

报废汽车塑料的资源化处理技术新进展

路洪洲 马鸣图 李志刚 魏莉霞

(中国汽车工程研究院产品中心材料部,重庆 400039)

摘要 综述近年来国内外报废汽车塑料回收技术的进展情况,重点介绍了目前主要的报废汽车塑料处理技术如热解回收技术、物理分选技术(溶剂分选、微分类技术、油浴分选技术等)、再生板材和构件技术及填料技术等,提出了适合我国现状的报废汽车回收技术。

关键词 废汽车塑料 回收技术 热解技术 物理分选 填料技术

国外报废汽车的处理主要是以机械破碎为主,在欧洲报废汽车质量的约75%能够被回收,剩余的约25%被称之为汽车破碎残留物(ASR)或汽车垃圾(AF)^[1]。ASR的成分较复杂,它是由塑料、泡沫、玻璃、橡胶、织物及少量残留金属等组成。ASR又可以分为轻ASR和重ASR,前者为在破碎后第一处理阶段时,利用吸附装置吸出的轻的部分;后者是继金属被磁力分选后残留的部分^[2]。目前仍没有明确的回收处理ASR的方法^[1],工业上主要以填埋为主^[3],只有少数被工业化回收,如日本的热解回收技术^[4]。但有关ASR处理的实验室研究则有大量报道。《汽车产品回收利用技术政策》提出了未来我国汽车材料回收率要达到85%以上,这要求必须对报废汽车非金属材料进行回收再利用。我国报废汽车塑料的回收技术还处于起步阶段,笔者现对近年来国内外报废汽车塑料的资源化处理技术进行总结,以期指导我国报废汽车研究。

1 回用和再制造

除国家规定的汽车的5大总成不允许再次使用外,其它大多数汽车零部件特别是非结构件可以翻新、再制造,当然零部件质量必须达到相应的质量要求,并标明翻新或再制造零部件。有文献报道,英国的汽车零部件的利用率为11%^[5],而美国低于5%^[6],即各国的汽车零部件回用率和再制造率也存在很大的差异,J. Gerrard等^[7]认为提高针对汽车零部件的回用和再制造的设计是提高报废汽车回收率的关键。当然回用和再制造部件一般只用于汽车配件和维修用途,而不会用于新车,而且很多因素限制了这一方式。

2 填埋和焚烧

填埋是国外报废汽车塑料的主要处理方式,特别是欧美等发达国家的报废汽车主要是以机械处理为主,即对金属进行破碎回收后,ASR基本上被填埋^[3]。

ASR直接焚烧生热是较直接的能量回收方法,如利用大型垃圾焚化炉对ASR焚烧以产生热量。另外ASR可以用于水泥工业,与煤混合在水泥窑中焚烧生热。但是该方法需要解决ASR中少量金属的回收问题及焚烧过程产生的氯化物、硫化物等有害气体问题。

3 热解回收技术

热解方法是国内外近年研究较多的报废汽车塑料的回

收方法,它是在防止塑料等非金属氧化的前提下,加热到适当的温度使塑料、橡胶等材料的有机组织发生分解,热解成气体或者液体的处理方法。热解产生的气体、液体可以作为燃料或者化学原料进行再次利用。而ASR中残留的金属、玻璃等无机物并未发生变化,仍然可以再次对残留无机物进行处理。ASR热解产物主要为热解气体、热解液(热解油)及热解残留固体。

J. De Macro等^[2,8-11]发现热解气体的主要成分为CO,其次是CO₂、C₁到C₄的碳氢化合物和H₂S。他们发现轻SAR和重SAR热解气体的成分并没有显著的差别,CO和CO₂主要是来自聚酯、聚碳酸酯和聚亚胺酯等,也有些源自汽车塑料中的碳纤维。文献[2]表明,随着温度的升高,CO的比例有一定下降,而一些轻的碳氢化合物如CH₄、乙烯等有一定的增加,这与文献[11]的报道一致,但CO产生比例的下降并不意味着CO产生量的下降,因为随着温度升高总的气体量也增加。ASR热解气体的热值很高,达到21~32 MJ/Nm³^[12],而天然气的热值为35 MJ/Nm³,该热解气体完全可以作为燃料使用。文献[13-14]报道的热解气体的热值低于21 MJ/Nm³,但也能够满足处理工厂的能量需求。文献[2]认为,ASR在400℃不足以完全热解,在500℃基本完全热解,超过500℃只能增加气体而减少液体,但特征差异不大。

热解液即热解油,为黑褐色,类似于石油产品,该物质主要由C、H及少量S、N组成。ASR热解油中含有2%~7%的其它成分,这些成分主要是氧,因为氧化聚合物如PA、PUR、PET、PBT等在汽车上被大量使用,其它成分还可能是氯和溴,源自卤化聚合物如PVC或者阻燃剂等^[2,10]。C. Roy等^[10]对南美和欧洲的几种ASR进行了热解研究,得到的热解油含78%~87%的C、约10%的H、0.7%~2.6%的N、0.2%~0.7%的S、0.5%~8%的O和约0.1%的Cl,热解油的热值为40 MJ/kg。轻ASR热解油含C低一些^[12],这是由于轻ASR中泡沫橡胶和织物的含量多一些,它们都是氧化聚合物,温度对有的成分热解影响不大,只是温度升高H含量略有降低。

M. Day 等^[11]研究发现,在加热温度为 500℃ 时,ASR 热解产生苯、甲苯、1-戊烯、乙苯、苯乙烯、1-己烯、丁酮、丙烯等约 15 种化合物。

热解固体残留物主要为有机物、焦炭、无机灰分,它们的含量是温度的函数^[11]。I. de Marco 等^[2]研究得到重 ASR 的热解固体无机物主要是金属成分,容易分选和磁选,分选后的碳化物也有高的热值,由于分选后的碳化物固体与固态石化燃料类似,所以它也可以作为燃料,或作为沥青织物和活性炭等。而轻 ASR 热解固体无机物不含金属,几乎毫无用途。

M. Day 等^[11]研究了超热解,发现超热解能产生比转动炉热解少 10% 的固体残留物,热解产生气体和液体的量随着温度升高而变化,从 500℃ 升至 750℃,热解产生的气体量从 8% 增加到 20%。液体在低温时较多,随温度升高而下降,这是由于在高温时低分子的液体会发生断链反应产生气体。在热解气体中, H₂、CO、CO₂ 及低分子碳氢化合物是主要的成分,500 ~ 750℃ 时 H₂ 的量不变,在高温下 C₃ 碳氢化合物出现了明显的降低,而 CO 和 CH₄ 持续增加。在 750℃, C₂H₄ 和 CH₄ 的量最大,600℃ 时产生 C₂H₆ 和 C₃H₆^[11]。

S. Galvano 等^[9]研究了快速热解方法,与 ASR 传统热解相比,碳烧焦量减少了 7% ~ 30%,碳元素转变为气体或液体产品的量都超过 80%,热解油量降低但热解气体比例提高 5% ~ 10%;得到的快速热解焦油的热值范围是 28.8 ~ 36.3 MJ/kg,而普通热解气体的热值为 8.8 ~ 25.1 MJ/Nm³。

G. Arzoumanidis 等^[15]研究了催化热解,通过在热解过程加入催化剂,降低了热解发生温度,进而降低热解输入能量。C. Roy 等^[10]对 ASR 的真空低压热解进行了研究,发现真空低压热解可以得到 52.5% 的固体残留物、27.7% 的有机液体、13.2% 的水和 6.6% 的热解气体。该方法能将 ASR 中的有机成分更有效地转化为有价值的产品。

D. May 等^[11,16]提出用高频微波和等离子弧对 ASR 进行热解处理,认为这两种方法有更环保、成本更低的潜力。高频微波处理温度为 275 ~ 300℃,热解过程中用氮气来防止混合材料中碳的燃烧,该热解过程没有二氧(杂)芑等有毒物质产生。

综上所述,热解处理 ASR 所产生的热解气体的热值较高,与天然气类似,可以作为燃料使用;热解液的热值也较高,达到了普通煤的热效^[16];热解固体残留物除了金属等成份可选出来再利用以外,剩下的碳化物也有高的热值,由于分选后的碳化物固体与固态石化燃料类似,所以它既可以作为燃料,也可以作为沥青织物和活性炭等。因而热解是 ASR 处理的较好的方法之一。但目前热解处理汽车废塑料的工业化案例较少,大多还处于实验室研究阶段。日本的 Kanemura 工厂每天要处理 90 t ASR,热解产生的气体、焦炭被用来产生电能,固体残留物中的金属被回收,这个工厂在 1998 年开始运作,产生电能为 2000 kW^[4]。但从前人的研究成果中也可以发现,轻 SAR 并不合适热解处理^[2],而且热解

过程会产生 HCl、H₂S 等有毒气体^[2,16],这些有毒气体的处理仍需要继续研究。另外,普通热解要 500℃ 才能热解完全^[2],其成本及工程问题,即如此大量的 ASR 废弃物用热解方法处理是否合适等,都需要进一步探讨。

4 物理分选回收技术

日本研究人员发展了 ASR 的油浴分选方法^[17],该方法为利用炼钢工业的副产品煤焦油作为介质将 ASR 在油中加热。ASR 很快被加热至 280℃,由于密度的差异,有机塑料漂浮在油的表面,而无机物金属等则沉淀,进而完成了塑料的分选。研究表明,ASR 在 20 min 内可以完成油浴分选过程,65% 的 ASR 材料浮起,24% 的材料沉淀。浮起材料包括 92% 的有机物、8% 的灰尘及微量氯气。Z. De Macro 等^[2]认为,利用这种方法的回收率可以达到 96%。

A. L. Bisio 等^[18]提出了溶解分选技术,该技术是利用某种溶剂溶解 ASR 中的某一种聚合物或多种聚合物然后再沉淀出聚合物的方法。用溶剂将 ASR 粒状物中的某种成分或某种类型的塑料分离出来而不影响其它成分的方法一直是研究者追求的目标,因而研制出能从混合物中溶解某种特殊聚合物的溶剂是十分重要的^[18]。有报道说丰田的 IVV 项目已经开发出一种特别溶剂,能从粒状物中分离出某种特殊类型的聚烯烃塑料,这种聚烯烃塑料通常被用来制造空气过滤箱、减震器、侧板等。而当这种聚合物溶解到这种溶剂中时,其它塑料仍留在粒状物中。如果该方法成本允许,那么这应该是汽车塑料回收领域很大的技术突破。

微分类技术是通过塑料类型或者颜色、密度等性质对已经破碎为碎片状的 ASR 进行分选的技术^[18],该方法有可能对各种塑料聚合物进行逐一分类。目前的技术有摩擦静电分选技术及密度浮选技术等。摩擦静电分选法是利用塑料的带电性(介质常数)不同,利用其相互间的摩擦,使其一部分聚合物带正电而另一部分带负电(摩擦带电),再通过静电场作用对带电体进行分选。G. Dodbiba 等^[19]对 ABS、PS 和 PP 颗粒的混合物进行了分选研究,应用最大电场强度为 400 kV/m 的直流电压,得到 ABS、PS 和 PP 的纯度分别为 92.1%、84.9% 和 90.0%。I. Alexandru 等^[20]将 PET(3mm × 2mm × 2mm)和 PVC(4mm × 2mm × 2mm)的混合物进行摩擦静电分选,分选后 PET 的纯度为 99.2%,PVC 的纯度可到达 99.6%。该方法能对没有密度差或密度差很小的塑料进行分离。不同塑料的摩擦带电顺序从负到正依次为 PVDF、PVC、PET、PP、PE、PS、ABS、PA、PC、POM、PUR,分选效果主要依赖摩擦带电过程,文献[20]的摩擦荷电时间为 1.5 min。但该技术的成本及分选出的塑料产品的质量甚至分选前 ASR 的清洗过程等都有待进一步研究。

空气浮力分选是 ASR 物理干式处理的主要方法之一,空气浮力分选装置主要是由储料部分、振动加料装置、横向振动孔板、鼓风机及收集装置组成。E. Oi 等^[21]研究了利用空气浮力分选方法从 PP 中分选 PVC,参数为:气流速率 1.6 m/s;孔板振动频率 11.95 s⁻¹。结果发现,PP 和 PVC 的回收

率分别达到 99.3% 和 99.5%。丰田汽车公司的 ASR 处理方案中用该方法从 ASR 混合物中分选低密度泡沫和纤维。

丰田汽车公司开发了报废汽车回收处理工艺流程,该过程主要通过两次破碎、两次粉碎、三次密度浮力分选、两次磁选、一次涡流电选及重力分选(离心分选或摩擦静电分选)等技术对 ASR 进行了回收处理。其中破碎和粉碎能使报废汽车充分粉碎,使不同种物质充分分离,两次磁选可以有效地分选出铁磁物质,涡流电选可以将铝、镁等有色金属分离,浮力分选可以将密度小的泡沫和纤维织物等与塑料和橡胶分离。但该回收处理工艺得到的塑料混合物仍需进一步处理。

5 再生板材和构件技术

丰田汽车公司将 ASR 中的 PUR 泡沫和纤维分选出来,压制成车用再生隔音产品,该材料比传统材料有更好的吸声和声音阻挡性能。路洪洲等^[22]提出了回收报废汽车塑料再生板材技术,将不能造粒和再使用的报废汽车塑料剪切粉碎至颗粒状,加入添加剂(胶粘剂、阻燃剂、防水剂、不反应增容剂等)搅拌均匀,再通过加热加压压制成具有一定形状的建筑用材或其它用途构件的方法,来达到目前方法不能再生报废汽车塑料的再利用目的。该方法适用于所有废汽车塑料,特别是目前方法不可再生的车用热固性塑料和 SMC、GMT 等模塑料。具体操作过程为:将报废汽车塑料构件进行清洗并按材料分类,粉碎至一定粒径(其中纤维状在 3 mm 以下,粉末状在 1 mm 以下),或者报废汽车部分拆解后,直接压碎、分选出非金属塑料,在加入搅拌塔时喷入或混入一定配比的添加剂(在加入胶粘剂前加入少量木质纤维以提高性能),充分搅拌,最后利用热压机压制成建筑材料或结构件。笔者认为这是一个附加值较高、二次污染小、工程应用可能性好的技术。

6 填料技术

从热解中得到的残留物可以作为混凝土、沥青及塑料的填料^[23-24]。路洪洲等^[22]提出经过涡流电选、重力分选(离心分选)或摩擦静电分选等技术将金属分选出以后,可以经过一定预处理,直接把残留物粉碎至粉末作为模塑料(PMC、SMC、BMC 等)的填料来代替或部分代替现有的木粉、粉煤灰、滑石粉或 CaCO₃粉等,以达到降低成本、改善模塑料制品的力学性能、耐热性等目的。

7 结语

报废汽车塑料特别是 ASR 的回收一直是国内外的难题,其依赖于回收处理技术的进步,而处置方式的选择也极大地影响报废汽车回收的进程。从我国具体国情考虑,由于我国劳动力和失业人口多,采用人工拆解归类为主,机械破碎并物理分选为辅的回收模式,再附以高附加值的报废汽车塑料后处理技术,应该是更适合我国的汽车回收策略。同时

任何一种回收技术的选择都要从工程、经济与法规、环境等指标综合考虑,评估各种处理方法的可行性。

参考文献

- [1] Menad Nourreddine. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139: 481 - 490.
- [2] De Marco I, et al. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, 79: 403 - 408.
- [3] Don Duval, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2007, 15: 1158 - 1168.
- [4] Takuma Co. Ltd.. Introduction of Takuma technology for ASR treatment. *Commun*, 2003(10): 1 - 13.
- [5] SMMT. Towards sustainability: SMMT third annual report. United Kingdom: The Society of Motor Manufacturers and Traders Ltd., 2002: 40 - 49.
- [6] Souza G C, et al. *Production and operations management*, 2002, 11(2): 231 - 249.
- [7] Jason Gerrard, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2007, 15: 17 - 27.
- [8] Zolezzi M, et al. *Waste Manage*, 2004, 24(7): 691 - 699.
- [9] Galvano S, et al. *Energy Convers Manage*, 2001, 42: 573.
- [10] Roy C, et al. *Resour Conserv Recycl*, 2001, 32: 1.
- [11] Day M, et al. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1999, 51: 181 - 200.
- [12] Roy C, et al. *JEMA Polym Res* 96, Le Havre, 1996: 1 - 7.
- [13] Norris D R. Development of the Pyrolysis Process for Recycling of SMC. Eagle - Picher Plastics Division, 1992: 277 - 284.
- [14] SMC Automotive Alliance USA. 46th Annual Conference Composites Institute. The Society of the Plastics Industry Inc., Washington DC, 1991: 18 - 24.
- [15] Arzoumanidis G, et al. Catalytic pyrolysis of auto shredder residue // *Proceedings of the Conference, ANL/ES/CP - 86560*, 1995-08-01: 12 - 19.
- [16] Rausa R, et al. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1997, 40/41: 383 - 401.
- [17] Ueno I, et al. *JSAE Rev*, 2002, 23: 504 - 505.
- [18] Bisio A L, et al. How to manage plastics waste —— Technology and market opportunities [M]. Munich: Hanser Publishers, 1994.
- [19] Dodbiba G, et al. *Mater Trans*, 2003, 44: 161 - 166.
- [20] Alexandru Iugaa, et al. *Journal of Electrostatics*, 2005, 63: 937 - 942.
- [21] Oi E, et al. Separation of poly(vinyl chloride) resin from shredded electric wire scrap using air table // *Proceeding of 4th International Symposium on East Asian Resource Recycling Technology*, Japan, 1997: 183 - 187.
- [22] 路洪洲,等.基于汽车轻量化的汽车废塑料的资源化技术研究 [C]. 中国汽车工程研究院学术年会, 重庆, 2007: 75 - 81.
- [23] Xu J G, et al. *J Mater Process Technol*, 1995, 48: 385 - 390.
- [24] P'era J, et al. *Cement Concrete Res*, 2004, 34: 557 - 562.

ABSTRACT The recent progress in recycling and recovery technologies of end-of-life vehicle plastics were reviewed. The emphases were put on pyrolysis, physical separation (solvent separation, micro-sorting, and oil-bath separation), filler technology and recycling hot-press sheet technology. Some methods and technologies were investigated considering the situation of China.

KEYWORDS end-of-life vehicle plastics, recycling technology, pyrolysis technology, physical separation, filler technology

我国首创“一步法纺丝”新工艺

一种采用聚合熔体直接纺丝(简称“一步法纺丝”)的产品近日由常熟市长江化纤有限公司和中科院长春应化所联合研发成功,并通过了中国纺织工业协会组织的专家鉴定。这是一种物理性能与市场销售的涤纶和尼龙等长丝无区别,可完全生物降解的聚乳酸长丝,其开拓出的连续聚合熔体直纺聚乳酸长丝新技术、新工艺和所开发的聚乳酸长丝及其下游产品填补了国内空白,将会给我国化纤、纺织、服装等行业带来重大变革。

聚乳酸纤维是以玉米淀粉为原料,经细菌发酵和化学合成方法而得到的新型高分子纤维材料。由于其既具有化学纤维的物理特性和天然纤维完全生物降解的绿色环保特性,又具有广阔而纵深的下游产业链,使之自21世纪初问世以来迅速成为国际纺织服装业关注的热点研发方向之一和国家的重大需求。

专家认为,在目前不能从国外进口纤维级聚乳酸切片及其生产技术的情况下,该成果自行设计和建成了以薄膜反应器为核心的50 t/a聚乳酸连续本体聚合直纺长丝装置,首创了“一步法纺丝”新工艺,不但填补了国内空白,而且与美、日目前采用的“切片纺丝”相比,缩短了工艺流程,减少了熔体降热解、降低了生产成本,保证了纤维质量,增强了我国在国际聚乳酸市场上的竞争力。这对于推动我国聚乳酸树脂及纤维的产业化、延长玉米产业链、推进纺织服装业的重大变革等具有重大意义,展示出巨大商机。(中聚网)

英国发明新型高效节能节水洗衣机

据英国媒体报道,英国利兹大学的研究人员发明了一种新型高效节能节水洗衣机,洗同样多的衣物,耗水量和耗电量不到传统洗衣机的2%。这种洗衣机有望明年在英国上市销售。据报道,这种洗衣机的工作原理是,利用很小的塑料颗粒或塑料碎片与衣物一同翻滚,从而达到去除衣物污渍的目的。洗衣时将衣物投入洗涤筒,倒入一杯含有洗涤剂的水,洗衣机运转后,装在洗衣机背后过滤筒中的塑料颗粒或碎片会被全部投入洗涤筒中,塑料颗粒或碎片在洗涤剂帮助下吸附衣物上的污渍。洗涤结束后,洗涤筒底部的装置可以将塑料颗粒和碎片分离出来,它们可以循环使用多达100次。(中聚网)

加拿大正式叫停聚碳酸酯婴儿奶瓶

近日,加拿大卫生部 and 环境部向外界联合宣布,加拿大正采取措施禁止进口和销售有双酚A成分的聚碳酸酯婴儿奶瓶,相关法令有望今秋实施。

值得注意的是,加拿大此举控制聚碳酸酯奶瓶生产是基于双酚A可能会对新生儿和18个月以下的婴幼儿的神经和

行为产生潜在危害。但加拿大并未禁止或限制所有含双酚A成分的产品,硬胶循环再用水瓶、塑料餐具和其它食品容器仍可使用。

有研究表明,双酚A对人体具有一定的危害性,因此对其的禁令不断出台,如挪威将于2008年下半年生效的关于限制特定有害物质在消费品中的使用,明确禁止双酚A在消费品中的使用;美国有关州也率先立法禁止生产和销售含双酚A的玩具和儿童保育品。

国际市场上生产的双酚A主要用于聚碳酸酯和环氧树脂,而其中聚碳酸酯占了消费量的一半以上,但至今为止,国际上没有就产品中的双酚A含量建立共识标准,我国也只作了食品容器、包装材料用聚碳酸酯成型品在水中浸泡,每升水中含酚类物质不得超过0.05 mg这一规定。(中聚网)

我国纳米抗菌有了第一个国家标准

由抗菌协会等单位负责起草的《纳米无机材料抗菌性能检测方法》国家标准已于近日发布,将于2008年8月1日起正式实施。该标准的其它主要起草单位还有:国家纳米科技中心、中国科学院过程工程研究所、北京赛特瑞科技发展有限公司、中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、中国科学院理化技术研究所。波司登股份有限公司、中国科学院抗菌材料检测中心、上海润河纳米材料科技有限公司、南京海泰纳米材料有限公司、江苏常泰纳米材料有限公司、南通纵横化工有限公司也参与了这项国家标准的起草工作。近年来,随着抗菌产业的发展,纳米无机抗菌材料的应用也日益广泛。由于没有统一的检验标准,生产厂商和消费者都无从获取权威的验证。即将实施的国家标准规定了纳米无机材料抗菌性能的术语和定义、试验方法、检测报告等内容,为纳米无机抗菌材料的市场规范提供了可靠保障。该标准从2004年开始制订,历经4年,也是目前我国抗菌产业第一个国家标准。(中聚网)

缩聚型有机硅模塑料及专用树脂问世

针对国内目前有机硅树脂制备模塑料存在的问题,江苏省常州市嘉诺有机硅有限公司日前开发成功一种缩聚型有机硅模塑料及其专用有机硅树脂。缩聚型有机硅模塑料是由有机硅树脂、填料和添加剂通过捏合、混炼、加热软化、冷却压片过程制得。专用有机硅树脂是将有机硅基本单体和有机硅特种单体混合后,加入由甲苯、水和醚类溶剂混合而成的溶剂中,在低温条件下水解,经水洗、加改性剂和催化剂进行缩聚,最后在真空条件下脱溶剂、冷却压片制得。该产品解决了现有有机硅树脂常温发粘、热收缩率偏高、粘合性较差、软化点低、制备模塑料应用性差等问题,可应用于耐热、耐电弧、阻燃的模塑料制备。(工程塑料网)