

聚四氟乙烯废料回收利用研究进展^{*}

廖 聪 张小平

(华南理工大学环境科学与工程学院,广州 510640)

摘要 介绍聚四氟乙烯(PTFE)废料回收利用的几种方法。其中机械法制得的再生PTFE粉可模压成型,也可作为填料或添加剂;辐照法制得的再生PTFE粉可与其它添加剂共混模压成型,或用作润滑剂和油墨等的添加剂、合成材料的改良剂等;热解PTFE可用于回收TFE、八氟环丁烷等工业原料或液体燃料,但需抑制有毒物质的产生。

关键词 聚四氟乙烯 再生 热解

聚四氟乙烯(PTFE)于1938年由美国杜邦公司首先开发,1949年实现工业化生产^[1]。PTFE是氟塑料的主要品种,其以高度的化学稳定性、优异的耐大气老化性及不燃性而享有“塑料王”之美称。2000年世界PTFE的产量占氟树脂年产量的60%以上,2005年我国PTFE的表观消费量接近3万t,主要应用在石油化工、电子电气、机械等领域。随着这些行业对设备要求的提高,PTFE的需求量将进一步增长^[2]。PTFE产量的增加意味着废旧PTFE的增加,PTFE的合成、加工、二次加工和应用过程均会产生PTFE废料。PTFE的性能优良,价格昂贵,极具回收价值^[3],其再生利用问题一直受到人们的高度重视。

1 物理回收法

由于PTFE具有特殊的热力学性能,其不能采用普通塑料的成型方法,而应采用粉末冶金的成型方法压制成型,成型后经机械车床加工成所需的各种形状,这样在加工过程中会产生大量废料。物理回收主要针对PTFE生产过程产生的不合格品和边角废料、成型加工过程中产生的切削废料等,其特点是洁净且成分单一。制备再生PTFE粉之前都应对PTFE废料进行分选、清洗、干燥等预处理,以便通过机械或辐照方法进一步加工。其再生工艺流程如图1所示^[4,5]。



图1 PTFE回收利用工艺流程

1.1 机械回收

机械回收法是处理PTFE废料的主要途径。纯PTFE废料及填充PTFE(含有一定量的不锈钢粉或玻璃纤维等)废料都可通过此法进行回收利用。回收时要先对废料进行分选,将不同类型的PTFE废料(如纯PTFE、填充PTFE等)分开处理;然后用碱液洗涤废料,再用清水冲洗并干燥;经预处理后即可进行破碎处理。由于PTFE是一种韧性的工程塑料,需用不同的机械分别进行破碎和研磨。破碎设备主要有压缩型粉碎机、冲击型粉碎机、剪切式粉碎机等。PTFE废料经破碎后粒径仍较大,经研磨才能加以利用。研磨前通常要进行预烧结,以降低废料研磨的难度。

机械法处理后的再生PTFE粉主要有下列应用。

(1) 二次成型

研磨后的再生PTFE粉需经预压成型、模内烧结等过程再在压力下烧结成型^[6],管材和片材为此法的典型产品,其生产工艺如图2所示^[5]。

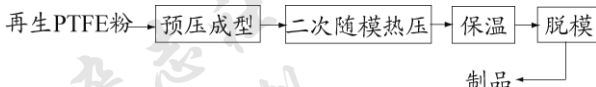


图2 用再生PTFE粉生产管(片)材工艺流程

雷声等^[5]采用模压成型工艺处理纯PTFE切削废料和填充PTFE(含青铜)切削废料,废料经过烧结和压合过程得到成型制品。对制品的测试结果表明,用此法处理的再生PTFE的磨损性能接近于新料制品,而再生填充PTFE制品的磨损性能优于新料制品。再生PTFE制品的力学强度比PTFE新料制品低,这是因为PTFE废料烧结过程中分子降解,组织结构发生变化^[5],导致力学强度下降。再生PTFE制品可在对强度要求不高的情况下使用,如用于低压阀门的再生PTFE密封垫片,具有密封性能良好、耐腐蚀、寿命长等优点^[6]。再生PTFE制品价格低,有一定的市场。

(2) 用作填料或添加剂

经机械加工得到的再生PTFE粉粒径为400~600 μm,有些甚至可在100 μm以下,其色泽、活性略低于新料,可按一定的比例与炭黑、硫钼化物等混入PTFE新料中使用^[7],很多PTFE生产厂都采用此法实现部分PTFE废料的循环利用。再生PTFE粉也可作为添加剂加入其它材料中以改善材料的拉伸、磨损等性能。邓艳文等^[8~10]研究了PTFE废料粒径、填料用量及预成型压力对填充PTFE性能的影响。结果表明,PTFE废料粒径以76 μm(200目)为最佳;随PTFE废料比例的增加,制品的断裂伸长率和拉伸强度下降;纯PTFE、铜粉、PTFE废料和MoS₂的最佳质量比为100 60 30 : 2;预成型压力为50 MPa时,制品的拉伸强度和断裂伸长率较好。曾敏等^[11]采用直接回收利用法将再生PTFE粉填充到聚甲醛(POM)中加工成梯形标准试件,对试件进行摩擦实验表明,纯POM材料表现出较高的摩擦因数,而填充再生PTFE粉的POM材料因能在对磨面上形成转移膜而使摩擦

^{*} 广东省科技计划项目(2005B33401001)

收稿日期:2006-08-15

因数降低; 填充 15% PTFE 再生粉、5% 石墨的 POM 材料呈现出最低的比磨损率。由此可见, 废旧 PTFE 的回收价值已在产品中体现, PTFE 废料的资源化利用是可行的。

1.2 辐射回收

PTFE 耐辐射性极差, 通常几万 Gy 的剂量即可使 PTFE 丧失大部分性能^[12]。PTFE 的辐射降解反应主要是在非晶相发生^[13], 经高能(β 射线、 γ 射线、高速电子)辐照后 PTFE 主要发生 C—C 键断裂, 而 C—F 键则很少断裂^[14]。在射线作用下 PTFE 分子量迅速下降, 同时生成低分子量的含氟气体。通常对 PTFE 废料进行辐射、降解, 制取再生 PTFE 粉是在空气中或氧、氮比例经过调节的气氛中进行, 辐射源可采用⁶⁰Co- γ 辐照装置^[15]。由于 PTFE 的导热性差, 辐射剂量大时易引起温度升高, 当温度高于 350℃ 时, 除了辐射裂解外, 热裂解也很剧烈^[16]。辐射剂量过高时还会增加易挥发组分, 同时形成羧基、产生 CO₂^[17]。

辐射回收 PTFE 的工艺流程如图 1 所示, PTFE 废料经分选、洗涤、干燥等预处理后即可进行辐射。模压或烧结过的 PTFE 废料经 2 500 ~ 3 000 kGy 剂量照射后可粉碎成 5 ~ 10 μm 的细粉末; 悬浮聚合法和分散法合成的 PTFE 废料经 γ 射线(剂量 20 ~ 500 kGy)辐照后可得到低分子量的 PTFE, 通过研磨、气流粉碎可得到粒径为 1 μm 的细粉末^[18, 19]。另外, 由于填充 PTFE(如含玻璃纤维或青铜等)辐射时会出现变色或难以进一步粉碎等问题, 一般不用该法处理^[20]。

PTFE 的易辐射裂解特性为回收利用 PTFE 废料提供了一条可行之路, 经辐射、研磨等工序加工的再生 PTFE 粉基本保持了原 PTFE 的性能, 克服了普通微粉易于结团、凝聚的现象。PTFE 粉为白色低分子量的细粉, 又称为“PTFE 蜡”, 具有良好的不粘性和润滑性, 是一种应用范围很广的有机化工原料, 非常适宜于用作填充剂、润滑剂和稠化剂^[21]。再生 PTFE 粉有以下用途。

(1) 与其它添加剂共混模压成型

W. G. Sawye 等^[22]将 20 μm 的 PTFE 粉与少量纳米矾土粉混合, 使用喷射式磨机对混合料进行处理以减少颗粒间的团聚; 然后将混合料置于圆柱形模具中常温下施加压力至 40 ~ 50 MPa, 并维持 15 min; 接着升温至 360℃ 保持 3 h, 降至室温后脱模, 制得样品。将圆柱形样品加工成长方体后进行磨耗测试。结果表明, 该样品的耐磨性远高于纯 PTFE 样品。Xiang Dinghan 等将 50 μm 的 PTFE 粉与纳米高岭土粉混合、研磨、压模成型后制成圆柱体样品, 经磨耗测试得到了类似的结论^[23]。因此将再生 PTFE 粉与其它添加剂共混、模压成型并加工成耐磨器件的做法是可行的, 并可作为回收 PTFE 废料的途径。

(2) 用作添加剂

再生 PTFE 粉粒度小, 具有很好的分散性, 能与其它材料均匀共混。在润滑油和润滑脂中加入再生 PTFE 粉能改善材料在高压、高温下的润滑性能, 即使基础油流失, PTFE 粉也能起到干润滑剂的作用^[24]。在油墨中加入再生 PTFE

粉可明显改善印刷品的色泽、光滑性, 有利于高速印刷。再生 PTFE 粉还可用作涂料、喷漆等的添加剂^[13]。

(3) 用作合成材料的改性剂

目前国际市场上很多改进润滑性的工程材料都掺混了再生 PTFE 粉, 普遍采用的是将 5% ~ 25% 的再生 PTFE 粉加入到聚甲醛、聚氯乙烯、丁苯橡胶等高分子材料中^[24], 能明显改善这些材料所制零部件的磨耗、摩擦和滑动等性能。

(4) 用作防滴剂

大金公司报道了将具有核-壳结构的平均粒径为 0.05 ~ 1.00 μm 的再生 PTFE 粉用作防滴剂, 以获得阻燃性树脂掺混物的方法^[25]。此发明中防滴剂的防滴性能优良, 用作易燃热塑性树脂的掺混物, 可获得加工性能、阻燃性等均优良的材料。这种材料适用于家电、OA 仪器的零部件。

再生 PTFE 粉的优良性能使其应用范围越来越广泛, 辐射回收再生 PTFE 粉的市场前景极为广阔。

2 化学回收法

PTFE 的化学回收法包括能量回收和物质回收。前者主要通过焚烧法实现, 需要在高温或有辅助燃料的条件下进行。PTFE 为难燃性塑料, 高温下分解出气态含氟化合物, 当温度达到其分解物的着火点后才发生燃烧。PTFE 分解物多为毒性物质, 其燃烧产物复杂、处理难度大, 一般不提倡用焚烧法处理 PTFE 废料。对废旧 PTFE 进行化学回收多采用热解法回收液态燃料油或低分子量的含氟化工原料。

2.1 热解工艺

(1) 废塑料热解反应器

目前国内外废塑料热解反应器种类较多, 其中对槽式、管式和流化床式反应器的应用研究较多。槽式和管式反应器均为外部加热, 燃油用量较大。废塑料在其中进行热裂解反应需要较长的停留时间, 易出现炭化、结焦现象, 使热效率降低^[26]。而流化床反应器对固体输送容易, 温度也易于控制, 并具有原料无须熔融、热解速率高等优点。流化床反应器容易实现大型化生产, 是我国塑料热解反应器发展的方向。

(2) 流化床热解工艺

不同类型的 PTFE 废料均可用流化床热解处理。本法是仅通过加热将 PTFE 废料热解为低分子量的气体和油品。主要设备有加料装置、流化床热解反应器、加热和温度控制器、分馏装置等, 其工艺流程如图 3 所示^[27, 28]。PTFE 废料先经过碱液洗涤、清水冲洗, 然后烘干。对于块状废料, 要破碎成 10 mm 以下的颗粒, 以利于热解反应。碎料经干燥后由加料装置 1 输入反应器 3, 惰性流化气(如氮气等)经预热进入反应器, 使颗粒料在流化条件下进行热解反应。热解过程中, 经常采用粒径约 0.2 mm 的砂子作为热载体, 使之与塑料颗粒一起流化。裂解成分与上升气体一起导出反应器, 经旋风分离器分离去除灰尘、细沙和烟, 净化后的气态物质在冷凝器中冷凝回收。废料热裂解后产生的残留物会积累于反应器中, 因此反应器内的热载体需定期更换。

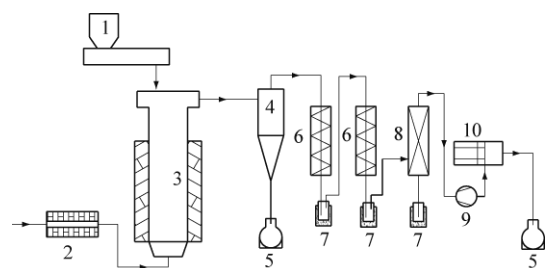


图3 流化床热解PTFE工艺流程

2.2 热解过程

PTFE的线性结构使各C—C键断裂的机会均等,C—C键断裂后形成 $(CF_2)_nCF_2$ —,由于与 CF_2 —相连的C—C键键能弱,易断裂产生 $C-F_2$,而 $C-F_2$ 发生二聚反应形成稳定的 F_2C-CF_2 (TFE)单体^[9]。温度继续升高,则引起TFE发生二次反应二聚成八氟环丁烷(OFCB)或合成六氟丙烯(HFP)、全氟异丁烯(OFIB)等。C—C键断裂是PTFE热解反应的第一步,也是反应速率最慢的一步,决定总反应速率^[30]。为改变反应速率,可对流化气体进行选择,如使反应处于水蒸气、 SO_2 气氛,可加快PTFE热解速率;处于 H_2 或 Cl_2 气氛时,热解反应则受到抑制^[29]。

2.3 热解产物控制

PTFE的热解方式为链端断裂,主要产生TFE单体。在较低温度(200~420℃)下分解缓慢,超过500℃时分解较快,这可能是由于高温能加快C—C键的断裂速率,而且使TFE发生二聚和合成等二次反应,从而降低了TFE的百分率,使反应向产物方向发展。PTFE热解产物复杂,受反应温度、压力、填充物、反应器材质等因素所影响。

E. E. Lewis等^[30]在研究PTFE的热解中发现,TFE的产量随压力降低而增加,压力极低时为热解的唯一产物;当压力较大时,TFE单体发生二次反应生成分子量较大的氟碳化物,TFE的产量下降,HFP和OFCB所占比例提高。C. M. Simon等^[20]使用流化床反应器研究了含不同填充剂的PTFE,发现在555℃时TFE、HFP、OFCB的质量分数分别为76%、7.1%、5.2%。M. Egbert等^[29]使用两段反应器对PTFE进行的热解试验表明,PTFE向TFE转化的最佳参数为温度600℃、压力13.33 kPa、进料速率813 g/h、无氮;PTFE向OFCB转化的最佳参数为温度600℃、压力13.33 kPa、进料速率250 g/h、无氮。

PTFE热解时产生TFE、HFP、OFCB、八氟丁烯(OFB)、OFIB等有机氟化物。TFE和HFP为生产含氟聚合物的基本原料。TFE的自然极限为体积分数11%~66%^[31],由于它易自聚并放出热量,故需加阻聚剂并冷冻贮存。HFP在室温下可长期稳定存放,只有在高温(600℃以上)下才会生成OFIB。OFCB可用作混合致冷剂、喷雾剂等,应用范围涉及医药、食品等领域。OFB、OFIB均为危险性物质,以OFIB毒

性最强(LC_{50} 为0.5 mg/kg),吸入 10^{-6} 数量级就会致死^[30]。

PTFE在300℃会产生OFIB,600℃时主要生成57%的OFCB,710℃时生成45.5%的HFP,750℃生成34%的OFIB。而OFCB在710℃常压裂解也会产生45.5%的OFIB^[32]。根据已知PTFE热解产物的特性,可将较为安全的OFCB定为目标产物。OFCB为两分子TFE二次反应所得,将温度控制在600~700℃可主要获得OFCB(部分OFCB会进一步分解为HFP)。因该合成反应为强放热反应,热解反应器内温度过高将降低TFE的平衡转化率^[33,34],而放热反应使系统内温度提高,增加副反应几率。当温度超过700℃时,TFE与HFP和 $C-F_2$ 合成OFB或OFIB。因此,通过降低系统内压力可使PTFE向TFE转化,再调节温度使TFE向OFCB转化,即可减少产生有毒氟化物的副反应发生。

3 结语

以机械法和辐射法为主的物理回收法及以热解法为主的化学回收法,是废旧PTFE资源化利用的重要手段。前者在操作上较为安全,但PTFE的回收利用量小,填充PTFE一般不在回收利用范围内。后者适合于处理各种PTFE,可彻底回收热解产生的有机氟化物和热解后残留的填充物,但对热解装置和冷凝装置要求高,需抑制有毒物质产生,尾气经处理才能排放。热解法可大规模处理废旧PTFE,是PTFE再资源化的方向。探讨PTFE的热解特性和催化裂解特性,开发高效的热解反应器,确定目标产物的最佳操作参数和有效抑制产生有毒氟化物的副反应是今后的研究方向。

参考文献

- 1 王建中. 有机氟工业, 2006(1): 19
- 2 黄捍国. 有机氟工业, 2003(3): 25
- 3 周风华. 塑料回收利用. 北京: 化学工业出版社, 2005. 225
- 4 杨波, 等. 塑料工业, 2005, 33(4): 47
- 5 雷声, 等. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2003, 11(4): 65
- 6 缪京媛, 等. 氟塑料加工与应用. 北京: 化学工业出版社, 1987. 119
- 7 刘廷栋, 等. 回收高分子材料的工艺与配方. 北京: 化学工业出版社, 2002. 328
- 8 邓艳文, 等. 塑料工业, 2005, 33(6): 64
- 9 杨波, 等. 润滑与密封, 2005(6): 97
- 10 邓艳文, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(9): 32
- 11 曾敏, 等. 润滑与密封, 2006(1): 97
- 12 邓鹏扬, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17(1): 1
- 13 Jansen B W, 等. 有机氟工业, 2001(3): 11
- 14 翟茂林, 等. 高分子材料辐射加工技术及进展. 北京: 化学工业出版社, 2004. 296
- 15 于子厚, 等. 核农学报, 2001, 15(2): 90
- 16 上海合成纤维所. 特种合成纤维译文集. 上海: 上海科技文献出版社, 1980.
- 17 黄汉生. 化工新型材料, 1995(5): 31
- 18 杨波, 等. 塑料工业, 2005, 33(4): 47
- 19 Lappan U, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 2287
- 20 Simon C M, et al. Polym Degrad Stab, 1998(1): 1
- 21 核技术编委会. 全国辐射研究与辐射工艺学会第一次学术报告

- 会论文选编. 上海: 上海科学技术出版社, 1983. 98
- 22 Sawye W G, et al. Wear, 2003, 254: 573
- 23 Xiang Dinghan, et al. Materials Letters, 2006, 60: 689
- 24 李玉芳. 中国石油和化工, 2004(6): 62
- 25 余考明. 化工新型材料, 2001, 29(9): 33
- 26 曹志荣. 化学世界, 1999(8): 444
- 27 袁中兴, 等. 废塑料裂解制取液体燃料新技术. 北京: 科学出版社, 2004. 98
- 28 陈占勋. 废旧高分子材料资源及综合利用. 北京: 化学工业出版社, 1997. 206
- 29 Egbert M, et al. Polym Degrad Stab, 2004(1): 163
- 30 Lewis E E, et al. J Am Chem Soc, 1947, 69: 1968
- 31 张亨. 有机氟工业, 2003(3): 20
- 32 龚梅缤, 等. 河南化工, 2003(3): 8
- 33 付成刚, 等. 有机氟工业, 1999(3): 7
- 34 朱顺根. 有机氟工业, 2001(3): 4

ADVANCE ON RECYCLE OF WASTE POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Liao Cong, Zhang Xiaoping

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The recycle methods of waste polytetrafluoroethylene (PTFE) were discussed. PTFE powder made by mechanical process could be used for compression molding and used as filler or additive, PTFE micro powder made by radiative process could be molded with other additive and used for lubricant, additive or as modifier of some synthetic material. Useful compounds like tetrafluoroethylene, octafluorocyclobutane or liquid fuel could be reclaimed by pyrolysis of PTFE, but the production of toxicants should be controlled.

KEYWORDS polytetrafluoroethylene, recycle, pyrolysis

供应稀土纳米成核剂

本公司供应稀土纳米成核剂。该成核剂的优点为: (1) 稀土纳米成核剂能够在较高温下诱导高分子结晶, 晶核的生成速度快, 晶核丰富而细小。(2) 可增加高分子材料的交联密度和稳定性, 使得材料的韧性、抗冲击性、拉伸强度、耐高低温性、耐磨性、气密封性等得到较大提高和改善。(3) 产品具有用量少(用量仅为 0.1% ~0.5%)、效率高、无毒无味的优点, 将给用户带来高质量的产品和良好的经济效益。稀土纳米成核剂可用于结晶型高分子材料, 如 MC 尼龙、PA6、PP、PE、PET、PC、POM 等。免费样品, 欢迎试用!

单位: 广东惠州瑞尔化学科技有限公司

电话: 0752 - 3619845 13902628056

传真: 0752 - 3619845 2533855

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

常年招聘销售人员

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1 - 802(100085)

电话: 010 - 82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处: 东圃商业大厦 A - 802(510660)

电话: 020 - 82580538 82580439

上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1 - 1415 (200063)

电话: 021 - 62164991 51272622