

第十五篇

废旧塑料回收利用

第一章 杂质清除及鉴别分类

第一节 概 述

由于社会生产的发展和人民生活水平的提高,世界对塑料的需求量以年平均 4.4% 的速度持续增长。各种塑料制品被广泛地用于机械、电器、农业、军工、交通、船舰、宇航、纺织、矿山以及城乡生活的各个领域,随之而来的是数量惊人、难以处理的废旧塑料——“白色垃圾”成为世界性公害。另一方面,大量的塑料废弃物弃之不用也是不可再生资源的损失。

废旧塑料回收利用已成为减少城市、乡村和农田、水中固体废弃物,防止环境污染的一大紧要措施,也是不可再生资源利用的一种途径。废旧塑料回收利用不仅是塑料工业界和塑料应用领域的大课题,还是社会环境保护和资源再生利用的大事。

第二节 废塑料中杂质的清除

废旧塑料种类很多,欲回收利用,首先需将废塑料中的泥沙、油污、石子、橡胶、铁丝、破布及其他金属杂物清除干净,然后将各种不同的废旧塑料鉴别分类、挑选,再将鉴别分类的废旧塑料进行清理、清洗、晒干后备用,而不能将各类废旧塑料混杂在一起进行加工利用。因为各种塑料的物理化学特性不同,彼此具有不相容性,故鉴别分类、清理、清洗

必须严格、准确与彻底,否则,将会严重影响新制品的质量,或新制品寿命短促,很快又成为塑料废弃物。例如,在 PE 塑料中混入 PVC 塑料,加热时会产生氯化氢,腐蚀设备,还造成大气污染,即使混入的数量很少,也会使塑料制品的机械强度大幅度下降;若在 PVC 塑料中混入某种橡胶,由于这种橡胶与 PVC 塑料不相容,在制品中会一粒一粒地分离出来,并容易使 PVC 制品断裂。

关于清除废旧塑料中的杂质,若是钢铁等金属杂质,可用磁选法清除;如果只是一般的泥沙、灰尘,用水清洗即可清除;如果有油污,为确保再生料的纯度,通常要用碱水煮,然后用清水洗净;对于难清除的油污,还要采用刷洗、刀刮等手工办法清除。碱煮清除时,一般采用浓度为 15% 的碱水,碱煮时间约 15 ~ 20min,温度约 80 ~ 100℃。碱水可反复使用多次。

清除废旧塑料油污时,有机器洗涤与手工洗涤两种方法。机器洗涤时用洗涤机,利用蒸汽加热清洗;我国目前多为手工清洗。经过洗涤后的废旧塑料必须晒干或晾干才能加工,若含有水分时,制品会产生微孔,降低质量。

第三节 塑料的鉴别与分类

要严格、准确、彻底地分类挑选,就得对废旧塑料进行鉴别。同一种形式的制品,可以用多类不同的塑料制作;同一类塑料,又可以制作许多不同形式的制品,变化多端,形状颜色各异,要对各类各种塑料鉴别、分类,需要一些设备以及经验。鉴别塑料的方法很多,现简述如下:

一、理化分析法

采用红外光光度计、核磁共振仪、色谱-质谱联用仪、X-衍射仪等精密仪器进行理化分析最可靠,但有些设备昂贵,且需要有专门技能和经验的技术人员掌握,对于中小型企业 and 乡镇企业是不容易办到的,这里从略。

二、直观鉴别法

是指用人的感观去体验塑料的一些直观特征。用眼看外观:透明?半透明?不透明?颜色(未染色时)如何?放到水里,漂浮?下沉?用鼻闻:有无气味?什么气味?用手摸:光滑还是粗糙?感觉冷还是热?用手指甲划一下,有无痕迹?用手拉伸一下,是硬

还是软？有无韧性和弹性？将塑料摔一摔，耳听其响声，响亮？清脆？或是低沉？易碎？或是坚韧？通过这些感官检查，对照表 15-1-1 可鉴别是哪种塑料。

表 15-1-1 塑料的直观鉴别法

| 塑料名称 | 眼 看 | 鼻 闻 | 手 感 | 摔后耳听 |
|----------------|---|----------|---|------------------|
| PE | LDPE 的原材料为白色蜡状物，透明；HDPE 为白色粉末状或白色半透明颗粒状树脂。在水中漂浮 | 无臭 无味 | 具有蜡样光滑感，划后有痕迹，膜软可拉伸。LDPE 柔软，有延伸性，可弯曲，但易折断；MDPE、HDPE 较坚硬，刚性及韧性较好 | 音低沉 |
| PP | 原材料白色蜡状、半透明。在水中漂浮 | 无臭 无味 | 光滑，划后无痕迹，可弯曲，不易折断，拉伸强度与刚性较好 | 响亮 |
| PS | 标准型玻璃般透明；耐冲击型无光泽。在水中下沉 | 无臭 无味 | 光滑，性脆，易折断 | 用指甲弹打有金属声，俗称“响胶” |
| ABS | 乳白色或米黄色，非晶态，不透明，无光泽。在水中下沉 | 无臭 无味 | 分硬质材与软质材。硬质材坚韧，质硬，刚性好。不易折断 | 清脆 |
| PVC | 原材料透明，制品视增塑与填料情况而异，有的不透明。耐化学药品性好 | 随品种而异 | 硬制品加热到 50℃ 时就软，且可弯曲，软制品会下垂，有的还有弹性 | 硬制品发出叮当声，软制品无声 |
| PA—6， PA—66 | 原材料乳白色，如胶质。加热到 250℃ 以上时成水饴状。在水中下沉 | 无臭 无味 | 表面硬，有热感，轻轻锤打时不会折断 | 低沉 |
| PMMA | 玻璃般透明，外观美。在水中下沉 | 无臭 无味 | 加热到 120℃ 时可自由弯曲，可手工加工，坚硬，不易碎 | 用手指弹打有钝重声 |
| 纤维素塑料 | 水白色，胶质状。在水中下沉 | 无臭 无味 | 有热感，不易伸长，弯曲后立即复原，表面硬而韧。浸水会稍软化 | 低沉 |
| 酪素塑料 | 不染色者为象牙色，染色者发光亮。在水中下沉 | 无臭 无味 | 有热感 | 低沉 |
| PTFE | 白色蜡状，透明度较低，光滑，不燃，不吸水，耐候性极佳。在水中下沉 | 无臭 无味 | 有润滑感 | 低沉 |
| PU | 有泡沫、弹性体、涂料、合成革及粘合剂等五种形态，形态各异。在水中有的下沉，有的漂浮 | 无臭 无味 | 随形态不同而异 | 低沉 |
| PC | 原材料为白色结晶粉末，浅黄色至琥珀色，透明固体，制品接近无色。为高级绝缘材料 | 无臭 无味 | 有金属感，较硬，弯曲时的抵抗力大，耐冲击，韧性强 | 较响 |
| UP | 有通用型、透明型、胶衣型等多种，具有耐腐蚀性、韧性、柔性、耐热性、自熄性，无色或黄色，光亮，外观随品种不同而异。在水中下沉 | 无臭 无味 | 随品种不同而异。某些制品硬而光滑 | 某些制品发出叮当响声 |

| 塑料名称 | 眼 看 | 鼻 闻 | 手 感 | 摔后耳听 |
|------|---|----------|-------------|---------|
| EP | 原材料透明,类别有二十多种,外观随类别不同而异。其中,低分子量的为黄色或琥珀色高粘度透明液体,对金属和非金属具有优异的粘合力,俗称“万能胶”,高分子量的是固体 | 无臭 无味 | 随类别不同而异 | 随类别不同而异 |
| PF | 原材料半透明。制品有光泽,棕色至黑色,较美观,有优良的电绝缘性及较高的耐热性、耐腐蚀性和耐水性。在水中下沉 | 微臭 味 | 制件硬而易裂。胶为液体 | 低沉 |
| UF | 原材料半透明,压制件白色,染色者发亮。在水中下沉 | 无臭 无味 | 压制件硬。胶为液体 | 低沉 |
| MF | 压制件白色,染色者发亮。在水中下沉 | 无臭 无味 | 硬 | 低沉 |

三、燃烧鉴别法

可剪取一小块塑料试样,用镊子夹住,放在点燃的酒精灯或打火机上燃烧,仔细观察其燃烧的难易程度,离开火源后是继续燃烧还是立即熄灭,火焰的颜色,冒烟情况,燃烧中和燃烧后塑料有些什么状态变化,燃烧时有什么气味等。参阅表 15-1-2 根据塑料燃烧特点,确定其种类。

热塑性塑料燃烧时发软、熔融,以至焦化;热固性塑料燃烧时变脆、发焦,但不软化。含氯、磷、氟和硅元素的塑料不易燃烧并具有自熄性,含硫和硝基的塑料极易燃烧,有的塑料燃烧时冒黑烟,有些塑料燃烧时会分解并产生特殊气味……这些燃烧时的现象,都可以作为鉴别塑料、区分品种的依据。

表 15-1-2 塑料燃烧鉴别法

| 塑料名称 | 燃烧难易 | 离火后情况 | 火焰特征 | 塑料状态变化 | 气 味 |
|------------|------|-------|-------------------------|--------------|---------------------------|
| PE | 能然 | 继续燃烧 | 明亮 底部蓝色 上端黄色 | 熔融滴落后继续燃烧 无烟 | 蜡烛吹熄气味 |
| PP | | | 上端黄 下端蓝 少量黑烟 | 熔融滴落 | 石油气味 辛辣味 |
| PS | 易燃 | | 明亮 橙黄色 浓黑烟 起贫 | 发软 起泡 | 芳香气味(苯乙烯单体气味) |
| PMMA | | | 黄色 上端蓝色 明亮 稍起贫 有破裂声 | 熔化 起泡 稍发焦 | 水果香味 |
| ABS | | | 黄色焰 明亮 黑烟 | 软化 熔融 烧焦 无滴落 | 带橡胶味 |
| PA | 缓慢烯烧 | 缓慢熄灭 | 黄橙色 边缘蓝色 | 熔融 滴落 起泡 | 似烧羊毛、指甲的特殊气味 |
| PC | | | 黄色 明亮 起贫 | 软化 熔融 起泡 焦化 | 花果臭味 |
| PVC | 难燃 | 离火即熄 | 黄橙色 边缘绿色 冒白烟 并喷浅绿色和黄色火焰 | 软化、能拉丝 | 有刺激性氯化氢味 |
| UF | | 自熄 | 黄色 顶端浅蓝色 | 膨胀 开裂 变白色 焦化 | 甲醛味 氨味 |
| MF | | | 淡黄色 边缘发白 | 膨胀 开裂 变白色 焦化 | 甲醛气味、鱼腥味 |
| PF | | | 发亮 黄色火花 | 裂纹、变深色 | 苯酚与甲醛味 |
| PI(木粉) | 缓慢烯烧 | 继续燃烧 | 黄色 黑烟 | 软化 能拉丝 | 木材和苯酚味 |
| PI(纸基) | | | 黄色 少量黑烟 | | 纸和苯酚味 |
| PI(布基) | | | 膨胀 开裂 | 布和苯酚味 | |
| 醋酸纤维素 | 很易燃 | | 暗黄色 少量黑烟 | 熔融 滴落 | 醋酸味 |
| 硝酸纤维素(赛璐珞) | 急剧燃烧 | | 黄棕色 发光 | 很快全都燃完 | 二氧化氮味 若加入樟脑作为增塑剂时 燃烧时有樟脑味 |
| 甲基纤维素 | 易燃 | 继续燃烧 | 黄绿色 | 熔化 焦化 | 稍有甜味 焚纸味 |
| 聚乙烯 | | | 黑烟 | 熔融 滴落 | 特殊气味 |
| 乙醇 | | | | | |
| 丁醛 | | | 暗黄色 黑烟 | 软化 | 醋酸味 |
| 聚醋酸乙烯 | | | 火焰明亮 | 有碳粒喷出 | 甜味 |
| UP | | | 明亮 起贫 | 熔化与分解 | 刺鼻味 |
| 聚丙烯酸酯 | | | 明亮 | | 与焚纸味相似 |
| 聚异丁烯 | | | 上端黄色 下端蓝色 | | 强烈的甲醛味 鱼腥味 |
| POM | | | 黄色焰 黑烟 | 微微膨胀 有时开裂 | 苯乙烯气味 |
| 聚酯树脂 | 燃烧 | | | | |

第十五篇 废旧塑料回收利用

| 塑料名称 | 燃烧难易 | 离火后情况 | 火焰特征 | 塑料状态变化 | 气 味 |
|--------------|---------|-------|---------------|--------------|----------------|
| 聚偏二氯乙烯 | 很难燃 | 离火即熄 | 黄色,端部绿色 | 软化,分解变为褐色或黑色 | 氯化氢味 |
| 氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物 | 燃 难 | | 暗黄色 | 软化 | 特殊气味 |
| 氯乙烯/丙烯腈共聚物 | | | 黄橙色,边缘发绿 | 变软,收缩,熔化 | 氯化氢味 |
| 聚苯醚 | 能燃 | 熄灭 | 浓黑烟 | 熔融 | 花果臭味 |
| 聚化聚醚 | | | 上黄,下蓝,飞溅,浓黑烟 | 熔融,不尚滴 | 氯化氢味 |
| 聚砜 | | | 黄褐色烟 | 熔融 | 略有橡胶燃烧味 |
| 三醋酸纤维素 | | | 暗黄色,起灰 | 熔化,成滴 | 醋酸味 |
| 苯胺甲醛树脂 | 缓慢熄灭 | 熄灭 | 黄色,冒烟 | 变软,胀大,分解 | 苯胺味,甲醛味 |
| 苕基纤维素 | | | 明亮,冒烟 | 熔化,焦化 | 苯甲酸(苦杏仁)味 |
| 聚乙烯醇 | | | 明亮 | 变软,熔化,变褐色,分解 | 刺激气味 |
| 聚乙烯醇缩丁醛 | 能燃,不易点燃 | 继续燃烧 | 蓝色,边缘发黄 | 熔化,缩成滴 | 特殊气味 |
| 聚乙烯醇缩乙醛 | | | 边缘发紫 | | 醋酸味 |
| 聚乙烯醇缩甲醛 | | | 黄—白色 | | 稍有甜味 |
| 聚酯(玻璃粉填料) | | | 黄色,明亮,起灰 | | 辛辣味 |
| PTEF | 不燃 | - | - | 无变化, | 在烈火中分解出氯化氢 |
| 聚三氟氯乙烯 | | - | - | 变软 | 在烈火中分解出氯化氢和氟化氢 |
| 有机硅 | | - | 在烈火中生成白色的二氧化硅 | 无变化 | - |

四、密度鉴别法

密度鉴别法又称重选法,也是一种简单易行的塑料鉴别法。由于各种塑料的密度不同,即可利用其密度的差异,进行鉴别。例如,4℃水的密度为 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$,利用塑料试样在净水中的沉浮情况就可以区分比水轻还是比水重的塑料,这只是个粗略的区分,因为比水轻的和比水重的塑料都还有很多种。所以,仅将塑料区分为两大类,在生产上是

不够的。欲用于生产,就需要事先制制好具有一定密度值的溶液,然后,从塑料制品上取一块试样,放入该溶液中看它是沉还是浮,就可鉴别出塑料的类别。参阅表 15-1-3 及表 15-1-4。

注意:密度鉴别法仅用于鉴别没有加入填充料及较多辅助剂的塑料。此外,塑料发泡制品也不能用密度鉴别法鉴别。

表 15-1-3 部分塑料在各种溶液中的沉浮情况

| 溶液种类 | 溶液密度 (g/cm^3) | 溶液配制方法 | 塑料种类 | |
|----------------|------------------------------------|--------------------------|----------------|---------------------|
| | | | 沉 | 浮 |
| 酒清溶液 (58%)* | 0.91(25℃) | 水 100ml,95%酒精 160ml | PP | LDPE、MDPE、HDPE |
| 酒精溶液(45.2%)* | 0.925(25℃) | 水 100ml,95%酒精 111.7ml | LDPE | MDPE、HDPE |
| 水 | 1.00(4℃) | 净水 | PE、PP | PVC、ABS、PS、 PMMA |
| 食盐溶液 (饱和) | 1.19(25℃) | 水 74ml,食盐 26g | PS、ABS | PVC |
| 氯化钙水溶液 | 1.27(25℃) | 水 150ml,氯化钙 100g(工业用) | PE、PS、ABS、PMMA | PVC |

*一般说来,两种液体的混合比是指体积比。

表 15-1-4 部分塑料的密度 (单位: g/cm^3)

| 塑 料 | 密 度 | 塑 料 | 密 度 |
|-----------|-------------|------------|-----------|
| 聚甲基戊烯 | 0.83 | 乙酰丁酸纤维素 | 1.15~1.25 |
| 聚丙烯(PP) | 0.85~0.91 | 有机玻璃(PMMA) | 1.16~1.20 |
| 1-聚丁烯(BT) | 0.91~0.92 | PVAC | 1.17~1.20 |
| 聚异丁烯(PIB) | 0.91~0.93 | 丙酸纤维素 | 1.18~1.24 |
| LDPE | 0.914~0.925 | 聚碳酸酯(PC) | 1.20~1.22 |
| MDPE | 0.926~0.940 | 交联聚氨酯 | 1.20~1.26 |
| HDPE | 1.01~1.04 | PAVL | 1.21~1.31 |
| PA-12 | 1.03~1.05 | 乙酸钠纤维素(CA) | 1.25~1.35 |
| PA-11 | 1.04~1.05 | 聚氟乙炔(PVF) | 1.30~1.40 |
| ABS 共聚物 | 1.04~1.08 | 赛璐珞(CU) | 1.34~1.40 |
| 聚苯乙烯(PS) | 1.05~1.07 | PETP | 1.38~1.41 |
| 聚苯醚(PPO) | 1.05~1.10 | 硬质 PVC | 1.38~1.50 |
| S/AN | 1.074~1.09 | 聚甲醛(POM) | 1.41~1.43 |
| PA-610 | 1.12~1.15 | PVCC | 1.47~1.55 |

| 塑 料 | 密 度 | 塑 料 | 密 度 |
|-----------|------------|--------|------------|
| PA-6 | 0.9H~0.965 | 苯酚甲醛树脂 | 1.26~1.28 |
| PA-66 | 1.13~1.16 | PVDM | 1.70~1.850 |
| 环氧树脂(EP) | 1.10~1.40 | PVDC | 1.86~1.88 |
| 不饱和聚酯(UP) | 1.10~1.40 | PCTEF | 2.10~2.20 |
| 聚丙烯腈(PAN) | 1.14~1.17 | PTFE | 2.10~2.30 |

五、溶剂鉴别法

塑料的化学成分各不相同,可利用塑料在有机溶剂中溶解性的差异来筛选、鉴别塑料品种。在选用溶时可能阅表 15-1-5。

表 15-1-5 溶剂的选择

| 塑料名称 | 溶 剂 |
|-----------------|---|
| PE | 不溶于水,微溶于松节油、石油醚、甲苯等。在 70℃ 以上时可稍溶于对二甲苯、二氯甲苯、三氯甲苯、醋酸、戊酯等。 |
| 无规 PP | 烃类 醋酸异戊酯 |
| PS | 甲苯、苯、醋酸乙酯、氯仿、氯苯、环己酮、二硫化碳、四氯甲烷、醋酸丁酯 |
| PVC | 环己酮、四氢呋喃、二氯甲烷、丁酮、二甲基甲酰胺 |
| ABS | 丁酮、甲基异丁基酮、四氢呋喃 |
| PC | 对二噁烷、三氯乙烯、二氯甲烷等 |
| 聚乙烯醇 | 水、二甲基甲酰胺*、二甲亚砷 |
| 聚砜 | 二氯甲烷、二氯乙烷 |
| PA(尼龙) | 间甲苯酚、甲酸、氯化钙和甲醇的混合液、浓硫酸、二甲基甲酰胺 |
| 聚醋酸乙烯酯 | 苯、氯仿、甲醇、丙酸醋酸丁酯 |
| 聚异丁烯 | 己烷、苯、四氯化碳、四氢呋喃 |
| 聚对苯二甲酸乙二酯纤维(涤纶) | 苯酚、浓硫酸 |
| 聚丙烯腈纤维(腈纶) | 二甲基甲酰胺、二甲亚砷、浓硫酸 |
| PMMA(有机玻璃) | 氯仿、二氯甲烷、丙酮、醋酸乙酯、四氢呋喃、甲苯 |
| 硝酸纤维素塑料(赛璐珞) | 丙酮、醋酸乙酯 |
| 聚丙烯酰胺 | 水 |
| PTFE | 不可溶 |
| 聚氟乙烯 | 环己酮、二甲基甲酰胺 |
| 聚丙烯酸 | 水、稀碱类、甲醇、对二噁烷、二甲基甲酰胺 |
| 聚丁烯-1 | 癸烷*、十氯化萘 |
| 聚丁二烯 | 脂肪族和芳香族烃类 |

* 仅在高温时可溶。

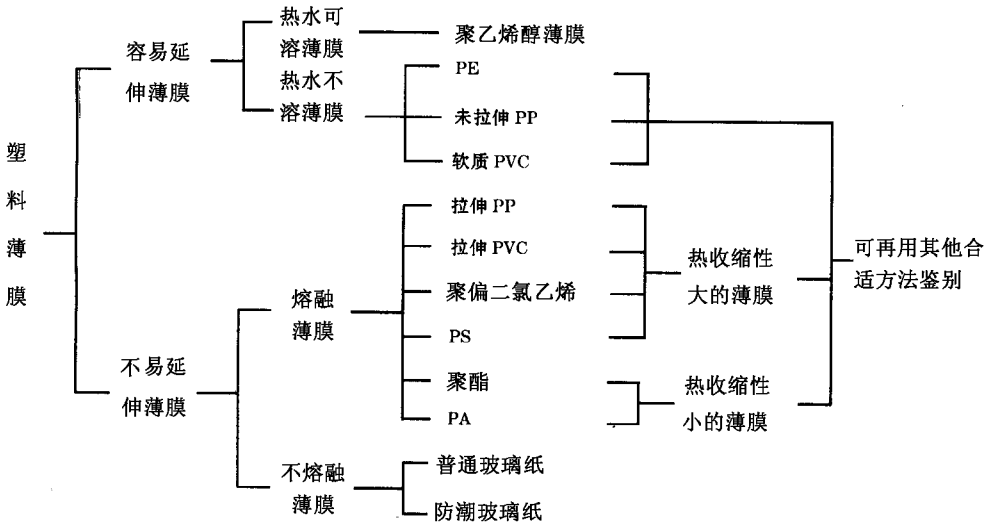
试验时,采用的溶液是塑料 1 份,溶剂 20 份(均按体积计),煮沸,最好回流,以防挥发。

六、薄膜鉴别法

在塑料品种中,薄膜占了很大的比例。对各种塑料薄膜,可用以下简易鉴别法区分。

见表 15-1-6

表 15-1-6 常塑料薄膜的简易鉴别法



鉴别的操作方法是:剪一条塑料薄膜作试样,长约 13cm,宽 1cm,用手捏住两端慢慢拉伸,观察哪些塑料容易拉伸,哪些很难拉伸或根本不能拉伸,从而区分“容易延伸薄膜”和“不易延伸薄膜”两大类。

将“容易延伸薄膜”用热水浸烫,观察哪些是“热水可溶薄膜”,哪些是“热水不溶薄膜”,分成两类。

将“不易延伸薄膜”缓慢接近火焰,经过观察,可区分出“熔融薄膜”和“不熔融薄膜”两类。

在缓慢接近火焰(或投入热水浸泡)的同时,仔细观察“熔融薄膜”哪哪些是“热收缩性大的薄膜”,哪些是“热收缩性小的薄膜”,又可作进一步区分。

至于“不熔融薄膜”,则无收缩变形情况。

若还要详细区分,可进一步采用其他合适方法鉴别。

七、元素鉴定法

即对塑料成分中所含有的除主要元素碳、氢以外的硫、氮、氯、氟、磷等元素的鉴定分

析,鉴别塑料品种。方法是:取 0.1~0.5g 塑料试样放入试管中,与少量金属钠一起加热熔融,冷却后加入乙醇,使过量的钠分解,然后溶于 15ml 左右的蒸馏水中,并过滤。表 15-1-7 所述的元素鉴定法就是采用上述滤液进行的。

表 15-1-7 塑料元素鉴定法

| 元素名称 | 鉴定方法 | 可能的塑料品种 |
|-------|--|---|
| 氯(Cl) | 取部分滤液加稀硝酸酸化,再加 4% 硝酸银溶液数滴,如产生白色沉淀,并能溶于过量氨水,曝光后不会变色,则表明有氯元素存在 | PVC,CPVC,CPE,PVDC,PVCA,VC/E,VC/MA |
| 氮(N) | 取部分滤液,加入 5% 硫酸亚铁溶液数滴,迅速煮沸,冷却后加一滴 10% 氯化亚铁,再用稀盐酸酸化。若有蓝色沉淀出现,表明有氮元素存在;若呈以或淡蓝色而无沉淀,则表明只有少量的氮存在;若呈黄色,则无氮元素存在 | PA,ABS,PI,CN,A/S,MF,UF,PUR |
| 硫(S) | 取部分滤液,加醋酸酸化,再加入数滴 5% 醋酸铅溶液,若有黑色沉淀,则表明有硫元素存在;也可用滤液与 1% 的硝基氰铁酸钠溶液反应,溶液若呈深紫色,则表明有硫元素存在 | PSU,PPS |
| 氟(F) | 取部分滤液,用稀盐酸酸化或醋酸酸化,然后加入 1mol/L 的氯化钙溶液,若产生氟化钙胶状沉淀,表明有氟元素存在 | PTFE,PVDF,PVF |
| 磷(P) | 取部分滤液,加硝酸酸化,再加入过量的钼酸铵,加热约 1min 后,温度不超过 50℃,若出现黄色结晶沉淀,表明有磷元素存在 | 塑料中极少有磷元素,但磷元素的存在说明其中的稳定剂、增塑剂、阻燃剂等助剂中含磷 |

八、热解试验鉴别法

热解试验鉴别法是在热解试管中加入少量塑料试样加热至热解温度,度管口上放一条浸湿的石蕊试纸或 pH 试纸,用夹子夹住试管的上端,在火焰上缓慢加热,观测试样的变化和口上试纸颜色的变化。参阅表 15-1-8。

表 15-1-8 石蕊试纸、pH 试纸对塑料的测试

| 石蕊万用试纸 | | |
|------------|------------|------------|
| 红 | 基本无变化 | 蓝 |
| pH 试纸 | | |
| pH=0.5~4.0 | pH=5.0~5.5 | pH=8.0~9.5 |
| 含卤素聚合物 | 聚烯烃(PO) | 聚酰胺(PA) |
| 聚乙烯酯 | 聚乙烯醇(PVAL) | ABS 聚合物 |
| PETP | PVFM | 聚丙烯腈(PAN) |
| 纤维素酯 | 聚乙烯醚 | 酚和甲酚树脂 |
| 酚醛树脂 | S/AN* | UF |
| 聚氨酯弹性体 | 聚甲基丙烯酸酯 | MF |

石蕊万用试纸

| | | |
|-------|----------|----|
| UP | 聚甲醛(POM) | AF |
| 含氟聚合物 | 聚碳酸酯(PC) | |
| 硬纤维板 | 线型聚氨酯 | |
| 聚硫醚 | 聚硅酮 | |
| | 酚醛树脂(PF) | |
| | 环氧树脂(EP) | |
| | 交联聚氨酯 | |

* 有些试样表现出微弱的碱性。

九、综合鉴别法

对于回收利用废旧塑料的企业,在生产中所用的废旧塑料数量大,件数多,种类特别复杂,故不宜采用“元素鉴定法”和“理化分析法”,而应尽量采用简便易行的鉴别方法。

一些简易的鉴别方法是靠人们的感觉器官或附加某些简单实验就可以及时完成的。例如,可首先采用“直观鉴别法”,用眼看、鼻闻、手摸、耳捉的简单直观鉴别方法,虽较粗略,但它是以经验为基础,能鉴别出绝大多数废旧塑料的品种,在生产中能及时大量地区分、筛选出急待加工的废旧塑料。这种鉴别方法对废旧塑料回收利用的企业是非常实用的。

若是废旧塑料中混有铁和碳素钢等杂质,可用磁选法清除。

若由于有些塑料性质相似,或外观类似,或这些塑料品种已被着色、电镀、涂漆,使人难以辨认,或许是由于鉴别人员经验不足,仅采用一种方法不能判断时,则需要采用“燃烧鉴别法”进行鉴别,参阅表 15-1-2。还可以从废旧塑料中剪取一小块,投入事先调制好的具有某一相对密度值的溶液中,观察其沉浮情况,即采用“相对密度鉴别法”鉴别,参阅表 15-1-3 及表 15-1-4。根据具体情况,也可采用“溶剂鉴别法”鉴别,参阅表 15-1-5。对于废旧塑料薄膜,宜采用“薄膜鉴别法”进行鉴别,参阅表 15-1-6。对于少量难以鉴别品种的废旧塑料,再辅以“综合鉴别法”进行鉴别。

第二章 回收再生利用方式

第一节 塑化再生

废旧塑料回收再生利用的方式大致有三类:塑化再生、裂解还原及燃烧回收热能。对回收利用方式的选用,取决于环境、技术和经济上的合理性。

塑化再生,即将废旧塑料加热熔融后重新塑化,恢复塑料原有性能加以利用,包括性能较低于原有要求的利用。塑化再生又可分为“单纯再生”和“复合再生”两种。

一、单纯再生(简单再生)

这是指采用树脂生产厂、塑料生产厂、塑料机械加工过程中产生的边角料、浇口、废次品及残渣等,包括一些单一的、成批的、干净的以及仅用过一次的废塑料,一次性包装用的废弃塑料、废农膜等的回收塑化再生,作为二次材料源回收利用。

在废弃塑料回收加工中,对于单纯再生,目前大部分塑料厂首先将本厂的废塑料加以利用,有的塑化再生造粒后利用,有的破碎加工后直接利用,有的既不破碎,也不造粒,就由本厂消化掉。

单纯再生的材料,即为恢复塑料原有性能的再生料。

二、复合再生

所谓废旧塑料回收利用,主要是指从社会上收集到的数量大、品种复杂、杂质多、污染严重的那些废弃塑料的再生利用。这些废塑料中,有工矿企业及农业上报废的塑料零

部件、包装品、化肥袋、水泥袋、农药瓶、鱼网、农用薄膜及包装桶等,有城乡群众生活中的食品袋、塑料瓶罐、玩具、日用品及塑料制的文化体育用品等,还有含有少量填充料及增塑剂的废塑料。对这些杂、乱、脏废旧塑料的复合再生,其再生加 2127 艺比较复杂。

复合再生,多由乡镇企业及中小型工厂进行,但不论是塑化再生造粒出售,还是直接掺入制品成型生产,作为二次材料源利用,都必须准确分类挑选,严格清除杂质及油污,才能将再生料按一定比例掺入制品中使用。

复合再生的材料,其质量一般低于单纯再生材料。

三、废旧塑料回收再生造粒

废旧塑料回收再生造粒工艺流程参见图 15-2-1。

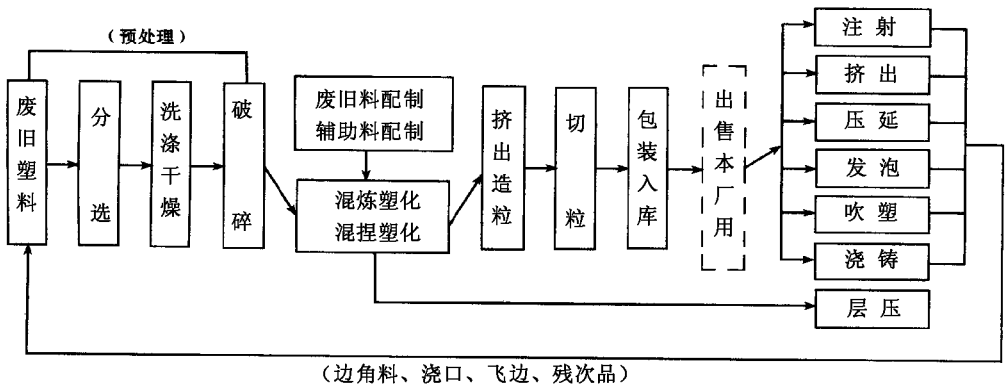


图 15-2-1 废旧塑料再生造粒工艺流程

塑料造粒机头有多种,需根据具体情况选用。下面是软 PVC 带冷却装置的机头(图 15-2-2)和硬 PVC 造粒机头(图 15-2-3)的结构图。

大多数废旧塑料都可以回收利用,例如,PE、PP、PVC、ABS、PA、PMMA、PC、PS 以至 PVC 人造革等。有的可复制成各种制品,有的造粒后供本厂消化或出售。

混炼塑化、混捏塑化、拌和塑化是废旧塑料再生加工的重要工艺程序。在塑化前需要根据造粒的要求,对废旧塑料的品种、质量、颜色进行分档,适当配料。因为在塑料制品使用过程中及回收加工中,稳定剂、防老化剂、着色剂、增塑剂、阻燃剂、抗静电剂等辅助料定会有一些损耗,故在回收加工中,都需根据具体要求适当加入某些辅助料,以满足再生塑料质量要求。

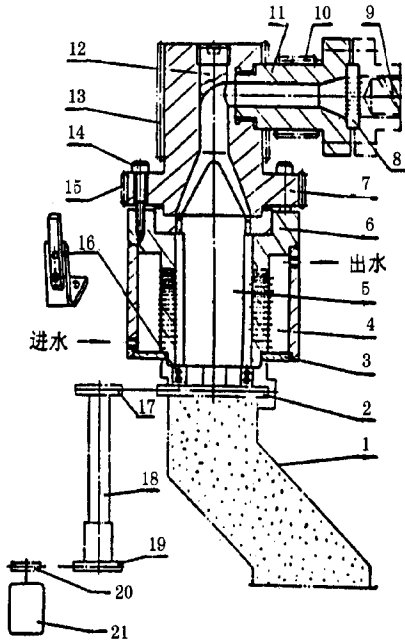


图 15-2-2 带冷却装置的软 PVC 造粒机头

1. 料罩 2. 刀盘 3. 挡板 4. 冷却槽 5. 芯棒 6. 机头套 7. 机体 8. 过滤板
 9. 推进螺杆 10. 加热装置 11. 机颈 12. 堵头 13. 加热装置 14. 内六角螺钉
 15. 加热装置 16. 切粒刀 17. 传动轮 18. 支架 19. 从动轮 20. 主动轮 21. 电动机

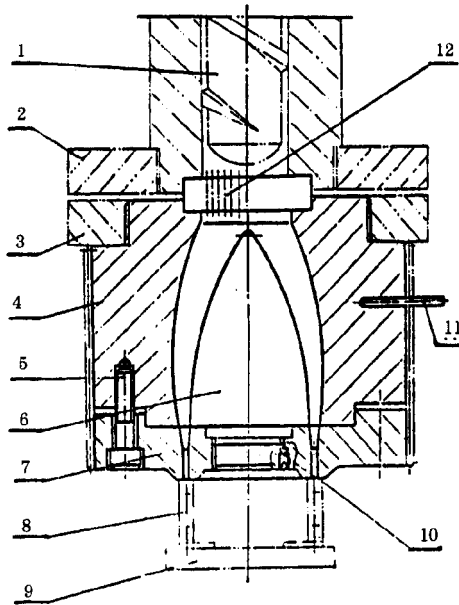


图 15-2-3 硬 PVC 造粒机头

1. 推进螺杆 2. 铰链板 3. 铰链板 4. 机体 5. 内六角螺钉 6. 分流锥
 7. 口模 8. 刀片 9. 支架 10. 骑缝螺钉 11. 温度计 12. 过滤板

四、回收塑化再生料制品

国内外采用回收塑化再生塑料制造的产品很多,例如:塑料盆、凉鞋、雨衣、农用水管、畜用槽、渔网、育秧钵、塑料枕木、墙体材料、地漏、建筑预埋件、工地脚手架、建筑材料、油漆、涂料、泡沫塑料、园艺用品、地毯等,举不胜举。还有更多的再生塑料制品正待开发。

第二节 裂解还原

回收废旧塑料,尽量塑化再生,作为二次材料源回收利用。但混杂脏乱、有各种杂色的,或填充物、辅助料较多的,或油腻污染严重难以洗涤干净的,若用于造粒再生,则会影响制品质量,但可用于裂解还原,转化为塑料单体及化工原料,或汽油、柴油及燃气等。

一、裂解还原 转化为塑料单体及化工原料

如可用 PE、PP、PS 分别裂解还原为乙烯、丙烯、苯乙烯单体,可用有机玻璃裂解还原为甲基丙烯酸甲酯单体。美国、日本已在用 LDPE、HDPE、PS、PVC 等废弃混合塑料大规模地回收乙烯单体。

在中国,目前尚处于探讨试验阶段,尚无工业化工厂,这里从略。

二、转化为汽油、柴油、煤油、燃气

各省、市、县、乡镇的废塑料炼油厂在规模、设备、管理、技术力量、成本核算、原料来源、废塑料炼油的转化率以及油品质量等方面的差异很大,但都能用废塑料(含废橡胶、废化纤等)生产出汽油、柴油等产品,即能由 PE 回收得到 LPG 脂肪族可燃液体;由 PP 回收得到脂肪族可燃液体及浓缩液;由 PS 回收获得芳香族可燃液体。

从技术工艺上看,炼油厂可区分为催化裂解和热裂解(非催化裂解)两大类。具体区分又有多种类型:

(一)催化裂解

1. 催化裂解,设备较“洋”的废塑料炼油厂。原料采用 PE、PP、PS(废塑料编织袋,废饮料瓶、桶,废泡沫塑料,废食品袋,废农用地膜等)。生产工艺流程见图 15-2-4。实际上,生产规模可大可小,废塑料炼油的转化率为 70%~75%,生产 1t 油耗煤 400kg,耗电 240kW·h。原料不用清洗。能生产 93 号汽油(不加抗爆剂),20 号柴油。其生产规模及投资情况见表 15-2-1。

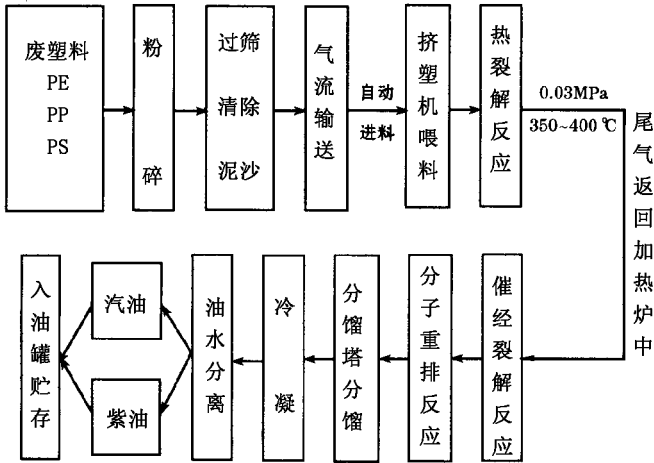


图 15-2-4 催化裂解生产工艺流程

表 15-2-1 生产规模及投资情况

| 数据 类别 | 规模 | 9000t/年 | 3000t/年 | 1000t/年 | 500t/汽油、柴油 |
|-------------------------|----|---------|---------|---------|------------|
| | | 汽油、柴油 | 汽油、柴油 | 汽油、柴油 | |
| 产年值(万元) | | 2268 | 756 | 252 | 126 |
| 年利润(万元) | | 929 | 313 | 103 | 51 |
| 利润率(%) | | 41 | 41 | 41 | 41 |
| 机械设备(万元) | | 900 | 260 | 90 | 60 |
| 厂房土建(万元) | | 200 | 62 | 20 | 10 |
| 水电、安装、调试费(万元) | | 200 | 40 | 15 | 8 |
| 流动资金(万元) | | 180 | 20 | 15 | 5 |
| 技术服务费(万元) | | 面议 | 面议 | 面议 | 面议 |
| 总投资额(万元)* | | 1480 | 382 | 140 | 83 |
| 资金回收期(月) | | 17 | 16 | 16 | 16 |
| 工厂占地(m ²) | | 10000 | 6000 | 5000 | 3000 |
| 露天设备占地(m ²) | | 2000 | 1000 | 600 | 400 |
| 厂房面积(m ²) | | 1000 | 500 | 400 | 300 |
| 电容量(kW) | | 540 | 180 | 80 | 50 |

* 总投资额中未包括技术服务费。

2. 催化裂解 中小型废塑料炼油厂。原料与上述炼油厂相同。生产工艺流程见图 15-2-5。生产规模投资情况表 15-2-2。

表 15-2-2 生产规模投资情况

| 序号 | 年产量(t) | 年消耗废塑料(t) | 设备投资(万元) | 备注 |
|----|--------|-----------|----------|-----|
| 1 | 150 | 300 | 300 | 7.5 |
| 2 | 300 | 600 | 600 | 13 |
| 3 | 500 | 1000 | 1000 | 20 |

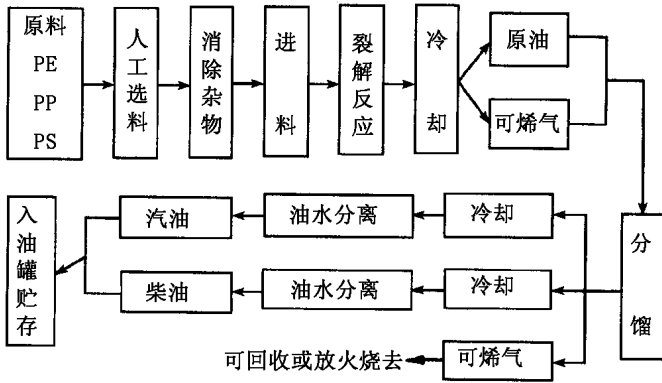


图 15-2-5 催化裂解(中小型工厂)生产工艺流程

生产场地面积 600m², 办公室面积 600m²(包括配电室、工人宿舍、贮料库), 生产设备实用, 操作简便, 进料时不用清洗, 不用烘干, 不用破碎。

若技术转让签约后建厂(按年产 300t 汽油、柴油计), 设备费共计 13 万元, 其中主要设备(裂解炉 2 件, 分馏炉 1 件, 存渣器 2 件)由转让方提供, 计 4.8 万元, 先收 60%, 其余设备(冷却器 4 件, 汽油分离器 1 件, 高位槽 2 件, 过滤器 2 件, 烟筒 1 件 $\phi 400 \times 25000 \times 3$, 油罐 5t 件、2t 件、8t 件等)可由转让方提供图样, 由接产方自制, 由转让方验收。完工后有 1 年的跟踪服务。

3. 催化裂解, 利用废塑料废橡胶混合物炼油厂。废塑料原料与上述工厂相同; 废橡胶原料为天然橡胶及人工橡胶, 如各种废轮胎、胶鞋、输送带、胶管、橡胶辊及橡胶厂的下脚料等。

生产工艺为将废塑料、废橡胶在特殊的催化剂作用下, 经裂解炉对高分子长链的塑料、橡胶进行裂解成低分子燃油, 再经精馏设备, 分离出 70~90 号无铅汽油和 10--35 号柴油。其技术经济指标见表 15-2-3。

表 15-2-3 技术经济指标

| 指标内容 | 设备型号 | I | II | III |
|------------|------|---------|---------|---------|
| | | 1t/日产 | 2t/日产 | 3t/日产 |
| 工作压力 | | 常压 | 常压 | 常压 |
| 工作温度(℃) | | 120~260 | 120~260 | 120~260 |
| 成油率(%) | | 50~80 | 50~80 | 50~80 |
| 燃料耗用(煤 kg) | | 400 | 700 | 900 |

| 指标内容 | | 设备型号 | I | II | III |
|-------------|----------|------|-------|-------|-------|
| | | | 1t/日产 | 2t/日产 | 3t/日产 |
| 日耗用原料* | 废塑料(kg) | | 1650 | 3200 | 4800 |
| | 或废橡胶(kg) | | 2000 | 4000 | 6000 |
| 日产油比 | 柴油(kg) | | 600 | 1200 | 1800 |
| | 汽油(kg) | | 400 | 800 | 1200 |
| 催化剂(kg) | | | 1 | 2 | 3 |
| 直接生产工人 | | | 2 | 2 | 3 |
| 设备价格(万元/每套) | | | 16 | 35 | 45 |

* 日耗用原料可用废塑料或废橡胶,也可用废塑料废橡胶混合物。

设备小巧,占地面积 45~65m²,操作简便,每套设备的动力配置 100kW,单项鼓风机 1 台,1kW 及 1.5kW 电动机各 1 台,精馏部分水循环冷却日耗水量 < 200kg,液化气回收后作为裂解炉燃料使用,生产过程中无噪声,无污染。

4. 含氯废塑料炼油厂。废旧 PVC 塑料很多,但因为产生氯化氢腐蚀设备,并造成大气污染,原本不能用于炼油,但也有专门采用含氯的废塑料作为原料炼油的工厂。这类工厂的生产工艺是用硝酸银高效率地捕捉由含氯塑料分解而产生的氯化氢,在抑制装置腐蚀的同时,获得可有效利用不含氯分的油状生成物。

5. 催化裂解,废塑料添加原油或废机油的炼油厂。方法主要是将废旧塑料与原油或废机油以一定比例混合加入裂化炉中裂化,再经催化反应冷凝、冷却、精馏制得汽油和柴油。较好地解决了现有技术存在的产品转化率低、热效率低、工艺复杂的问题。对于原油或废机油较多的地区采用此法较好。

6. 催化裂解、废塑料加氢精制炼油厂。本项目利用废旧塑料制取 # 93 无铅汽油及 # -10 柴油等产品。这类炼油厂有下列特点:

(1) 加氢工艺较先进:废旧塑料裂解后会产生少量的二烯烃,这类烯烃在放置一段时间后会自动聚合,使油中胶质增加,严重影响汽油、柴油的质量,故加氢工艺是废旧塑料裂解制取汽油、柴油生产的关键。因加氢工艺通常需要 300℃、4MPa 压力的苛刻条件,而且设备投资成本很高,一般工厂难以实现。本项目加氢技术使用专用的加氢催化剂,可以在 60℃、0.2MPa 压力下加氢。设备投资少,操作安全,解决了二烯烃重聚的难题,确保了汽油、柴油的成品质量。

(2) 沸腾床催化裂解工艺较先进:本项目采用沸腾床裂解炉,可以使塑料粒子与催化剂充分接触,提高汽油、柴油收率。本项目不需要将废塑料洗净、烘干后人炉炼制,相反地而是利用塑料上沾有的少量沙石泥土为催化剂。不仅免去洗涤、晾晒、烘干工序,而且

提高汽油、柴油收率。

(3)生产中不产生二次污染:本项目采用了裂解炉真空连续排渣,产生的干气和液化气回笼到裂解炉内烧掉。产生约5%的炭黑定期排除收集,作副产品销售。由于废旧塑料充分转化,不会出现烟尘污染。全部工艺过程无废渣、废气和废水,对环境无污染。

(4)调和工艺较先进:用废塑料制取汽油、柴油同样需要有调和工艺。本项目采用高活性加氢,使碘值和胶质的脱出率达98%,汽油的诱导期增加到480以上,同时在加氢汽油中加入0.05%的OFO,使辛烷值提高7~12,柴油十六烷值增加到63以上。

工艺流程:废旧塑料经溶剂加热熔解后放入沸腾床裂解炉中,在炉内加有催化剂,稍加搅拌即可裂解,气体进入分馏塔,在分馏塔上增加了汽提塔,使汽油、柴油分离更加完全,同时提高柴油的闪点。高沸点的产物经再沸器重新进入分馏塔。 $C_6 \sim C_{12}$ 的汽油馏分从塔顶经冷凝器进入油罐,而在分馏塔中部, $C_{10} \sim C_{18}$ 的柴油馏分进入柴油罐。馏出的汽油经加氢后进入贮罐。再经调和添加MTBE、二茂铁等,最终产生出合格产品。

主要设备:有沸腾床裂解炉、螺旋推进器、导热油炉、蒸馏塔、各种贮罐、制氢装置、加氢反应器、混合调配罐、各种泵、其他配套件等。

(二)非催化裂解

1. 热裂解(非催化裂解)废塑料炼油厂。

原料:主要以废PE、废PP、废PS及废交联PE为原料,采用较为简单的熔化解聚和萃取精制技术提炼汽油、柴油产品。不用催化剂和加氢技术进行连续生产。工艺流程见图15-26热裂解(非催化裂解)生产工艺流程见图15-2-6。

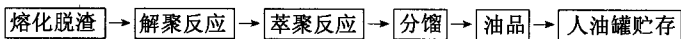


图 15-2-6 热裂解(非催化裂解)生产工艺流程

生产的70号无铅汽油辛烷值75~85,符合国标;-10号柴油十六烷值57~65,符合国际SHO112质量指标。

按年处理1000t废塑料的生产规模筹建炼油厂概算:厂区占地2~3亩,配电总容量30kW,生产厂房90~100m²,机修厂房36m²,泵房18m²,原料棚按实际情况处理。职员工人共计20人。设备投资28.4万元,另加流动资金10万元,转让费15万元,安装费5万元,合计58.4万元。

若按年处理500t废塑料生产规模筹建炼油厂,概算为:厂区占地0.5~1亩,生产厂房50m²,配电总容量15kW,原料棚按实际情况处理。人员共计15人。设备投资、流动资金及转让费等合计18.5万元。

2. 热裂解(非催化裂解),以废塑料与废合成纤维及其制品为原料的炼油厂。方法是

将废旧塑料与废弃合成纤维及其制品进行封闭加热裂解,然后常压蒸馏,在常温至 360℃ 间可获得汽油、柴油馏分,废塑料炼油的转化率为 40% ~ 70%。获得的油品可供机动车作燃料用。

第三节 燃烧回收热能

对于一些混杂的、多种色彩的、有较多填充料和辅助剂的、油污脏乱严重、难以分类清理的废弃塑料不能用于塑化再生,也不能用于裂解还原,适宜用于燃烧回收热能。这样既可大量清除废塑料垃圾,消除污染,又是环境保护的有效措施之一。塑料燃烧可释放大量热量。部分塑料与汽油、柴油和煤的热值比较见表 15-2-4。

表 15-2-4 热值比较

| 名 称 | 热 值(kJ/kg) | 名 称 | 热值(kJ/lg) | |
|-----|------------|-----|-----------|---------------|
| PE | 45955 | 煤 | 高发热量 | > 29260 |
| PVC | 18800 | | 中高发热量 | 25080 ~ 29260 |
| PP | 45955 | | 中等发热量 | 18810 ~ 25080 |
| 汽油 | 43957(平均) | | 低发热量 | 12540 ~ 18810 |
| 柴油 | | | | |

由表 15-2-4 可知 PE、PP 类废旧塑料,用来燃烧回收热能,其发热量是优质(即高发热量)煤的 1.57 倍。除了具有环境保护的良好社会效益外,还会有相当高的经济效益。特别对已反复回收、多次再生、填料较多、着色很深很杂、尤其是油腻污染严重、用碱洗都难以清除干净的废塑料,进行前述回收利用,费工费事费时,按生产成本核算根本不值得,对这类废塑料最好以焚烧为主。

废旧塑料燃烧回收热能,因其热量回收率高,设备简易小型,是很容易实施的项目。但要注意有些塑料在焚烧时会产生有害气体,故需采用专门的焚烧炉。

中国在废旧塑料燃烧利用热能方面,目前仅是开始试验,基本上是空白项目。这里从略。

对于不能溶又不能熔的热固性塑料,不能再生加工,以掩埋处理为主,但热固性塑料经粉碎后可作为多种塑料的填充材料,也可以适当回收利用。