

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.009

电子电器用塑料的高值化再利用

杜拴丽¹, 李迎春², 李洁², 王志强²

(1. 中北大学化工与环境学院, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 介绍了电子电器用塑料的特点、回收再利用的前景以及回收再利用的工艺流程。分别针对其中的热固性塑料和热塑性塑料, 采用不同的回收再利用的方法, 实现了电子电器用塑料的高值化回收再利用。

关键词: 电子电器用塑料; 高值化; 再利用

中图分类号: TQ320.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0037-04

High Value Recycling of Plastics in Electrical and Electronic Equipment

Du Shuanli¹, Li Yingchun², Li Jie², Wang Zhiqiang²

(1. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. College of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The characteristics of plastics in electrical and electronic equipment, the prospects and process route for re-use and recycling technology of the plastics were discussed. Respectively according to thermosetting plastics and thermoplastics among the plastics, different recycling methods were used to achieve the high value recycling of the electrical and electronic equipment plastics.

Keywords: electrical and electronic plastic; high value; recycling

我国每年产生废弃电子电器产品超 1 亿台, 其中含有大量可利用资源和有毒有害物质, 处理得当将成为“城市矿山”, 反之将带来严重的环境危害^[1]。国内外对此高度重视, 国外发布了欧盟 WEEE、EuP、RoHS 指令; 而我国 2011 年 1 月 1 日起正式施行《废弃电器电子产品回收处理管理条例》, 在 2012 年 5 月 31 日通过的《“十二五”国家战略性新兴产业发展规划》中, 节能环保产业位列榜首。

1 电子电器用塑料高值化再利用的应用前景

目前, 我国正面临着电子电器产品更新报废高峰期。以每台电脑使用 3 kg 塑料、电视机使用 4 kg 塑料、电冰箱使用 10 kg 塑料、手机使用 100 g 塑料计算, 这些即将报废的电子电器产品每年将产生废旧塑料高达 1 000 万 t 以上^[2]。家电产品回收中, 塑料的比例正在逐年增大。如果能够对这些废弃塑料实现有效的回收和充分的再生利用, 则可以节省大量石油资源并节约大量的能源。表 1 列出了主要家用电器中塑料所占的比例, 表 2 列出了塑料在主要家用电器中的应用^[3]。电子电器用热塑性塑料的特点主要有: (1) 品种虽然多, 但主要是聚丙烯 (PP), 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 和高抗冲聚苯乙烯 (PS-HI) 3 种塑料, 占总量的 80% 以上; (2) 品质较好, 性能下降较少; (3) 杂质少, 易于清洗

和纯化。

表 1 主要家用电器产品中塑料的比例

品种	电视机	冰箱	空调	台式电脑	洗衣机	吸尘器
比例 / %	25	40	11	23	36	60

表 2 塑料在主要家用电器中的应用

塑料类型	应用范围
ABS, PS-HI	电冰箱, 洗衣机, 空调器, 电视机, 电脑, 吸尘器等
PP	洗衣机, 吸尘器, 电风扇等
聚甲醛 (POM)	各种塑料传动件
聚氨酯 (PUR)	电冰箱, 电冰柜
环氧树脂 (EP)	电子线路板

在我国, 废弃塑料回收方法主要有材料式回收和能量式回收 2 种。其中材料式回收可分为机械式再循环和原料式再循环。机械式再循环是通过一定工艺加工经过富集分离后的塑料回收材料制得新产品的过程。这种方式比较适合大型家电、通讯设备中的主要塑料以及材料单一的塑料回收, 是一种高值化的回收。原料式再循环则是利用化学试剂、热解、水解等作用使废旧塑料分解生成单体或化学原料, 获得有使用价值的产品, 并加以回收利用的过

联系人: 杜拴丽, 副教授, 主要从事与高聚物合成及高分子材料研究相关的教学与科研工作

收稿日期: 2012-09-28

程。原料式回收周期长,产生的单体提纯困难,并且容易产生环境污染。能量式回收是将废弃塑料直接燃烧或与其它物质共同燃烧回收能量的过程,这种回收方法是低值化的回收,不适合高品质的家电用塑料的回收再利用。

针对废弃家电中的塑料的特点,采用图1所示的工艺路线来实现塑料的高值化再利用。

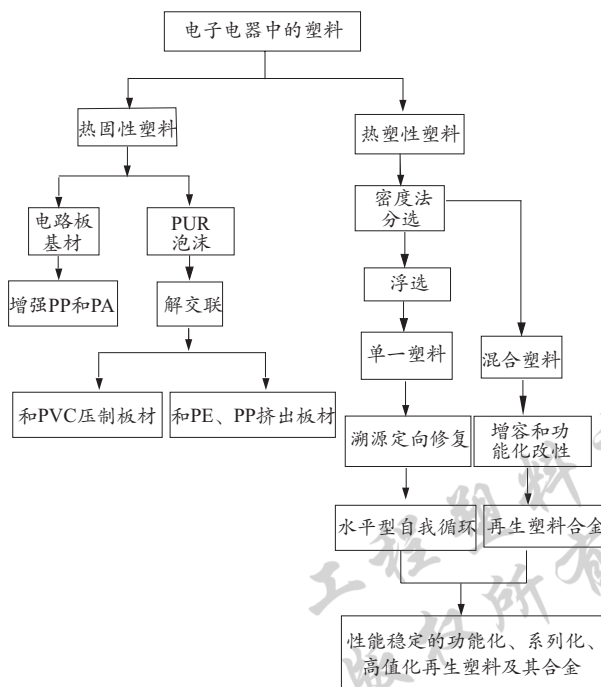


图1 电子电器用塑料高值化回收再利用的工艺流程

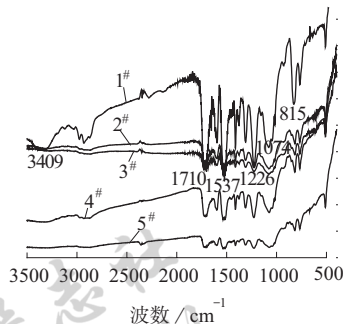
2 热固性塑料的高值化再利用

2.1 硬质 PUR 泡沫塑料(WRPUF)的高值化回收再利用

采用力化学回收法对 WRPUF 进行回收再利用,此方法是在强剪切力(如双辊开炼机、挤出机等)的作用下,通过加入解交联剂使 WRPUF 小颗粒解交联,打开其中的一部分交联化学键,使其具有一定的塑性,最终将 WRPUF 解交联成黄色粉末状固体,即再生硬质聚氨酯(RRPU),然后再将 RRPU 与其它塑料共混制成板材。

笔者研究了解交联剂的用量及种类对 WRPUF 解交联效果的影响。图2为 WRPUF 和解交联后的 PUR 泡沫的红外光谱图。由图2可知,随着解交联剂用量的增加,WRPUF 中的氨基甲酸酯基团、脲基团都有不同程度的减少。并研究了 RRPU 的含量、增容剂的种类及用量对 PP/RRPU 共混物力学性能的影响。当 RRPU 的质量分数为 150%, PP-

g-MAH 的质量分数为 5% 时,回收制品的综合力学性能最佳:冲击强度可达 16.66 J/m,拉伸强度可达 15.33 MPa,弯曲强度可达 66.90 MPa,弯曲弹性模量可达 2727.66 MPa。研究了 RRPU、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)含量对 PVC/RRPU 复合材料力学性能的影响。当 RRPU 的质量分数为 70%, DOP 的质量分数为 15% 时,复合材料的冲击强度可达 25.42 J/m,拉伸强度可达 43.17 MPa,弯曲强度可达 76.19 MPa,弯曲弹性模量可达 2849.59 MPa。



1#—WRPUF; 2#—RRPU (20% 解交联剂); 3#—RRPU (25% 解交联剂); 4#—RRPU (30% 解交联剂); 5#—RRPU (35% 解交联剂)

图2 WRPUF 和解交联后的 PUR 泡沫的红外光谱图

2.2 废弃电路板基材的高值化回收再利用

废弃电路板基材(WPCB)的扫描电子显微镜(SEM)照片见图3。WPCB 非金属粉末烧结后的照片见图4。

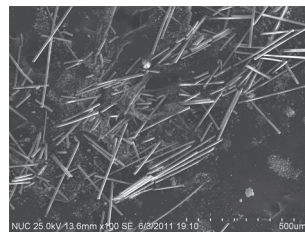


图3 WPCB 的 SEM 照片

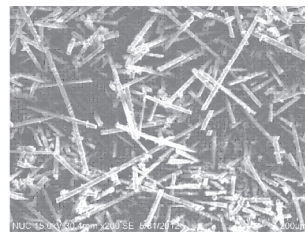


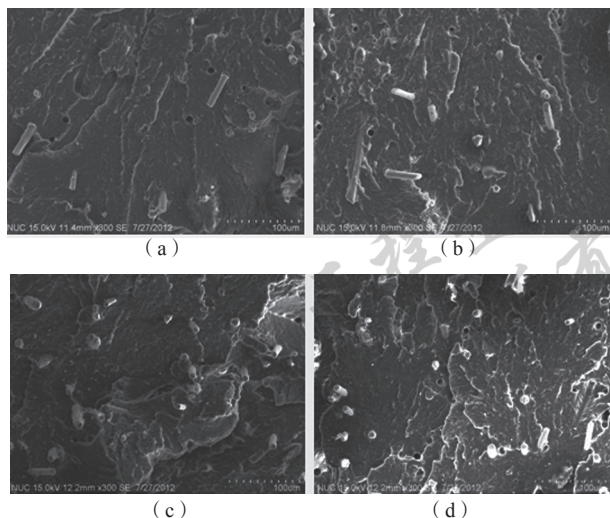
图4 WPCB 非金属粉末烧结后的 SEM 照片

由图3可见, WPCB 非金属粉主要由短玻璃纤维(GF)和树脂组成, GF 表面很粗糙,附着一些有机物质(制作电路板时表面改性所用的有机物或浸渍的热固性树脂基体),并且大部分 GF 掩埋在热固性树脂中。由图4可见, GF 呈针状、无序状杂乱分

布,颜色为白色,其表面上粘附有少量白色小颗粒。GF的平均长度为300 μm 左右,直径为7 μm 左右,长径比在40以上,可以作为增强材料使用。

WPCB不仅能提高尼龙(PA)6的拉伸、弯曲性能,同时还能提高其冲击性能。其拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度最大增幅分别为33.36%,21.86%,44%和9.2%。

图5为不同WPCB非金属含量的PA6/WPCB复合材料缺口冲击断面的SEM照片。SEM分析表明,硅烷偶联剂KH-560可以很好地提高WPCB非金属粉和PA6基体的相容性,改善GF与基体间的界面结合性能,从而提高其力学性能。通过以上研究,可以利用WPCB非金属粉作为PA6基体的增强材料,不仅能减少对环境造成的污染,还可以降低成本。从而实现废弃印刷电路板非金属粉的回收再利用。



WPCB非金属的质量分数: a—10%; b—15%; c—20%; d—25%
图5 不同WPCB非金属粉含量的PA6/WPCB复合材料的缺口冲击断面SEM照片

3 热塑性塑料的高值化再利用

电子电器中热塑性塑料的分离路线图见图6。

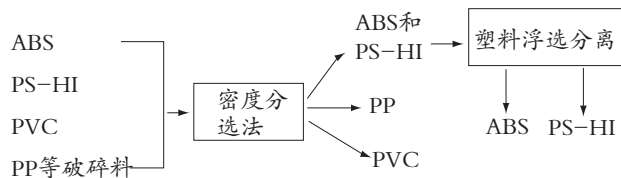


图6 电子电器中热塑性塑料的分离路线图

密度分选法只能分选密度差较大的塑料,ABS与PS-HI的物理化学性质基本一致,导致ABS与PS-HI分离困难,只能用浮选法进行分离。

3.1 浮选法分离ABS和PS-HI

目前ABS与PS-HI混合塑料在废旧塑料中占

很大的比例,ABS与PS-HI的物理化学性质基本一致,导致ABS与PS-HI分离困难。浮选分离基于不同塑料具有不同的润湿临界表面张力,通过添加表面活性物质来控制液—气界面张力,使其介于待分离的塑料润湿临界表面张力之间,造成某些塑料因润湿而受抑制,而其它塑料的疏水可浮性不受影响,从而实现塑料的浮选分离。浮选分离装置如图7所示。

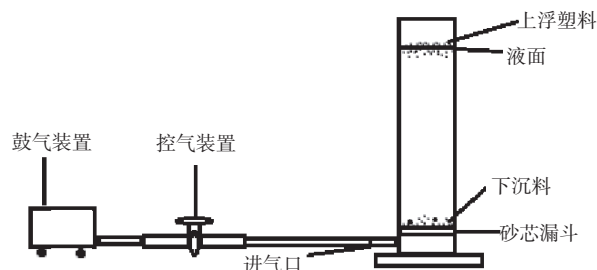


图7 浮选分离装置

以单宁酸为润湿剂,以松醇油、无水甲醇为起泡剂,在实验室特制的塑料浮选装置上,详细考察了润湿剂种类及用量、浮选时间、调整时间、起泡剂用量、粒度等因素对分离ABS和PS-HI的影响。浮选时间及调整时间对单一塑料浮选行为影响的研究结果表明,浮选时间和调整时间为15~20 min适宜。粒径分布研究结果表明,在气泡大小基本不变的情况下,小颗粒的可浮性明显优于大颗粒的可浮性。在甲醇浓度为100 mL/L、单宁酸浓度50 mg/L条件下对ABS和PS-HI混合塑料进行了分离,单次分离后上浮物中ABS回收率为88.9%。在松油醇浓度为30 mg/L、单宁酸浓度为50 mg/L条件下对ABS/PS-HI混合塑料进行了分离,单次分离后上浮物中ABS的回收率达到96.3%。

3.2 ABS和PS-HI无分选高值化回收利用技术

浮选分离成本高,技术难度大。对来源于废弃电器外壳的塑料,无需进行分选,直接进行共混改性,不仅成本低,也容易实现工业化。ABS树脂具有复杂的两相结构,橡胶相是分散相,(苯乙烯-丙烯腈)共聚物(SAN)作为基体是连续相;正因为ABS树脂中SAN为连续相的缘故,导致ABS树脂具有极性,与非极性的PS-HI是不相容的,所以ABS/PS-HI共混物在加工时会出现分层、变脆、力学性能大幅下降等问题,对来源于废弃电器外壳的塑料,无需进行分选,直接进行共混改性,在增容剂的作用下使其形成宏观上一相、微观上分相的共混物体系。进而采用增韧剂对废旧电视机外壳塑料进

行增韧改性,添加纳米无机刚性粒子对废旧电视机外壳塑料进行增强改性,使回收料的性能达到或超过新料的性能。新旧 PS-HI 和旧 ABS 的力学性能见表 3。

表 3 废旧料与纯料的各种力学性能

材料	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / kJ · m ⁻²
旧 PS-HI	27.07	25.38	44.21	4.57
旧 ABS	50.89	21.72	57.95	2.97
新 PS-HI	32	40	45	12

研究了增容剂 PS-HI-g-MAH、苯乙烯-顺丁烯二酸酐塑料(SMAH)和氯化聚乙烯(PE-C)、氯化(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)共聚物(SEBS)分别对 ABS 和 PS-HI 共混物相容性的影响。结果发现, SMAH 对共混物的增容作用是最好的,当共混物比例为 ABS:PS-HI=70:30, SMAH 质量分数为 8% 时共混物力学性能得到很大的提高。在增容剂存在的条件下,以 SEBS 为增韧剂对共混物进行了增韧。结果表明, SEBS 是 ABS 和 PS-HI 共混物良好的增韧剂,当其质量分数为 10% 时共混物的

冲击强度达到 20 kJ/m² 以上。最终材料的性能为: 拉伸强度 ≥ 28 MPa, 断裂伸长率 ≥ 40%, 弯曲强度 ≥ 45 MPa, 冲击强度 ≥ 20 kJ/m²。基本可以替代新的 PS-HI 用于电器外壳料。

4 结论

电子电器用塑料随着电子电器报废量的增加也迅速增加,塑料来源于宝贵的石油资源,由于电子电器用塑料品质相对较好,只有通过合理的回收再利用的方法,实现其高值化再利用,这种方法既能节约石油资源,又能减少对环境的污染问题,所以电子电器用塑料的高值化回收再利用具有非常广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 赵先美,张健雄,赵士滨. 废旧家用电器回收再利用技术研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(8): 62—64.
- [2] 廖正品. 家电用塑料技术发展和产业化方向[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(6): 59—60.
- [3] 马占峰. 塑料在家用电器中的应用及发展[J]. 市场分析, 2005(4): 28—30.

包头市诞生我国首辆复合材料轻型自卸车

11月6日,内蒙古九原区政府在包头市会展中心召开发布会宣布,由九原区政府推动,北京德益、北京蓝星、中材科技共同研发的卡车轻量化项目取得重大进展,首辆长 8.6 m 并应用了碳纤维复合材料的轻量自卸车成功下线。

据了解,参与项目的企业均是落户九原工业园区的高新技术企业,从 2010 年开始攻关该项目,将新材料聚双环戊二烯加入到自卸车材料当中。该项目共产生了 12 项发明专利、9 项实用新型专利。

这台新型复合材料轻型自卸车质量仅为 4.8 t,而同规格金属材料自卸车质量达 6.8 t,减重 40%,在车辆经济性方面,可降低 8% 的油耗,使用寿命达 20 a,而金属材料自卸车仅为 5 a 左右。(中聚网)

佛吉亚和三菱化学签约联手开发车用生物塑料

汽车供应商佛吉亚公司(Faurecia SA)已与三菱化学株式会社签订独家协议,将共同开发用于汽车内饰批量生产的生物塑料。

佛吉亚在 11 月 8 日发表声明说,该公司准备开发全系列的生物塑料,他们预计生物塑料将在 2015~2020 年这段时间里快速发展。

这家汽车座椅和内饰生产商从 2006 年开始研究 100% 源自天然材料的生物塑料(Bio Mat 计划)。

总部位于法国 Nanterre 的佛吉亚公司还表示,与汽车减

重相关的环境制约,加上欧洲出台法规到 2015 年要求把车用材料的再生率提高至 85%,都促使汽车企业更多地启用源自天然资源材料,该公司认为,这将最终取代传统的石油基塑料。

Bio Mat 计划还旨在确保所用的材料能够对产品生命周期(从初步提炼一直到报废)产生积极的影响。

Faurecia-三菱化学联合开发计划的主要目标在于开发出一种聚合物用来大量生产汽车内饰件,包括车门镶板饰条、结构仪表板和控制台嵌件、导气管、车门镶板嵌件等。

项目一开始将对三菱化学获得专利的源自生物物质的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)进行改性,最终目标是将其转变为一种 100% 生物来源的材料。

总部位于美国明尼阿波利斯的 Bio Amber 公司将为该项目供应生物基琥珀酸。

佛吉亚公司将对双方联合开发出的特定聚合物的汽车应用拥有专属权。该公司称,该计划将以他们与专门开发生物基琥珀酸技术的 Bio Amber 公司多年来的开发成果作为基础。

此次合作将帮助这三家行业领先企业发挥协同优势:佛吉亚公司是全球最大的汽车内饰供应商,三菱化学则是全球领先的化工巨头,而 Bio Amber 公司是生物基琥珀酸生产领域的领军者。(中聚网)