

废旧塑料回收利用技术的现状及发展趋势^{*}

廖 兵 黄玉惠^{*} 庞 浩 丛广民
(中国科学院广州化学研究所, 广州, 510650)

提要 本文详细综述了从 30 年代到现在国内外废旧塑料再生利用技术发展的过程及近几年
废旧塑料回收最新技术, 对未来废旧塑料回收利用技术的发展趋势进行了预测。

关键词 废旧塑料, 高分子, 回收, 再生利用

资源、能源和环境是人类赖以生存的重要条件, 是社会发展的必要物质基础。随着社会的发展, 人们对物质的要求日益增大, 自然资源和能源正逐步走向贫乏。另一方面, 物质的消耗产生的垃圾又对自然生态环境造成严重的污染, 威胁到人类的生存, 其中, 废旧塑料由于比重低, 占这些垃圾很大的体积分数。当前塑料的应用已渗透到生产和社会生活的各个方面, 而废塑料又是塑料制品消费过程的必然产物, 同时又是物质资源的一种存在形式, 它还具有一定的利用价值, 如能有效地将其利用, 就可节约能源, 净化环境, 具有重大的社会意义^[1]。

1 废旧塑料回收技术回顾

塑料是大分子, 它在使用过程中会老化发生降解或交联, 从而使其综合性能劣化而成为不能再使用的废塑料。由于塑料具有大分子结构, 决定了它的回收利用难度, 废旧塑料的资源化不仅技术是很重要的, 它还需经回收-分类-改性利用等环节, 是个系统工程。对不同老化程度的废旧塑料采用不同的回收和利用方法。废旧塑料的回收利用技术的发展从塑料产生开始至现在, 主要经历了下述几个发展阶段。

1.1 40~60 年代

在这一阶段, 塑料生产量不大, 价格昂贵, 塑料品种单一, 人们对塑料制品的性能要求不是很高。那时, 废塑料只是简单地进行破碎, 然后按一定的比例加到新塑料中, 进行循环使用。在这阶段, 废塑料的回收几乎无技术可言, 只是简单的回收、清洗、破碎和再加工的过程。由于品种较少, 废旧塑料的分离容易, 分离技术也比较简单。

1.2 60~70 年代

在这一阶段, 国际石油工业发展迅速, 国际市场石油价格低廉, 新塑料原料价格下降, 废塑料回收利用的利润很低, 因此, 许多塑料加工厂不再回收废塑料, 造成废旧塑料量急增, 严重污染环境。而在这一阶段塑料回收技术水平低, 社会只有采取将废塑料埋入地下或露天焚烧的方法, 这些回收方法占用了大量的土地资源, 焚烧方法不仅浪费能源, 而且对地球大气造成污染。

1.3 80 年代~现在

随着工业的迅速发展, 社会对塑料的需求量越来越大, 而国际石油又短缺, 致使塑料产量降低, 塑料价格急速上升。许多国家开始重视越来越大量的废旧塑料资源及其对生态环境造成的威胁而增加这方面科研投入, 鼓励进行废旧塑料利用新技术的研究。在这一阶段, 废旧塑料回收技术发展迅速, 主要研究领域有两个方面。一是将废旧塑料能源化, 包括利用燃烧产生的热能和把它催化裂解成汽油等能源产品。二是将其资源化, 即经化学改性或其它物质共混, 使其性能达到可再使用的程度, 把它作为原材料再使用, 或经催化降解回收单体。下面就这两方面技术的最新进展进行综述。

^{*} 通讯联系人。

2 废旧塑料回收技术

2.1 废旧塑料能源化

许多西方发达国家,对废旧塑料回收利用主要是利用其燃烧产生的热能^[2]。这方面技术研究,主要集中在废旧塑料早期处理设备、后期焚烧设备和热能转化利用设备等方面。废旧塑料的品种很多,体积较大,较脏并含有水份等,如何将其燃烧充分和如何处理燃烧过程产生的有害气体,使它对大气不造成污染,是关键研究的课题。这方面技术比较先进的国家主要是德国、日本等发达国家。他们研制出全套的自动化焚烧设备,包括前期的塑料干燥破碎设备、塑料加压进料设备、高效的焚烧炉及尾气净化设备等。不仅可用来焚烧工业废旧塑料,还可用来处理生活废旧塑料。这些设备及回收技术已在德国、日本及韩国等大型钢铁生产企业等得到应用。我国深圳环保系统已引进国外垃圾焚烧设备,收到良好的社会效益和经济效益。焚烧方法省去了废旧塑料前期分离等繁杂工作,可大批量处理废旧塑料和生活垃圾,但设备投资较大,其成本较高,因此,目前利用焚烧方法处理废旧塑料的国家还仅限于发达富裕的国家和我国局部地区。

另外一种使废旧塑料能源化的回收技术就是把废塑料通过高温催化裂解成低分子量的单体或烯烃类燃油。这方面技术研究工作日本、美国等进行的比较多^[3~10]。日本已建成多条连续裂解生产线,可连续地将烯烃类废塑料高温催化裂解成汽油等。Zimmerman 等^[11]也研制出一种快速使聚烯烃废塑料裂解成汽油的设备,可高效率地将聚烯烃裂解成低分子量的烃类燃油。我国北京石油大学^[12],中国科学院大连化物所、山西煤化所等都开展烯烃类塑料热裂解催化剂的研究,并在催化裂解聚乙烯(PE),聚丙烯(PP)等回收汽油领域取得一定的进展,但由于生产规模小,成本高,导致回收的燃油价格比市场上现有成品油还高,缺乏市场竞争力。目前阶段,催化裂解回收燃油方法只适用于热塑性聚烯烃类废塑料。裂解催化剂的效率和寿命的提高,还有待于进行更深入的研究。

2.2 废旧塑料资源化

将废旧塑料进行燃烧来利用其热能和高温裂解回收原料油的方法,设备投资较大,回收成本高,限制了它们的应用^[13,14]。目前,大部分废塑料还是被作为原材料资源加以回收和利用的^[15]。塑料由于使用过程的老化,导致性能劣化,因此,要使废塑料达到应用目的,必须对其进行改性。由于废旧塑料是各品种塑料混合体,将其改性并加以利用的关键第一步是对它们进行鉴别和分离为单一品种的废塑料。在一般规模的废塑料回收企业,鉴别和分离工作都是靠肉眼和人工来完成的,效率低且很难分离完全。当前较先进的废塑料分离方法包括比重法、离心法和电磁场分离法等。日本 Wada 等^[16]发明了一种可连续分离废塑料的装置,它是先利用比重方法,将比重差别大的塑料分离出来,然后再用溶剂溶解的方法,将剩余的废塑料分离出来。德国 Bruck^[17]研制了可鉴别并分离的装置,每年可分离废塑料 5 万吨。Hayashihara 等^[18]研制了一条利用红外线鉴别和分离废塑料的装置,可提高分离的准确性。对于已分离的单品种废旧塑料,将其改性利用的技术,各国都竞相研究,归纳后主要有以下几大类。

2.2.1 废旧塑料共混增容改性回收技术 这种回收技术主要是将废旧塑料与其它塑料或物质共混,来提高废旧塑料的力学性能,制成有用的制品。Richardson 等^[19]用 ABS 与废旧塑料共混,可提高聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚苯乙烯(PS)等通用塑料的韧性和强度,使废塑料达到再利用的目的。Park 等^[20]用氯化聚乙烯(CPE)来增容废旧高密度聚乙烯(HDPE)聚氯乙烯(PVC)共混物,可大幅度提高共混物的拉伸强度,并研究了 CPE 增加 HDPE 与 PVC 界面亲和性的机理。他们^[21]还合成出许多特殊的增容剂,如苯乙烯-丁二烯接枝马来酸酐嵌段共聚物、聚乙烯接枝马来酸酐、聚乙烯接枝聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和离聚体等,发现这几种增容剂都能不同程度地增加废旧 HDPE/PET 共混物的相容性,提高共混物的力学性能和加工性能。Kale 等^[22]将废旧 PET 掺杂到新 HDPE 中吹塑成薄膜,加入增容剂乙炔-丙烯酸共聚物(EAA),可提高 HDPE 薄膜的抗氧化性和 HDPE 的加工性能,而且制成的薄膜具有纸张一样的外观。Eminegul 等^[23]将废旧 PET 研磨成粉末并进行表面处理,然后把废旧 PET 粉末填充到 PVC 制品中,可明显提高 PVC 制品的拉伸强度。Thomas 等^[24]将废旧 PVC 研磨成粉末,粉末进行特殊处理,然后挤出制成的发泡制品具有良好的冲击强度,适宜的密度,并且表面光泽性好,可用做包装材料和建筑用材料。黄玉惠、廖兵等^[25]用偶联剂处理过的木纤维增强废旧 PE、PP 和 PVC,可大幅度提高其制品如防丝用塑料绕丝筒、塑料容器等的拉伸强度和冲击强度。他们还用碳酸钙填充废旧 PVC,制成性能优良的 PVC 钙塑材料,可制成塑料门窗

用塑料加强筋等配件。

2.2.2 废旧塑料化学改性回收技术 用化学改性的方法把废旧塑料转化成高附加值的其它有用的材料,是当前废旧塑料回收技术研究的热门领域^[26]。黄玉惠等^[27,28]把废旧 PS 化学改性成 PS 离聚体,制成用水乳化的改性 PS 水基微乳液,并把它调配成建筑外墙用水基涂料,产品价格低廉,质量好,具有较高的附加值。Inagaki 等^[29]将废旧 PS 磺化制成磺化 PS,把它作为磁性记录材料专用粘合剂。这种粘合剂与目前常用的磁性记录材料粘合剂相比,具有极好的分散性,而且不影响磁性记录材料的质量。杨震^[30]、Woo^[31]等发明了一种从废旧 PS 中回收单体苯乙烯的方法和设备,他们详细探讨了影响单体回收率的因素,并对其工业化可行性进行了评估。Zimmermann 等^[32]在聚烯烃类废塑料(如 PE, PP)降解回收烯类单体的研究中取得较大进展,研制出一套自动降解回收装置,单体回收率比其它降解回收方法高 16%。Albed 等^[33]研制出一套专门回收汽车上废旧塑料配件的装置。汽车上的废塑料常被油漆、金属等玷污,而且大部分具有交联结构,传统的回收方法不适用这类塑料,而这套装置可将这些废塑料降解,回收单体和低分子量烷烃,并能把废塑料中所含金属、填料及纤维充分分离。Inagaki 等^[34]把废旧 PS 和 ABS 化学改性,制成工业用吸水剂和离子吸附剂。Watzel 等^[35]研究出一种可使聚酰亚胺类废塑料热分解回收单体的方法。该方法将聚酰亚胺热分解成二胺和四羧酸盐两种单体,经纯化后,这些单体又可用于聚酰亚胺聚合反应。Poornima 等^[36]用乙酸锌作催化剂,用乙二醇将废旧 PET 醇解,回收得到对苯二酸和二羟乙基对苯二酸盐。Kullkarni 等^[37]利用酯交换反应,将废旧 PET 与 1,4-丁二醇、1,6-己二醇等进行酯交换,可制成高附加值的聚对苯二酸亚烃酯。反应产物还可通过变化所用醇的种类来改变。Gebauer 等^[38]利用降解反应,把废旧聚烯烃类废塑料制成石蜡,所制石蜡熔点在 50℃~58℃,并且含有很少的支链。Michel 等^[39]利用甲醇分解反应把废旧 PET 醇解成亚乙基二醇和双-甲基对苯二酸盐,并设计一套反应装置,可连续反应并可完全分离最终两种产物。

2.2.3 其它废旧塑料回收利用新技术 建筑材料的需求量很大,而且利润高,如果能将废旧塑料改性成建筑用材料,可大大提高废旧塑料回收的附加值。Tsuiji 等^[40]将废塑料制成的建筑用混凝土含有 80% 的热塑性废塑料,具有加热可塑性。在实际施工中,通过加入外加剂,增加混凝土的粘度和粘结力,可获得跟普通水泥混凝土强度相当的混凝土。Nosker 等^[41]把废旧 HDPE 与玻璃纤维共挤出,制成铁路路基用支撑配件,具有很高的强度和模量。Dehlig 等^[42]用废塑料、玻璃纤维和金属条共混成型,制成建筑施工用水泥框板,在德国已得到广泛的推广使用。这种回收技术优点在于对废塑料不用分离和纯化。Shimano 等^[43]把薄的废塑料板或塑料电话卡片切成纤维状,然后把它们填充到水泥混凝土中,可明显提高水泥混凝土的弯曲强度。废塑料的填充量为 0.5%。美国^[44]用玻璃纤维增强废旧 HDPE,制成高速公路用的标志桩。这种标志桩直径在 10~12in,各项性能指标均高于现使用的木制标志桩。Sullivan 等^[45]把废聚烯烃塑料、废橡胶和无机填料-云母等混合成型,制成可用于建筑的墙砖,由于废橡胶和废塑料中含有许多易挥发的组份,在加热成型中,这些挥发组份会使成型制品形成泡沫结构,使砖密度小,重量轻,并且隔音和保温,通过改变成型模具,可加工成任何形状,深受建筑商的欢迎。Takahashi 等^[46]把废旧 PS 泡沫塑料溶解在有机溶剂中,然后再与石棉、玻璃纤维、粘合剂、石块、水泥及改性甲基纤维素等混合在一起,可制成性能优良的地板和屋顶防水材料。文辛祥等^[47]用废涤纶、废 HDPE、玻璃纤维和粘合剂共混制成建筑用门窗,这种门窗具有极佳的耐腐蚀性和较好的强度。黄玉惠等将废旧 PS 改性制成附加值高的高效水泥减水增强剂,对水泥减水率高于 19%,并可将水泥的最终强度提高 40%,可广泛用于水坝、桥梁和高楼等大型土建工程。

2.2.4 热固性废旧塑料回收技术研究 热固性废旧塑料虽然只占废塑料量的少部分,但由于它们具有交联结构,更难分解,对环境的污染更大。由于具有交联结构,不能用熔融共混方法来回收,只能用焚烧和化学改性方法来回收。Ishida 等^[48]把废旧热固性废塑料研磨成粉末,然后作为填料和沥青共混,制成铺路的改性沥青。热固性塑料的加入提高了沥青的热软化温度和流动性。Ohnishi 等^[49]把聚氨酯(PU)塑料或不饱和聚酯在低温下催化分解,可制成 PP/PS 共混用的增容剂或制成环氧树脂/高分子合金的改性剂。You 等^[50]用化学改性方法将 PU 泡沫塑料改性制成高附加值产品。到目前为止,对热固性废塑料回收技术研究还不是很多,仍以焚烧和掩埋的方法处理为主。

3 废旧塑料回收利用技术发展趋势

随着社会发展和生活水平提高,人类对自己生存环境要求越来越高,为减轻以至消除废塑料对环境造成的污

染,人们在致力于可降解塑料和高性能塑料研究的同时,更重视现阶段存在的废塑料回收利用技术的研究,作者认为今后废旧塑料回收技术研究发展趋势主要有以下两个方面:

3.1 研究高效无污染的废旧塑料热能转换焚烧设备

焚烧利用废塑料热能的回收方法由于不需要对废塑料进行前期的鉴别和分离,另外可大批量回收废塑料,是一较好的回收方法。但是,废塑料焚烧过程会放出许多有害气体,如何消除这些有害气体,使它们不对大气层造成污染,是今后需研究解决的问题。另外,如何提高焚烧产生的热能利用率是另一重要研究课题。

3.2 研究能将废旧塑料改性成高附加值产品的方法和设备

将废旧塑料改性制成建筑领域和汽车行业等可大量应用的价值高的产品是未来改性回收技术研究发展的方向。

研究合适的方法和设备来降低现有的回收技术的成本,也是未来废塑料回收技术研究的发展方向。目前阶段,对于废塑料催化裂解回收油或单体的方法,由于催化剂价格高和寿命短,设备投资又大,使得回收利润很低,故这类回收技术难以推广。研究价廉质优的高效裂解催化剂和简化裂解设备,降低回收成本,将成为今后研究的热点。比如现在正在研究的用超临界流体来裂解废旧塑料回收单体或燃油的技术^[51~53]。

4 参考文献

1 化工部.世界化学工业年鉴,1992~1993

2 R J Ehrling, Munich· Plastics Recycling, New York, 1992

3 Kuroki Takeshi· JP, 09316460. 1997

4 Hama Toshio, Sato Yasuo, Kikuchi Shinya· JP, 09316459. 1997

5 Hasegawa Yoshinari· JP, 1000 622. 1998

6 Oyoshi Hajime, Shimamoto Kenji, Kiso Yoshihisa· JP, 1008066. 1998

7 Yeo Jong-kee· Chawon Risaikring, 1997, 6(2) :22~28

8 Goulias Kimitrios G, Ali Al-hosain Proc· Int Confs Solid Waste Technol Manage, 1997, 13(2) ,paper 8A/1,1~8

9 Ibe Hidenori· JP, 09290229. 1997

10 Laikichi Hajime, Shimamoto Kenji, Kiso Yoshihisa, Yamanaka Takashi, Isayama Shigeru· JP, 09279157. 1997

11 Zimmerman Heiz· DE, 19630135. 1998

12 Wan Shenglong, Wang Jianqiu· Shiyu Lianzhi Yu Huagong, 1997, 28(9) :41~45

13 Masahiro Murakami· Chawon Risaikring, 1997, 6(2) :5~11

14 Sako Takeshi, Sugeta Tsutomn, Sato Masahito· Ryusan to Kogyo, 1998, 51(3) :27~33

15 Forgac John· ARC'96 Technol· Spark Recycl·, SPE Recycl· Div· Annu· Recycl· Conf· Proc· 3rd, 1996,357~384

16 Wada Takeo· JP, 1099819. 1998

17 Bruck W· Tech Sci, Methodes:Genie Urbain-Genie Rural, 1997, 12:70~75

18 Hayashihara Hirobumi, Yoshikawa Kozo· JP, 09304275. 1997

19 Richardson Djaris, Karvelas D E, Jody Bassam· ARC'96 Technol· Spark Recycl·, SPE Recycl· Div· Annu· Recycl· Conf· Proc·, 3rd 1996, 117~143

20 Park Haë-Dong, Cho Won-Jei, Ha Chang-Sik, Kwon Soon-Ki· Polym· Recycl· 1996, 2(4) :277~282

21 Park Haë-Dong, Park, Kwang-Ok, Cho Won-Jei, Ha Chang-Sik, Kwon Soon-Ki· Polym· Recycl· 1996, 2(4) :283~289

22 Kale D D, Shertukde V V· Macromol· —New Front, Proc· IUPAC Int· Symp· Adv· Polym· Sci· Technol· 1998, 2:750~753

23 Akovali Guneri, Karababa Eminegul· J Appl Polym Sci, 1998,68(5) :765~774

24 Thomas N L,Quinp J P· Cell Polym,1997,16(5) :364~380

25 Bing Liao, Yuhui Huang, Guangmin Cong· Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66:1561~1568

26 Kubicka Rudolf, Sebor Gustar· Chem Prum, 1998, 73(2) :24~25

27 廖兵,黄玉惠,丛广民等·CN,1163913A.1998

28 黄玉惠,廖兵,丛广民等·CN,1163914A.1998

- 29 Inagaki Yasushi, Watanabe Haruo, Noguchi Tsutomu. JP, 10101734. 1998
- 30 Yang Zhen, Jiang Yong. Huan-jing Kexue, 1997, 18(2):43~45
- 31 Woo Oh Sang, Broadbelt Linda J. Catal. Today, 1998, 40(1):121~140.
- 32 Zimmermann Heinz. DE, 19630138. 1998
- 33 Albed R E, Doak T J, Coons A B. Proc Am Soc Compos Tech Conf, 1997, 12th:985~994
- 34 Inagaki Yasuhito, Kuromiya Miyuki, Noguchi Tsutomu. Proc Sony Res Froum, 1997, 7th:431~435
- 35 Wetzel Joseph Richard, Caruso Andrew James. US, 5721280. 1998
- 36 Poornima S, Sirgh R Jayachandra. Macromol. -New Front. Proc. IUPAC Int. Symp. Adv. Polym. Sci. Technol. 1998, 2: 991~994
- 37 Kulkarni Neeta G, Avbadhani C V. Macromol. -New Front Proc. IUPAC Int Symp. Adv. Polym. Sci. Technol 1998, 2: 1073~1076
- 38 Gebauer Manfred. Kunststoffe, 1998, 88(2):228~230
- 39 Michel Robert. ARC'96 Technol. Spark Recycl., SPE Recycl. Div Annu. Recycl. Conf. Proc. 3rd, 1996, 349~356
- 40 Tsuji Massanori, Murai Kenichi, Sato Masahiko. Semento Konkurito Ronbunshu, 1997, 51:524~529
- 41 Nosker Thomas Jerome, Renfree Richard William. WO, 9808896. 1998
- 42 Dehig Helmut, Nicolai Norbert, DE, 19640115. 1998
- 43 Shimano Hajime, Uchiyama Hideao. JP, 1001349.1998
- 44 Goulias Dimitrios G, Ali al-hosain. Proc. Int. Conf. Solid Waste Technol. Manage, 1997, 13th(2):Paper 8A/1,1~8
- 45 Sullivan Henry W, Mack Wolfgang A, WO, 9806778.1998
- 46 Takahashi Takeo, Yoshino Yosuke. JP, 1036753. 1998
- 47 Wen Xinxiang. CN, 1143127.1997
- 48 Ishida Kotaro, Morioki Masakatsu. JP, 1088000. 1998
- 49 Ohnishi Hitoshi, Mizutani Kiyoshi Kimoto Masaki. Kenkyusho Hokoku, 1998, 11:1~10
- 50 You K K, Durocher D T, Kierlcus P Ch. Polyruethanes World Congr. Proc, 1997, 598~602
- 51 Nagase Yoshiyuki, Yamagat Masahiro, R&D Res. Dev. (Kobe Steel Ltd) 1997, 47(3):43~46
- 52 Matsubara Ko, Makihara Hiroshi, Kobayashi Itto, Iishima Masaki. JP, 09324181. 1997
- 53 Sako Takeshi, Sugeta Tsutormu, Sato Masahito. Ryusan to Kogyo, 1998, 51(3):27~33

Progress in The Recycle Technology of Waste Plastics

Liao Bing, Huang Yuhui, Pang Hao, Cong Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Summary In this paper, the new recycle technology of waste plastics was reviewed. The trend of development of recycle technology for waste plastics was discussed.

Key words Waste plastics, Recycle technology