

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.026

超临界水在废旧塑料资源化利用方面的研究进展

许伟¹, 朱亚松^{1,2}, 金丽珠^{1,2}, 廖传华², 邵荣¹

(1. 盐城工学院化学与生物工程学院, 江苏盐城 224051; 2. 南京工业大学机械与动力工程学院, 南京 211816)

摘要: 综述了超临界水在降解聚乙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺和电子产品塑料等方面的研究现状, 简析了目前超临界水降解塑料在废旧塑料资源化利用方面存在的问题, 并展望了其应用前景。

关键词: 超临界水; 废旧塑料; 降解; 资源化利用

中图分类号: TQ320.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0114-04

Research Progress of Supercritical Water on Resource Recycling of Waste Plastic

Xu Wei¹, Zhu Yasong^{1,2}, Jin Lizhu^{1,2}, Liao Chuanhua², Shao Rong¹

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China; 2. College of Mechanical and Power Engineering Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

Abstract: The current study status of supercritical water in degradation of PE, PS, PET, PA and plastics in electronic products etc. were reviewed. The problems of supercritical water on resource recycling of waste plastics were also discussed briefly, and the prospect of its application was described.

Keywords: supercritical water; waste plastic; degradation; resource recycling

塑料,作为一种新型高分子材料,由于它优越的特性,已逐步取代市场上多种材料,成为人们生活中必不可少的材料之一。随着科技的发展,越来越多的塑料制品出现在人们的日常生活中,因此也产生了大量的废旧塑料。由于人们对废弃塑料不合理的处理,对生活环境造成了日益严重的破坏,这也成为了亟待解决的问题。

为了缓解废旧塑料对环境带来的破坏,并且使它们得到有效的利用,人们在废旧塑料的回收利用方面做了大量的研究,提出了物理循环、化学循环等利用方法^[1-4]。物理循环即直接将回收的废旧塑料分类后进行熔融处理,然后加工成需要的制品。但这样会降低塑料制品本应具有的性能,利用方面也会大大地受到限制,而且还存在二次污染等问题。化学循环主要通过热解、水解、醇解和生物降解等方法将塑料降解为单体或低聚体^[5-7]。但这种方法存在反应速度慢、效率低、副反应多及催化剂难以分离等问题,从而限制了使其工业化的道路。

以超临界水为介质,对废旧塑料进行降解,可以有效克服上述方法的缺陷。采用超临界水对塑料进行降解,可以在不添加任何催化剂的条件下,使塑料快速地降解为单体或低聚体,而且可以通过调节反应的条件控制产物的成分,同时不会对环境产生二次污染,是一种高效环保的回收利用方法^[8]。笔者现就目前超临界水在降解聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚酰胺(PA)和电子产品

塑料等方面的研究现状进行综述。

1 超临界水对 PE 的降解

PE 主要用于生产薄膜产品,其次是电线电缆、管材和塑料瓶等制品,这些占塑料制品的 29%~33%,是生活中最常见的塑料之一。以超临界水为介质对 PE 降解,得到油相产物,可以作为燃料进行回收再利用。

张妍等^[9]对 PE 的热降解和超临界水降解两种方法进行了比较分析。结果表明,利用超临界水降解 PE,在不使用催化剂且反应温和的条件下,降解产物的油转化率较高,但同时,产物分子量分布宽,组分复杂。超临界水降解对热降解过程中产生的炭化现象也有很好的抑制作用,因而具有广阔的工业应用前景。

吴学华等^[10]自行组装和改进了一套超临界流体反应装置,进行了高密度聚乙烯(PE-HD)的超临界水降解实验,并考察了添加剂过氧化苯甲酰(BPO)对降解的影响。实验表明,在不添加催化剂的情况下,PE-HD 在超临界水中可以完全转化为单体和低聚体,温度对降解产物成分的影响比较大。在添加 BPO 的情况下,可以有效地促进 PE-HD 的降解,能达到降低反应温度和缩短反应时间的效果。但 BPO 易燃且有毒,容易对人造成伤害,所以选择一种安全高效的催化

联系人: 邵荣,博士,教授,主要从事化工环保以及生物化工方面的研究

收稿日期: 2014-10-15

剂也是关注的重点。

苏晓丽等^[11]利用 125 mL 的间歇式反应釜对 PE 进行了超临界水降解的研究,考察了反应温度、时间、压力以及物料比对实验产物成分的影响。结果表明,温度和时间对实验产物的影响比较大。随着温度的升高和时间的增加,产物中油相产物的收率先上升,然后呈下降趋势,气体产物相应增多,油品轻质化程度提高。在反应温度 460℃,时间 1 min,水/PE 质量比为 6/1 的条件下,油相产物的收率高达 90% 以上。这也为实现超临界水降解 PE 的连续装置提供了理论基础。

Zhang Haifeng 等^[12]采用了一套连续式的超临界水装置对 PE 的降解反应进行了研究,考察了温度、压力、反应时间对产物的影响。结果表明,油相产物在 530℃ 时产率最大,达到 79%,然后随着反应温度的继续上升呈下降趋势;当反应温度从 500℃ 升到 550℃ 时,产物中气体的体积分数从 3% 升至 22%,说明温度对气体的生成有很大的影响;随着反应时间的增加,产物中有机物的链长越来越短,说明反应向生成小分子的方向进行;产物中烯烃和烷烃的比例,随着温度和压力的增加而增大,但随着反应时间的增加而减小;反应压力对 PE 的降解没有明显的影响。

张猛等^[13]利用超临界水为反应媒介,镁粉为催化剂,将废旧的商用 PE 薄膜转化为多壁碳纳米管。实验表明,反应温度对实验结果的影响很大,最佳反应温度为 600℃,过高或者过低都不利于碳纳米管的形成;镁粉对碳纳米管的形成有促进作用。

2 超临界水对 PS 的降解

马沛生等^[14]对 PS 和 PS/聚丙烯(PP)混合塑料进行了超临界水的降解实验研究。在温度 380℃、时间 1 h 的条件下,PS 可以完全降解为油相产物及少量气体;PS/PP 混合速率最佳降解条件为温度 390℃、时间 1 h。由于生活中废旧塑料多为几种塑料的混合物,这为将来实现多种塑料同时进行超临界水降解提供了实验基础。

W. D. Lilac 等^[15]研究了超临界水中 PS 的部分氧化降解及其动力学。实验表明,加入适量的氧化剂可以促进 PS 的降解。在温度 382℃、压力 24 MPa 的条件下,PS 完全降解,降解产物主要为苯乙烯、甲苯和苯。经检测发现,苯乙烯单体的体积分数高达 89%~97%,甲苯约占 5%,苯的体积分数约为 3% 左右。这也就说明了利用超临界水降解 PS 可以得到极有价值的工业原料,为今后废旧 PS 的回收利用提供了借鉴。

H. Kwak 等^[16]研究了 PS 在亚/超临界水状态下的降解。实验表明 PS 在超临界水中可以完全降解,而在亚临界水中,当达到平衡状态时,PS 只能降解 80%。在 400℃,

28 MPa 条件下,降解产物主要为苯乙烯、苯乙烯二聚体、苯乙烯三聚体、甲苯、苯乙烷、异丙苯。随着反应时间的增加,苯乙烯、苯乙烯二聚体、苯乙烯三聚体的产率减少,而甲苯、苯乙烷、异丙苯的产量增加,说明反应向着产生小分子产物的方向进行。实验数据表明,PS 在超临界水中的降解动力学属于第一动力学,降解的活化能为 157 kJ/mol。

吴海燕等^[17]在间歇式高压反应装置中,研究了兖州烟煤与 PS 在超临界水中的共液化反应。主要考察了温度、物料配比以及塑料添加量对反应的影响。研究结果表明,与煤、塑料单独液化的油产率相比,投加塑料的质量分数小于 20% 时,油产率提高 0.6%~2.7%,表明在超临界水体系中塑料的添加对煤的液化具有一定的协同作用。

侯彩霞等^[18]研究了 PS 以及 PE 和 PS 的混合物在超临界水中的降解行为。结果表明,在超临界水中,PS 及 PS 和 PE 的混合物在反应温度 440℃、反应时间 30 min 的情况下,可以完全降解为液体和气体,液相产物主要由 C₆~C₁₀ 的化合物组成,气相产物主要为 C₂~C₆ 的化合物。实验还指出,原料的对比对实验的影响不是特别明显,反应时间是影响降解结果的主要因素。

3 超临界水对 PET 的降解

PET 是生活中常见的高分子材料之一,主要应用于合成纤维、薄膜、包装容器,其中 PET 塑料瓶在全球范围内已经逐步取代了玻璃容器,成为了市场上主要的饮料容器。因此也产生了大量的废弃的 PET 塑料制品,由于其本身难以降解,已经对环境构成了极大的威胁^[19]。以超临界水为溶剂,能够将 PET 快速地分解为对苯二甲酸(TPA)单体以及乙二醇(EG),而且降解产物中 TPA 的纯度可以高达 99%。与传统的醇解、水解等方法相比,超临界水降解能够缩短反应时间,降低反应难度,使反应高效快速地进行。

王媚娟等^[20]采用间歇式高压反应装置研究了 PET 在超/亚临界水中的解聚,考察了水与 PET 质量比、反应温度及反应时间对 PET 解聚率及主产物对 TPA 和 EG 产率的影响。结果表明温度和反应时间是主要影响的因素。在水与 PET 质量比为 8:1,反应温度 320℃,反应时间 15 min 条件下,PET 解聚完全,产物 TPA 产率达 93.23%,EG 产率为 39.90%。通过实验数据得到 PET 在超临界水中的降解反应为一级反应,降解所需的活化能为 90.47 kJ/mol。实验结果为实现 PET 超临界水降解的工业化提供了实验依据。

张现刚^[21]等在温度 593~693 K、反应时间 5~85 min,水/PET 质量比 8.0,压力 11.28~45.48 MPa,添加催化剂[NaOH, Mn(CH₃COO)₂/Al₂O₃, CuO/Al₂O₃]的条件下,在超/亚临界水中对 PET 进行了解聚实验研究。解聚产物主要为 TPA 和 EG,而且它们在反应中的产率都是随反应时间

增加而先上升后下降。反应的最佳条件为反应温度 653 K, 反应时间 25 min, 投料比 8.0, 催化剂 NaOH 质量 0.001 g, 此时 TPA 和 EG 产率达到最大, 分别为 72.64% 和 22.50%。实验结果表明, 超 / 亚临界水中 PET 的降解为一级反应, 反应活化能为 66.84 kJ/mol。另外, 他们还还对聚碳酸酯与 PET 的混合体系进行超 / 亚临界水的催化降解实验。通过两个实验的对比, 发现从解聚效率与产物回收率的角度来看, 混合催化体系可以提高整体的解聚效率, 但会给后续的产物分离带来困难。所以, 如何有效地解决分离问题将成为今后研究的重点方向。

S. Yamamoto 等^[22]在温度 350℃、压力 1.0~54.0 MPa 的条件下进行了亚 / 超临界水中 PET 水解的实验研究, 在反应时间为 6 min 时, TPA 的产率就已经达到 99%。但由于 TPA 对 EG 的生成有抑制作用, 且 EG 在高温高压下不稳定, 容易发生二次反应, 因此 EG 收率较低, 仅为 35% 左右。

日本 Kobesteeel 公司开发了采用超临界水将废 PET 降解为 TPA 和 EG 的工艺设备^[23]。首先将 PET 加热熔融, 然后和超临界水一起送进反应釜内。反应产物送入到固液分离器, 由于 TPA 在常温常压下不溶于水, 因此很容易分离出来, EG 则留在溶液中。这项研究也充分证明了实现超临界水降解塑料工业化的可能性。

4 超临界水对 PA 的降解

PA 是生活中常见的塑料之一, 广泛应用于汽车工业、机械工艺、包装业、体育器材材料及家具制造等行业。

Meng Linghui 等^[24]以超临界水为反应介质, 对 PA 进行了降解实验研究。实验结果表明, 在温度 380℃、压力 38 MPa、时间 30 min 的条件下, PA 可以完全降解为单体。研究还发现, 在超临界水体系中, 水参与了反应, 可以起到酸催化作用, 有利于 PA 的降解。

刘爱学^[25]等在高温高压的反应水条件下对 PA6 进行了降解实验研究。结果表明, 在温度 350℃、压力 10 MPa、时间 20 min 的反应条件下, PA6 已基本完全分解; 温度越高、压力越大, PA6 的降解效率越高; 实验还对降解的动力学进行了研究, 得到了 PA6 在亚临界水中降解的活化能为 41.98 kJ/mol。

5 超临界水对电子产品塑料的降解

随着科技的发展, 生活中的电子产品不断地更新换代, 因此也产生了大量的电子产品垃圾。由于电子垃圾中还有大量贵金属, 如果不得到正确的处理, 不但会对环境带来极大的危害, 也会造成资源的严重浪费^[26]。所以需对电子产品中的塑料进行降解, 在回收降解塑料的同时回收这些贵金属。

J. A. Onwudili 等^[27]利用高温高压反应釜对电子产品中

最常见的溴化塑料——溴化丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料和溴化高抗冲 PS 进行了超临界水降解实验。实验在温度 450℃、压力 31 MPa、添加 NaOH 和 Ca(OH)₂ 的条件下进行。结果表明, 在有添加剂的情况下, 油相产物中几乎不含溴、锑等元素; 在吸收溴和锑的方面, NaOH 的效果比 Ca(OH)₂ 更好; 油相产物主要由甲苯、乙苯、丁苯、苯乙酮等芳香族化合物组成, 其中乙苯是产物中的主要成分, 占油相产物的 29% 以上, 油相产物可以作为化工原料回收利用; 气相产物主要由烷烃气体和二氧化碳组成。

Y. Matsumoto 等^[28]研究了在超临界水中对废弃印刷线路板中的铜和金的回收, 并比较了有无氧化剂存在对金属回收的影响。结果表明, 在反应温度 440℃、压力 25 MPa、无氧化剂的条件下, 超过 99% 质量的金和铜得以回收, 但由于焦炭化, 只有 70% 的塑料得到降解。在有氧化剂存在的情况下, 反应 60 min 后, 塑料完全降解, 金得到全部回收, 铜则以铜和铜的氧化物的混合物的形式存在。实验还表明, 含铜化合物的存在对塑料的降解有促进的作用。

Xiu Furong 等^[29]对废旧印刷线路板中金属的回收进行了实验研究。他们先利用超临界水对废旧的线路板进行预处理, 然后结合酸浸工艺进行对金属的回收实验。实研究了不同超临界水预处理工艺对回收产物中金属组分的影响。实验结果表明, 利用超临界水氧化方法预处理, 可以提升产物中铜和铅的产率; 而利用超临界水降解预处理, 考察的所有金属的回收量都得到了提高, 在 440℃ 的反应条件下, 可以得到 90% 以上的金属回收率; 线路板的塑料部分可以被降解为油相产物以供再次使用。

6 结语

由于超临界水具有的特殊性质, 以超临界水为介质能够在短时间内高效率地分解各种废旧塑料, 能全部、干净地回收利用资源, 直接获得原单体化合物; 降解反应在密闭系统中进行, 水可循环使用, 不污染环境; 可以实现分解产物的组成控制, 克服传统回收工艺的某些缺点, 真正实现废旧塑料的资源化利用。然而, 该反应的条件非常苛刻, 需在高温、高压下进行, 对容器耐温耐压的要求相对较高, 一次性投资较大。另外, 反应过程中也存在腐蚀设备、盐沉淀等关键性技术难题^[30-31], 这也使超临界水技术在目前还不能大规模地投入使用。随着超临界水技术研究的不断深入和新型材料的开发, 上述瓶颈性问题将会逐步得到解决, 超临界水在废旧塑料回收与资源化利用领域中的应用也将越来越广泛。

参考文献

- [1] 曹凌云, 等. 橡塑资源利用, 2011(1):7-12.
Cao Lingyun, et al. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2011(1):7-12.

- [2] 汤桂兰,等.再生资源与循环经济,2013,6(1):31-35.
Tang Guilan, et al. Recyclable Resources and Circular Economy, 2013,6(1):31-35.
- [3] 蔡玮玮,等.环境保护与循环经济,2012,8(1):8-10.
Cai Weiwei, et al. Environmental Protection and Circular Economy, 2012,8(1):8-10.
- [4] 赵平,等.塑胶工业,2011,39(2):16-20.
Zhao Ping, et al. China Plastics Industry, 2011,39(2):16-20.
- [5] 陈丹,等.工程塑料应用,2012,40(9):92-94.
Chen Dan, et al. Engineering Plastics Application, 2012,40(9):92-94.
- [6] 孙小红,等.高分子通报,2006(4):29-32.
Sun Xiaohong, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2006(4):29-32.
- [7] Bhaskar T, et al. Green Chemistry, 2002,4(4):372-375.
- [8] Goto M, et al. Journal of Materials Science, 2006,41(5):1 509-1 515.
- [9] 张妍,等.高分子材料科学与工程,2003,19(4):36-39.
Zhang Yan, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(4):36-39.
- [10] 吴学华.聚乙烯在超临界水中的降解行为研究[D].成都:西南交通大学,2004.
Wu Xuehua. Depolymerization behavior of PE in suopercritical water[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University, 2004.
- [11] 苏晓丽,等.燃料化学学报,2004,32(6):750-755.
Su Xiaoli, et al. Fuel Processing Technology, 2004,32(6):750-755.
- [12] Zhang Haifeng, et al. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007,35(4):487-491.
- [13] 张猛,等.河南化工,2009,26:28-29.
Zhang Meng, et al. Henan Chemical Industry, 2009,26:28-29.
- [14] 马沛生,等.高分子材料科学与工程,2005,21(1):268-271.
Ma Peisheng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2005,21(1):268-271.
- [15] Lilac W D, et al. Advances in Environmental Research, 2001, 6(1):9-16.
- [16] Kwak H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(1):695-700.
- [17] 吴海燕,等.燃料化学学报,2011,39(4):246-250.
Wu Haiyan, et al. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011,39(4):246-250.
- [18] 侯彩霞,等.环境化学,2005,24(1):47-50.
Hou Caixia, et al. Environmental Chemistry, 2005,24(1):47-50.
- [19] 陈佳宇,等.合成材料老化与应用,2014,43(3):59-64.
Chen Jiayu, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2014,43(3):59-64.
- [20] 王媚娟,等.高校化学工报,2011,25(5):904-910.
Wang Meixian, et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011,25(5):904-910.
- [21] 张现刚.超/亚临界水中聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯催化解聚研究[D].杭州:浙江工业大学,2009.
Zhang Xiangang. Catalysed depolymerization of polycarbonate and polyethylene terephthalate in supercritical and sub-critical water[D]. Hangzhou:Zhejiang University of Technology, 2009.
- [22] Yamamoto S, et al. Kobelco Technology Review, 1997,20:52-55.
- [23] 张从容,等.中国塑料,2001,15(10):79-82.
Zhang Congrong, et al. China Plastics, 2001,15(10):79-82.
- [24] Meng Linghui, et al. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(3):389-393.
- [25] 刘爱学,等.工程塑料应用,2004,32(10):47-49.
Liu Aixue, et al. Engineering Plastics Application, 2004,32(10):47-49.
- [26] 张文治,等.再生资源与循环经济,2014,7(6):33-37.
Zhang Wenzhi, et al. Recyclable Resources and Circular Economy, 2014,7(6):33-37.
- [27] Onwudili J A, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 49(3):356-368.
- [28] Matsumoto Y, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 95:462-467.
- [29] Xiu Furong, et al. Waste Management, 2013,33(5):1 251-1 257.
- [30] Halstead S J. The Journal of Supercritical Fluids, 2013,79:261-267.
- [31] Marrone P A, et al. The Journal of supercritical fluids, 2004, 29:289-312.

塑料用着色剂的类型及其选用

塑料用着色剂主要有溶剂染料或少数分散染料、颜料和色母粒3种类型。其中最重要的是有机颜料,它们的进展与塑料工业的发展紧密关联。

(1) PVC用着色剂。PVC是一类重要的通用热塑性塑料,可选用多种类型有机颜料进行着色,但仍应依据加工条件、着色产品的最终用途等对着色剂进行特定的选择,避免PVC着色时产生喷霜的现象。对PVC的着色可按不同的要求选用不同档次的有机颜料品种:①通用着色剂,具有好的经济性,但耐久性一般;②性能优良的着色剂。

(2) PA用着色剂。用于PA的着色剂既可采用有机颜料,

也可选用溶于聚合物的染料。

(3) 聚酯用着色剂。聚酯(包括PET和PBT)可用颜料着色,但更多的场合是用可溶于聚合物的溶剂染料着色。

(4) ABS用着色剂。ABS的着色多采用可溶于聚合物的溶剂染料,不仅具有良好的透明度,还有较好的光牢度,如果与无机颜料混用,可获得不透明的着色制品。

(5) PS, SAN, PMMA, PC等用着色剂。这些热塑性塑料具有优异的透明性,为使着色制品保持原有的透明度,除可应用上述一些颜料品种着色外,更宜选用具有高溶解度的溶剂染料及分散染料,使其在着色过程中形成稳定的分子溶液,显示高的着色强度。
(中塑在线)