after pyrolysis in rotary kiln. The loading of heat carrier in the rotary kiln has an important impact on the particle movement and heat transfer, hence affecting the distribution of gas, oil and char in the pyrolysis products. This article used quartz sand as the heat carrier to pyrolyze plastic waste, and the heat carrier loading increased from 5% to 15%. With the increase of heat carrier loading, the yield of oil and char increased, but the gas yield decreased. By the analysis of particle movement and heat transfer in EDEM, it was found that loading more heat carrier could increase both the translational velocity and angular velocity of particles. The translational velocity showed an almost linear correlation to the loading of heat carriers. A noticeable phenomenon is that the velocity profile of 5% heat carrier loading was instable with time. This is because low heat carrier loading such as 5% could not impose sufficient friction on the kiln wall, and the heat carrier bed slipped on the kiln wall from time to time. On the contrary, the slipping move did not occur in cases with heat carrier loading more than 10% because of sufficient friction on the kiln wall. At these higher heat carrier loadings, the only way to release of gravitational potential is the rolling of particles from the top position along the bed surface. This rolling mode of particle movement certainly caused high angular velocity of particles, and increased the frequency of particle contacts. With 5% heat carrier loading, the average angular velocity of particles was one magnitude lower due to the fact that particles were slipping as a whole rather than each particle rolling from the top to the bottom. Owing to the difference of particle movement at different heat carrier loadings, the heat transfer was also affected by the heat carrier loadings. The cases with more heat carrier could definitely enhance the physical contact between particles, which facilitated the heat transfer from heat carrier to plastic particles. The temperature profile from EDEM showed that the plastic waste particles were heated at a higher heating rate if more heat carrier was in the rotary kiln. Therefore, loading more heat carriers accelerated volatilization process, and reduced the retention time of volatiles. This led to the increment of oil production and decrement of gas production. In addition, the increased loading of heat carrier could maintain the temperature of particle bed at higher level to enhance the carbonation reaction of volatiles, which increased the yield of pyrolytic char. The DEM simulation provided the detailed information of particle's movement and heat transfer, which could be used as an effective tool to interpret the experimental observation and optimize the process parameters.

pyrolysis of plastic wastes, rotary kiln reactor, discrete element method, particle movement and heat transferdoi: [10.1360/TB-2020-0765](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0765)