

废旧高分子材料的回收与运用

郑家祥

(五行诺道管网技术(上海)有限公司, 上海 200233)

摘要 本研究旨在探讨废旧高分子材料的回收与运用方法,以提高资源的利用率和减少环境污染。首先,本文介绍了废旧高分子材料的分类,阐述了其回收和再利用的必要性和意义。其次,本文分析了不同类型的废旧高分子材料的回收和再利用方法,包括物理回收、化学回收等。最后,本文总结了废旧高分子材料的回收与运用的相关保障,提出了未来研究方向和建议。本研究结论表明,废旧高分子材料的回收与运用具有重要的实际意义和经济效益。通过物理回收运用等方法,可以将废旧高分子材料转化为有用的资源和产品,减少环境污染和资源浪费。

关键词 废旧高分子材料; 回收; 橡胶; 塑料

中图分类号: TQ31

文献标识码: A

文章编号: 2097-3365(2023)12-0055-03

在美国、欧洲等发达国家,由于越来越多的人关注塑料对环境的污染,聚合物的回收利用已经成为一种重要的方法,WILLI 法生产化学原料或其它化学制品是值得提倡的,但仍处于综合应用的初期;化学法是一种应提倡的综合利用方法,但目前多采用土法进行热解,存在着回收率不高、对环境造成污染等问题;目前还没有大规模的应用。应当强调,物理法和化学法相结合,既能对废弃产品进行再回收,又能使其更好地发挥作用。我国当前高分子材料的回收利用缺乏的是大型、规模的设备,在这一领域有很好的发展前景,具有很大的综合效益^[1]。

1 废旧高分子材料的分类

根据废弃聚合物材料的来源,将其分为三大类:工业废弃物、生活废弃物和废弃生产资料。工业废弃物是指在聚合物材料生产和加工过程中所产生的残余物和边角料;家庭废弃物是指经过消费后的聚合物材料制品,例如饮料瓶和包装袋等;废弃生产资料中的废弃聚合物材料是指除生活垃圾中的聚合物材料以外的废弃聚合物材料产品。不同来源废材料类型不同,回收方法也常有差异,选择哪一种方式通常是决定费用与可行性的首要要素。废旧高分子物质的循环使用,首先要解决的就是如何将废旧高分子物质进行有效的回收与分离,还可以降低回收成本。

1.1 橡胶

我国是一个橡胶消费量和橡胶产量都很低的国家,橡胶年消费量约有一半依赖进口。随着汽车工业的不断发展,产生了大量的废旧轮胎。我国人口众多,对

轮胎的需求量也比较大,下面以轮胎为例进行分析。

1.1.1 我国废旧轮胎的回收利用现状及存在的问题

废旧轮胎的回收率不高,废弃轮胎的现象十分严重,对环境造成了很大的影响。2001年,中国的橡胶消费量达到了230万吨,居全球第二位。我国年产橡胶产品460万吨,废弃橡胶在180万吨左右,60%来自废旧轮胎。迄今,全国累计回收各种类型的橡胶约9万吨,但其回收率仅为50%,与世界发达国家的差距仅30~40个百分点。当前,中国废旧橡胶总量约为50%,而占20%左右,这些废旧轮胎难以分解,成为“黑色污染”之源。目前,我国的废旧轮胎再生企业大多面临着规模小,自我提高能力弱,发展动力不足的问题。国内废弃轮胎的回收途径有:生产回收橡胶、翻新轮胎和生产硫化胶粉等,这些类型中,中小型企业占了80%,没有形成规模,市场竞争力不强。目前,我国翻胎企业普遍存在装备水平较低、技术力量较弱、检测设备不完善等问题,这对改善翻转轮胎的质量起着重要作用。目前,我国的胶粉工业正处于发展初期,市场尚未完全开拓,尚未形成一种新产业。废轮胎加工业是一个负担较重、效益较差的行业。其加工产品的附加值非常低,大部分企业都出现了严重的亏损,由于生产运营困难,废弃轮胎回收产业的发展已处于较低水平^[2]。

企业的税费成倍增加,旧轮胎加工业面临生存困境。由于废旧轮胎全部由私人收购,没有开过增值税的发票,所以无法进行进项税额的扣除,这样就产生了双重的税收负担,使得一些原本盈利微薄的产业开始出现了亏损,难以生存,更别说发展了,有些企业还能苟延残喘,有些企业已经濒临倒闭。从回收方法、

回收技术等角度来看,我国与发达国家的差距并不大。经过50余年的发展,特别是近10余年来,随着新技术的普及和应用,再生橡胶产业重新焕发了勃勃生机。无论是常温法,还是低温法,我国的橡胶粉生产技术都处于世界领先地位^[3]。

1.1.2 当前废旧橡胶的回收利用策略

1. 生物法:由于天然胶乳极易被生物腐蚀,人们开始考虑对其进行生物降解法。要使废橡胶分解,可将胶粉置于含微生物的水中悬浮,再通入空气,使之与硫磺或硫酸分离。这种方法可以简单地得到回收的橡胶和硫磺。此外,利用微生物腐蚀橡胶材料评估生物技术废旧橡胶产品回收中的应用价值,含有丰富微生物的悬浮液与胶粉共同培养数月,可以促进微生物生长,在天然橡胶、丁苯橡胶中效果尤为显著。

2. 废旧橡胶与热塑材料的复合:将废旧橡胶粉末(GRT)与热塑材料复合,是一种很好的废旧橡胶再生方式。采用改性的方法,将废旧橡胶粉末添加到聚丙烯中,再添加各种添加剂,将其与塑料粉末进行复合,从而得到一类具有类似于热塑性高弹体的廉价高弹体。所得到的弹性体合金拥有优良的热塑性塑料的工艺特性,而且是一种环境友好的物质,能够与热塑性塑料同样地进行回收,该物质在工业生产中有广阔的应用前景,尤其是在娱乐和体育用品业中有广阔的发展前景。

3. 废橡胶粉末加入水泥:橡胶粉末表面经饱和氢氧化钠水溶液处理20分钟后,加入水泥浆液中,使水泥浆液的粘附力提高,水泥浆液的弯曲强度、断裂能等力学性能得到改善。由于胶粉微粒是以添加剂的形式加入,故胶粉微粒的加入可提高试样的韧性,降低试样的孔隙率。氢氧化钠表面处理可提高橡胶与基体之间的粘附力。采用改性胶粉作为添加剂可替代传统粗骨料,将其应用于公路等非高强工程应用领域^[4]。

1.2 塑料

塑料因其特有的特性而被广泛应用于农业、汽车业、电力电子等领域。随着塑料制品日益广泛地应用于工业生产和日常生活中,废塑料的处理已成为一个世界性的问题。比如汽车塑料。随着汽车塑料在汽车上的应用越来越广泛,塑料产品已经成为现代汽车不可缺少的组成部分。然而,随着废弃塑料在自然界中的难降解性,其对环境的亲和性越来越差,对环境的污染也越来越严重。塑料的回收利用有以下几种方式。

1.2.1 废塑料的再利用问题

通过对废弃塑料进行填埋、焚烧等方式,取得了

一定的效果。近年来,废弃物的回收利用已成为世界各国普遍重视的问题,将废旧塑料资源化利用是当前国内外的研究重点。然而,目前采用的垃圾填埋法和火烧法均存在着较大的资源浪费。所以,为了让它更好地被使用,人们已经研究出了一种新的废弃塑料的回收利用技术,从而让它更好地被使用,发挥它的作用和价值。

1.2.2 直接利用废塑料

废弃塑料的直接再使用是不对其进行各种修饰的,对其进行清洗、破碎和塑性处理,直接通过简单的处理使之与其他材料结合而形成有用的产品。国内外在这方面做了较多的研究工作,其产品已在农林渔业、建筑业及生活用品等方面得到了广泛的应用。例如,对废弃的聚氨酯硬泡进行精细研磨,再加入手工配制的清洗膏中,就可以得到磨蚀剂;将废弃的热固性塑料粉碎、磨成细料,在新树脂中掺入不同比例的填料时,得到的产品的物理性能没有明显的变化;将氨酯泡沫塑料粉碎成规定尺寸的块状,适用于各种不同材质的软填料和垫毯;将粗皮、细皮的塑胶用聚氨酯胶粘接,可以进行连续生产;废旧塑料经粉碎成球后,可替代普通的焦炭,用于炼钢,减少CO₂排放。

1.2.3 对废弃塑料进行改造和利用

废旧塑料直接循环利用的优势在于工艺简单,循环利用的成本较低,但循环利用后得到的塑料制品的机械性能会降低很多,不适合加工成高等级的产品。为提高废旧塑料的基本机械性能,满足特殊产品的品质要求,人们通过各种手段对废弃塑料材料进行改进,以期达到甚至超过原来的效果。当前,对水泥基复合材料的改性有两大类:一是物理改性;二是化学改性^[5]。

2 废旧高分子材料的回收与运用保障

2.1 直接再生与改性再生

直接再生就是利用普通高分子材料处理技术,将废旧聚合物材料转化成新型高分子材料产品;改性再生利用是将废弃的聚合物材料经过特殊的配方处理,制成具有特定用途的聚合物材料产品。直接再生还包括添加合适的添加剂(稳定剂、防老剂、润滑剂等)来提高材料的性能和耐老化性能。直接再生产品存在机械性能下降严重、不适合生产高档产品的缺点;优点是工艺简单,可回收的产品价格低廉。改性利用是指对废弃聚合物材料进行物理改性或化学改性,使其在使用性能上达到或超越原有产品,或者有不同于原来产品的特殊用途。采用混合法制备多元组分的共混物及其复合物;其改性方法包括:交联改性、接枝改性、

氯化改性,添加特殊配方。其不利之处在于流程繁琐,生产的产物价格偏高;在此基础上,提出了以直接再生和表面修饰相结合的方法。而对高分子物质进行直接再生的核心是对高分子物质的分离和提纯,而这一过程中的杂质含量对产物的品质有着很大的影响。下面列举了在直接再生和改性使用方面的最新进展:

比利时索尔维(Salvey)正在开发一种工业化的温卢环流程,它利用PVC在一定溶剂中溶解的特点,实现了从防水布、地板、电缆等含PVC物料的分离与回收,其生产成本与新PVC相差无几,但因其再生过程中加入各种助剂而具有较高的附加值。对某些性质劣化不大的废物,比如下脚料、边角料、残次品,以及某些废旧高分子物质产品,可与新材料按一定的比例同时加工,得到与原来产品相同的使用性能。对性能衰减较大的聚合物材料废料,可对其它要求不高的产品进行再利用,如PET饮料瓶回收后,可用于生产非食品卫生级、卫生要求不高的瓶类容器。本项目拟利用生活垃圾中混杂的聚合物材料,采用连续挤出成型方法制备替代木材的复合材料,其表皮部分采用玻璃纤维增强,其抗弯强度满足梁的要求,核心部分采用结构泡沫材料,整体密度接近普通硬木。哈尔滨理工大学和其他科研单位提出了利用PET废料制备不饱和聚酯-聚氨酯涂料的新方法:利用PET在有机溶剂中溶解的特性,对废弃PET进行回收,获得高强度、高硬度的涂料。法国TBI公司利用PET废料生产芳族聚酯多元醇,制成建筑用瓦、塑胶跑道、高速公路等轻质建材,改善路面稳定性及抗老化性能。导电高分子材料的出现,打破了以橡胶、塑料等高分子材料为绝缘体的传统观念,在聚合物材料中加入碳黑、金属纤维等,可以制备出导电或抗静电的聚合物产品。日本三菱、中国齐鲁等企业相继研制出纳米尺度的导电炭黑,这为导电塑料的研发提供了必要的材料条件。此外,还可以加入一些添加剂来制备具有抗菌性能的聚合物和抗紫外线的聚合物材料,再加入一些添加剂,经过处理就可以得到防水和防火涂料。

2.2 废弃物的资源化利用

分解产物利用是将废弃的聚合物材料进行分解,得到的单体产品进行回收利用。产物有油化、气化和碳化三种;热分解法和化学分解法是其中的一种。分解-回收工艺可生产高附加值化学品,但存在设备投资大、研制周期长等问题。作为废弃高分子材料综合利用的一种方法,仍然具有开发利用价值,而且随着加工工艺的不断完善,高附加值的产品不断涌现。现

在,还没有实现规模化的工业制造,因为它的制造费用太高了,但已有不少试验性或小型工业企业在运作。如日本富士循环产业有限公司,1997年投资700万美元,投入一套处理设备,将回收的聚乙烯及聚丙烯的高分子材料转换成汽油,一年可将5kt废旧高分子材料转换成汽油,达2500m³。由北京化学工业研究所联合研制开发的乙烯裂解炉已于天津联合化工有限责任公司成功投产,采用2~1型高选择性炉型。液化技术的关键在于催化剂筛选及废弃聚合物材料的分离提纯,国外学者已开发出煤/聚合物共液化技术,以煤为“协同加工”催化剂,使其同时液化,共液化效率最高,油收率最高。废弃聚合物材料在热分解过程中会生成碳化物,大部分为油化过程或气化过程的副产物,也可以作为燃料,经适当处理可以制备成吸附剂,如活性炭和离子交换树脂。如废酚醛树脂(PF)经热解制备活性炭后,经600℃高温30分钟即成炭,再用盐酸溶解碳化物中的灰份,增加碳化物的比表面积,再于850℃喷出水蒸气,制得活性炭,收率为12%,比表面积1900m²/g,具有较高的吸附能力。

3 结论

由于聚合物材料极难被生物降解,其处理已成为环境保护中的一大难题。垃圾填埋法是最早处理废弃高聚物的一种方法,但是,由于填埋场地的日益缩小和填埋费用的逐年上升,传统的填埋方法已经无法满足要求。高温裂解是一种有别于传统方法的破坏方式,其产物具有较高的附加值,既可作为燃料,也可作为一些工业原料。因此,热裂解技术已成为一种重要的废弃物资源化利用手段。

参考文献:

- [1] 王娜,王一冰.“废旧高分子材料绿色资源化利用技术是主攻方向”——专访集团公司首席科学家、中国石化北京化工研究院院长吴长江[J].中国石化,2023(04):41-44.
- [2] 路小军,曹凯.废旧高分子材料在医疗建筑中的应用[J].粘接,2021,48(11):158-160.
- [3] 陈娟.探究建筑材料中废旧高分子材料的回收应用[J].冶金与材料,2021,41(02):60-61.
- [4] 袁英.废旧高分子材料回收理论与技术应用研究[J].化工进展,2020,39(11):4757.
- [5] 李春华.废旧高分子材料在建筑材料中的回收应用[J].现代物业(中旬刊),2018(08):41.