

废塑料裂解制取 液体燃料新技术

袁兴中 曾光明 李彩亭 黄国和 编著



科学出版社

www.sciencep.com

废塑料裂解制取液体 燃料新技术

袁兴中 曾光明
李彩亭 黄国和 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是近年来国内外科技工作者在废塑料裂解制取液体燃料方面取得的部分研究成果的总结。全书共7章,包括废塑料的产生及其危害、裂解方法、热裂解和催化裂解特性、裂解催化剂、裂解工艺及设备、裂解机理和废塑料裂解制取液体燃料工厂的设计实例。

本书既有相关的理论研究,又有实际应用的例子,可供化学、化工、高分子材料、环境科学与工程领域的科研、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

废塑料裂解制取液体燃料新技术/袁兴中等著.

—北京:科学出版社,2004

ISBN 7-03-012702-1

I. 废… II. 袁… III. ①塑料-废物综合利用-研究②液体燃料-研究
IV. X783.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 002308 号

责任编辑:李 锋 杨 震 吴伶俐/责任校对:朱光光

排版制作:科学出版社编务公司/责任印制:钱玉芬

封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2004年6月第一次印刷 印张:15

印数:1—3 000 字数:300 000

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

前 言

随着现代社会的发展,塑料越来越多地进入人们的生活。与此同时,废塑料的产生量也越来越大,废塑料的弃置产生了“白色污染”,废塑料的处理已成为社会广泛关注的问题。近年来,基于能源、资源及环境保护的迫切要求,废塑料裂解回收液体燃料技术在废物的综合利用及环境污染防治等方面发挥了重要作用,并在国内外得到了迅速发展。

为了总结经验,相互交流,共同进步,作者在国家“863”计划资助项目(批准号:2001AA644020)基础上,将近年来在废塑料裂解制取液体燃料研究中的最新成果归纳整理成本书。全书分为7章,包括废塑料的产生及其危害、裂解方法、热裂解和催化裂解特性、裂解催化剂、裂解工艺及设备、裂解机理和废塑料裂解制取液体燃料工厂的设计实例。本书力求反映该领域中的部分前沿课题和研究发展趋势,力求具有一定的创新性,在理论和应用上具有一定的参考价值。

本书是作者与合作者共同劳动的结晶,李法鸿、陈志勇、鄢刚、李文卫、吴未红、钟华等参加了部分工作,他们对本书的出版做出了重要贡献。还有很多同志给予了热情的帮助,特别是刘克利教授、王柯敏教授、马荣骏教授、陈晓青教授等对项目选题、立项、研究和成果出版提出了宝贵的意见。作者在此致以衷心的感谢。

由于作者水平所限,书中错误难免,敬请有关专家及广大读者批评指正。

作 者
2003年6月

目 录

前言

第1章 废塑料的产生及其危害	1
1.1 塑料工业的发展	1
1.2 废塑料的来源	1
1.3 废塑料的危害	2
1.4 废塑料的处理处置方法简介	3
1.4.1 填埋处理	3
1.4.2 焚烧处理	4
1.4.3 再生利用和再资源化	4
1.4.4 用可降解塑料代替现有塑料	6
参考文献	7
第2章 废塑料裂解方法	9
2.1 概述	9
2.2 废塑料裂解方法	10
2.2.1 热裂解法	10
2.2.2 催化热裂解法	11
2.2.3 热裂解-催化改质法	11
2.2.4 超临界水废塑料裂解法	12
2.2.5 与煤共液化裂解法	15
2.2.6 与煤焦油共液化裂解法	17
2.2.7 废塑料气化裂解技术	18
2.2.8 其他废塑料裂解方法	18
参考文献	20
第3章 废塑料的热裂解和催化裂解特性	22
3.1 废塑料的热裂解特性	22
3.1.1 聚烯烃的热裂解	22
3.1.2 聚烯烃塑料热裂解的影响因素	26
3.1.3 聚氯乙烯的热裂解特性	35
3.2 废塑料的催化裂解特性	37
3.2.1 塑料的催化裂解	38

3.2.2 废塑料催化裂解的影响因素	47
参考文献	57
第4章 废塑料裂解催化剂	61
4.1 概述	61
4.2 裂解催化剂的研究进展	61
4.2.1 废塑料裂解催化剂的研究进展	61
4.2.2 重油裂解催化剂的研究进展	69
4.3 催化剂性能的影响因素	72
4.3.1 催化剂酸位对重油裂解性能的影响	73
4.3.2 催化剂孔径对重油裂解性能的影响	75
4.3.3 催化剂晶粒的大小对重油裂解性能的影响	76
4.3.4 其他影响因素	76
参考文献	76
第5章 废塑料裂解工艺及设备	79
5.1 典型的废塑料裂解工艺	79
5.1.1 德国的 Veba 法	80
5.1.2 英国的 BP 法	80
5.1.3 日本的富士回收法	81
5.1.4 BASF 法	82
5.1.5 USS 法	82
5.1.6 Kurata 法	83
5.1.7 汉堡大学法	84
5.1.8 联碳公司法	85
5.1.9 三井造船公司法	86
5.1.10 三菱重工法	86
5.1.11 其他废塑料裂解制取燃料油的工业方法	87
5.2 废塑料裂解反应器的研究进展	93
5.2.1 槽式反应器	94
5.2.2 管式反应器	95
5.2.3 流化床反应器	98
5.2.4 其他反应器	103
5.3 废塑料裂解生产中的问题及解决办法	108
5.3.1 废塑料收集体系及运输距离	108
5.3.2 混合废塑料的分选问题	108
5.3.3 聚氯乙烯中 HCl 的脱除与裂解利用	112

5.3.4 传热与结焦·····	115
5.3.5 污染及其控制·····	116
5.3.6 生产安全·····	117
5.3.7 产物的综合利用·····	117
5.3.8 油品的质量与产率·····	117
5.3.9 建厂规模与经济效益分析·····	118
参考文献·····	119
第6章 废塑料的裂解机理 ·····	122
6.1 废塑料裂解反应机理·····	122
6.1.1 废塑料的热裂解反应机理·····	122
6.1.2 废塑料的催化裂解反应机理·····	125
6.2 废塑料的裂解反应动力学·····	134
参考文献·····	142
第7章 废塑料裂解制取液体燃料工厂的设计实例 ·····	146
7.1 设计背景·····	146
7.2 设计规模·····	146
7.2.1 处理规模·····	146
7.2.2 处理废塑料的成分·····	146
7.2.3 废塑料原料状态·····	147
7.2.4 建厂地址·····	147
7.3 工艺流程·····	147
7.3.1 工艺选用·····	147
7.3.2 工艺流程·····	147
7.3.3 主要工艺设备·····	147
7.4 主要设备及构筑物设计与选型·····	148
7.4.1 螺杆挤出机·····	148
7.4.2 移动床设计·····	150
7.4.3 砂子再生炉·····	152
7.4.4 一级旋风除尘器·····	154
7.4.5 二级旋风除尘器·····	156
7.4.6 电除尘器·····	158
7.4.7 催化剂固定床反应器·····	165
7.4.8 中间冷凝器设计·····	169
7.4.9 中间储罐设计·····	169
7.4.10 汽油精馏塔·····	170

7.4.11 柴油精馏塔	183
7.4.12 精制与调和系统	188
7.4.13 各类储罐设备的设计	188
7.4.14 蒸汽发生器	191
7.4.15 袋式除尘器	193
7.4.16 烟囱	194
7.4.17 水封装置	197
7.4.18 液化气制备	198
7.4.19 原料仓库及配套设备	199
7.4.20 设备保温	200
7.5 生产区布局	202
7.5.1 生产厂房布置	202
7.5.2 露天设备布置	204
7.5.3 生产区布局	205
7.6 主要流体输送管路及其他输送装置	205
7.6.1 气力输送管路	205
7.6.2 油气管道	206
7.6.3 油品输送管路	211
7.6.4 烟气输送管路	216
7.6.5 燃烧重油输送管路	219
7.6.6 砂子再生炉供油供气管路	220
7.6.7 蒸汽输送管路	222
7.6.8 循环水系统	223
参考文献	225
附图	226

第 1 章 废塑料的产生及其危害

1.1 塑料工业的发展

20 世纪以来,在人类生活的深刻变化中,材料革命发挥了极其重要的作用。特别是最近 50 年,高分子合成技术的进步极大地推动了合成树脂工业的发展,以合成树脂为原料生产的各种塑料异军突起。由于具有广泛的用途及良好的使用性能,塑料在农业、包装、轻工、纺织、建筑、汽车、电子电气乃至航天航空、国防军工等各个领域,得到了越来越广泛的应用,与钢铁、木材、水泥构成现代工业的四大基础材料,推动着工农业的持续发展与当代高科技的兴起。从 1980 ~ 1990 年,全世界塑料产量增加了 67.2%,而钢产量却下降了 1.5%。如果以体积计算,自 1991 年起,世界塑料产量就已超过了粗钢的产量,而且塑钢比还在逐年增长。1992 年,世界合成树脂产量已突破 1 亿 t。1999 年世界合成树脂产量已达到 1.567 亿 t。1997 年我国塑料消费量达到 1630 万 t,2000 年我国的塑料制品产量已超过 1000 万 t,每年还要进口塑料原料和半成品。进入 21 世纪,随着信息技术等高新技术的不断渗透,合成树脂产量将进一步增加,性能进一步改善,应用更加广泛,对国民经济和社会发展以及人民生活水平的提高将产生越来越重要的影响。根据规划,到 2010 年我国塑料的需求量将超过 4000 万 t^[1]。

1.2 废塑料的来源

作为化工产品,合成树脂在生产过程中可能产生的环境影响已随着催化剂效率的提高、工艺的改进、控制技术的进步和装置的大型化得到了比较圆满的解决。但始料不及的是合成树脂的宝贵特性虽然满足了各种塑料制品的需要,但是在使用之后却给环境带来了意想不到的负面影响。塑料制品的日益广泛应用给人民生活带来极大方便的同时,也带来了大量的白色污染。由于塑料的易老化和易破损的特点,塑料的使用周期非常短,大量的塑料制品特别是包装物在 6 ~ 12 个月后被废弃,40% 的塑料在 1 ~ 2 年后转化为废塑料。

在过去几十年中,废塑料一直被作为城市固体废弃物(MSW)的一部分。据调查^[2,3],在工业发达国家的 MSW 中废塑料占 4% ~ 10% (质量分数)或 10% ~ 20% (体积分),主要来源于包装废物、汽车垃圾和加工废料,废塑料中各品种所占百分比分别为:低密度聚乙烯(LDPE)27%;高密度聚乙烯(HDPE)21%;聚丙烯(PP)18%;聚苯乙烯(PS)16%;聚氯乙烯(PVC)7%。近年来,我国城市生活垃圾

中废塑料的含量为 0.4% ~ 1.5%^[4]。

塑料制品的种类繁多、用途广泛，主要流通使用的渠道为工业领域、农业领域、商业部门、家庭日用等几个方面，其废料也来源于这几个方面。

工业领域的废物主要是塑料材料合成过程中产生的废料和在塑料制品加工制造过程中产生的边角余料和废品。

在农业领域中塑料制品的应用主要在四个方面：①农用地膜和棚膜；②纺织袋，如化肥、种子、粮食的包装纺织袋等；③农用水利管件，包括硬质和软质排水、输水管道；④塑料绳索和网具。上述塑料制品多为聚乙烯树脂(如地膜和水管、绳索与网具)，其次为聚丙烯树脂(如纺织袋)，还有聚苯乙烯树脂(如排水软管、棚膜)等。我国是一个农业大国，农用塑料占塑料制品的比重较大，现阶段年均塑料制品中仅农用膜即占 15% 左右，这个比例还在逐年上升。

商业部门的塑料制品废弃物来自于两个方面：①经销部门，这类部门使用的塑料制品大都为一次性包装材料，如包装袋、打捆绳、防震泡沫塑料、包装箱、隔层板等。此类塑料制品种类较多，但基本无污染，回收后可做再生处理。②消费部门，这类废弃的塑料制品，如食品盒、饮料瓶、包装袋、盘、碟、容器等塑料杂品，这类制品一般均使用过，有污染物，它们除分类回收外，还需进一步处理。

日常生活中所用塑料制品占整个塑料制品的比重较大，而且日常生活所用塑料的比重越来越大。这些塑料制品可分成三种：第一种是包装材料，如包装袋、包装盒、家用电器的 PS 泡沫塑料减震材料、包装绳等；第二种是一次性塑料制品，如饮料瓶、牛奶袋、罐、杯、盆、容器等；第三种为非一次用品，如各类器皿、塑料鞋、灯具、文具、炊具、厕具、化妆用具等杂品。日常用塑料制品所用树脂品种多，除四大通用树脂外，还有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、尼龙(nylon)等树脂。

此外，还有交通、家用电器、环境材料等方面使用塑料制品之后形成的废品。

1.3 废塑料的危害

废塑料使用后弃置于环境中主要产生两类危害：一类为对景观环境的污染；另一类为对生态系统的危害。

废塑料对景观环境的污染是指废弃塑料对景观的破坏，主要表现在使用过的塑料制品弃置在城市中、旅游区、水体、公路、铁路旁，给人们的视觉带来不良刺激，影响景观的整体美感。其中废弃的浅色塑料膜、塑料袋、塑料包装物等被称为“白色污染”。

废塑料对生态系统的危害主要是对动物、水体和土地系统的危害。

早在 20 世纪 60 年代中期，人们就发现聚氯乙烯塑料中残存的氯乙烯单体能

引起使前指骨溶化的所谓“肢端骨溶解症”的怪病。从事聚氯乙烯树脂制造的工人通常会出现手指麻木、刺痛等所谓的百蜡症(雷诺氏综合征)。当人们接触氯乙烯单体后就会发生手指、手腕、颜面浮肿、皮肤变厚变僵且失去弹性和不能用力握物的皮肤硬化症,同时还会出现脾大、胃及食道静脉曲张、肝损伤、门静脉压亢进等症。20世纪70年代后又有一些聚氯乙烯生产厂中,发现有人患有一种极少见的肝癌——肝脏血管肉瘤。此后业主虽然尽量控制聚氯乙烯树脂中单体含量,但并未彻底解决问题,故1975年美国首先提出禁止使用聚氯乙烯塑料包装食品和饮料。

由于塑料制品在动物体内无法被消化和分解,误食后即能导致胃部不适、行动异常、生育繁殖能力下降,甚至死亡。如我国动物园就发生过动物误食游人丢弃的塑料食品袋致死的不幸事件。

研究表明^[5~7],废塑料已对海洋生态产生了很大的影响,一些大型海洋动物由于误食废塑料而死亡。1970~1987年间,人们调查了太平洋海域的543头百额鹱等大型海鸟,由于它们分不清塑料与海草,竟在其中458头的胃中找到了塑料类制品,连海龟的胃中也有塑料类制品。

废弃塑料对海洋的污染已成为国际性问题。海洋漂浮物中泡沫聚苯乙烯占22%,其他塑料占23%。这些废塑料不仅会缠住船只的螺旋桨,还会损坏船和机器,引起停驶和事故,给船运造成巨大损失。而每清除1t海上垃圾要用清除陆地垃圾10倍的费用^[8,9]。

农田里的废农膜、塑料袋等同样会引起牲口误食而导致厌食死亡。此外,当它们长期残留于农田后,就会影响土壤透气性,阻碍水分流动和作物根系发育,还会缠绕农机,影响田间作业,长此下去会影响深层土壤,使土壤环境恶化^[10]。

热固性塑料同样会严重污染环境。例如由玻璃纤维增强塑料(FRP)制成的小型船身,当它们一旦报废就很难处理。在世界各地每年都有大量的这类废船被丢弃在海岸、河边和湖旁,对环境造成严重污染,这已成为一大公害。

1.4 废塑料的处理处置方法简介

1.4.1 填埋处理

废塑料通常混入城市生活垃圾中填埋。填埋无需预处理,其成本较低,填埋技术相对来说比较简单,因此,填埋是目前处理废塑料最常用的方法^[11]。但在填埋时,塑料留在土壤内长期不分解,使土壤处于不稳定状态,并有可能使塑料中的有害物如增塑剂和添加剂溶出,造成二次污染,而且随着固体废物排出量的增加,可供填埋的土地不断减少,废塑料的填埋还浪费了可以回收的资源。由此可以看出,填埋是处理废塑料的最下策的办法^[12,13]。

1.4.2 焚烧处理

废塑料焚烧也是一种常用的处理办法,通过控制燃烧温度,可以充分利用废塑料燃烧产生的热量。将废旧塑料进行焚烧,使其转化为热能的处理方法,有以下一些优点:①废旧塑料不需要进行预处理,也不需要与城市垃圾分离,特别是用于难以分解的混杂在一起的废塑料;②废旧塑料的燃烧热值与同类的燃料油相当;③焚烧后可使废旧塑料的质量减少 80%,体积减少 90% 以上,燃烧后的残渣密度较大,填埋处理方便。

在日本,利用焚烧回收热能的废旧塑料约占回收废塑料总量的 38%,日本有焚烧炉近 2000 座,德国废塑料焚烧厂 40 多家,他们将回收的热能用于火力发电,发电量占火力发电总量的 6% 左右^[14]。

废塑料燃烧回收热能的方式主要有三种^[15,16]:①使用专用焚烧炉焚烧废旧塑料回收利用热能,所用的焚烧炉有流动床式焚烧炉、浮游式焚烧炉、转炉式焚烧炉等;②将废塑料作为补充燃料与产生蒸气的其他燃料一起掺混燃烧,这是一项可行而且比较先进的能量回收技术,如热电厂即可使用废塑料作为补充燃料;③通过氢化作用或无氧分解,使废塑料转化为可燃气态,或其他形式的可燃物,再通过它们的燃烧回收热能。

但是研究表明^[17~20],废塑料燃烧会产生大量有害气体,污染环境。废塑料燃烧的主要产物是二氧化碳和水,但随着塑料品种和燃烧条件的变化,也会产生多环芳香烃化合物、酸性化合物、一氧化碳和重金属化合物等有害化合物,这些物质若直接进入大气会污染环境,并对人体健康造成危害。因此可以说,将废塑料焚烧并不是处理废塑料的最好方法。

1.4.3 再生利用和再资源化

再生利用分为简单再生利用和改性再生利用两种。简单再生利用是指将回收的废旧塑料经过分类、清洗、破碎、造粒后直接加工成型;简单再生利用所得制品性能欠佳,一般只能制成档次较低的产品。从 20 世纪 70 年代开始,废塑料的机械回收技术在我国江西、浙江一带乡镇兴起,将塑料粉碎再添加一些新料,熔融、进料、压模,制成塑料容器、厨房用品、拖鞋等制品。但这些产品的质量得不到保证,掺混过废塑料的塑料制品在强度、弹性、韧性、耐用性等任一方面都无法与用纯粹新料做出来的产品相比,而且这种技术会带来严重的二次污染。

改性再生利用是指将再生料通过物理改性(如增韧、增强、并用、复合、填充等)或化学方法改性(如交联、接枝、氯化等)后,再加工成型。这种废塑料改性工艺较复杂,需要特定的机械设备,经过改性的再生塑料制品的性能尤其是机械性能得到改善或提高,可用于制作档次较高的塑料制品。例如,汽巴-嘉基公司生产出一种含抗氧化剂、共稳定剂和其他活性、非活性添加剂的混合助剂,可使回收

材料性能基本恢复到原有水平；荷兰的研究者开发了一种新型化学增容剂，能将包含不同聚合物的回收塑料键合在一起；美国采用固体剪切粉碎工艺（solid state shear pulverization, 3SP）进行机械加工，无需加热和熔融便可将树脂进行分子水平剪切，形成互容的共混物。共混物大部分由 HDPE 和 LLDPE 组成，极限拉伸强度和挠曲模量可与 HDPE 和 LLDPE 纯料相媲美^[21]。使用改性再生得到的塑料制品的质量问题与生产过程中的二次污染问题依然存在。

再资源化技术又称为再生回收技术，可分为能源回收技术和物质回收技术。

能源回收利用又称为热能回收利用。由于塑料具有很高的燃烧热值，聚乙烯为 46.63GJ/kg，聚丙烯为 43.95GJ/kg，聚氯乙烯为 18.08GJ/kg，ABS 为 35.26GJ/kg，其热能的回收具有极大潜力，热能回收利用技术在国内外日益受到重视。目前，美国有焚烧炉 500 多座。废塑料热能回收不需要繁杂的预处理，也不需与生活垃圾分离，焚烧后废塑料的质量和体积可分别减少 80% 和 90% 以上，焚烧后的渣滓密度较大，再掩埋处理也很方便。因此，这种集环保、发电于一体的工业技术，正在使废塑料成为一种资源，在国际上已成为新的投资热点。日本通产省^[22]于 1993 年公布了“21 世纪废塑料处理规划及实施方案”，1995 年，日本通过焚烧回收热能的废塑料约占总回收量的 28%，1997 年提高到 30%，远高于再生量所占 11% 的比例。但是，要回收燃烧热，需要专门的焚烧炉，一次性投资较大，有些废塑料燃烧还会产生 HCl 等二次污染气体。

另外，国外还将废塑料用于高炉喷吹代替煤、油和焦炭，收到了较好的效果。德国不来梅钢铁公司^[23,24]经过 1a 的实验后，于 1995 年 2 月经政府批准正式建设向高炉喷吹 7×10^4 t/a 废塑料粒的装置，每年可代替重油 7×10^4 t，约 2a 即可收回投资，此项技术已开始向曼内斯曼和蒂森等大钢铁公司推广。日本 NKK 公司^[25,26]也于 1995 年进行了高炉喷吹废塑料粒代煤粉中试，获得成功，日本钢铁联盟已将此纳入 2010 年节能规划。日本德山水泥厂^[27]在高炉喷吹废轮胎的基础上已于 1996 年进行了回转窑喷吹废塑料试验，将废塑料粉碎为 < 25mm 的小粒，由粉煤燃烧器的上方开孔喷入，为防止氯对熟料的影响，暂不考虑 PVC 类。

此外，还可用废旧塑料制造燃料，日本已研制成功以塑料为主并混配各种可燃垃圾（含废纸、木屑、果壳和下水污泥），发热量为 20 920kJ/kg（5000kcal/kg）^①，粒度均匀的垃圾固形燃料 RDF。这种燃料既可以使氯得到稀释以便于提高发热效率，同时也便于储存，运输和供其他锅炉、工业窑炉燃用代煤。在日本通产省支持下，由伊藤商事和川崎制铁合资的资源再生公司已批量生产垃圾固形燃料，电源开发公司正进行垃圾固形燃料在流化床锅炉燃料和发电的工艺试验，发电效率的目标为 35%。

如上所述，焚烧回收是废塑料再资源化的一个重要手段，回收的热能用来发

① cal 为非法定单位，1cal = 4.1868J，下同。

电或取暖,但在我国,城市垃圾焚烧技术刚刚开始发展、规模较小,回收的热能不足以用来发电,大中城市也不具备集中供暖条件。因此,回收的热能没有合适的利用途径,而且处理焚烧炉中的残留物也会增加成本。同时,焚烧过程中会产生一些有毒有害气体与物质,对人体和环境造成危害,因此在我国现阶段,仍不宜推广。

物质回收技术,即将废塑料热裂解或催化裂解,回收燃料油和化工原料。废旧塑料制品中的高分子链在热能作用下发生断裂,得到低相对分子质量的化合物。塑料的热裂解分为三类:单体型裂解,随机型裂解和中间型裂解。聚烯烃类塑料的热裂解为典型的随机型裂解。裂解后,它生成链长、结构无一定规律的低分子化合物;在适当的温度、压力和催化剂条件下,产生的低分子化合物的链长和结构可被限制在一定范围内。利用这一性质,可以生产出高质量的汽油和柴油^[28~32]。废旧塑料裂解技术的主要优点是:①裂解产品的使用价值高;②废旧塑料的反复处理次数理论上不受限制,即废旧塑料裂解成单体,然后聚合成高聚物,其制品废弃后可再进行裂解,如此反复。但是,因为受到力学性能逐次下降的制约,一般再生利用的反复次数会受到限制;③用裂解技术可以处理混杂回收品(如聚丙烯和聚乙烯制品的混杂回收物),但需按含氯制品和非含氯制品分类。裂解技术的主要缺点是投资较高,技术操作要求严格。

除了热裂解外,化学分解也用于处理废塑料,这项技术适用于单一品种并经严格预处理的废塑料。尽管多种塑料都可用化学法分解,但目前主要用于处理聚氨酯、热塑性聚酯和聚酰胺等极性类废塑料。例如利用聚氨酯泡沫塑料水解法制聚酯和二胺,聚氨酯软、硬制品醇解法制多元醇,废旧 PET 解聚制粗对苯二甲酸和乙二醇等。

物质回收技术中,除了废塑料裂解制取液体燃料外,还有将废塑料热裂解回收单体,将废料气化、加碳液化等很多方法^[33~35]。

1.4.4 用可降解塑料代替现有塑料

可降解塑料是指在一定使用周期内具有与普通塑料同样使用功能,而在完成使用功效后其化学结构可发生重大变化且能迅速降解与环境同化的一类聚合物材料。可降解塑料分为光降解塑料和生物降解塑料,从长远来说,完全性可降解塑料是从根本上彻底消除“白色污染”的最好手段,但在目前还面临许多尚未解决的问题^[36]。

就目前的技术,不管是光降解还是生物降解都只能是部分降解,但由于降解后其物理化学性能的改变使体积迅速缩小,大大方便了后续处理过程。

但是在目前可降解塑料还是无法广泛推广,主要原因在于它的性能和成本。传统塑料生产,总希望强度越高越好、寿命越长越好。在可降解塑料中,由于添加了可降解成分,势必使塑料本身的某些性能受到影响。如何在保证塑料原有优

良性能的同时又在必要的时候让它降解,这本身就是一对矛盾;要做到两者的统一,有很多技术上的难题没有彻底解决。另外可降解塑料的生产成本目前明显高于传统塑料,这是用户难以接受的另一重要原因^[37]。

参 考 文 献

- [1] 丁言行. 我国塑料工业现状和发展. 当代石油化工, 2002, 10(1): 15~18
- [2] Audet C, Langlet B. Plastic Waste Management: Disposal, Recycling, and Reuse (Mustafa N ed.). New York: Marcel Dekker, 1993, 141
- [3] Carroll W F, Goodman D. Plastics Recycling: Products and Processes (Ehrig R. J ed.). Munich: Hanser Publisher, 1992, 136
- [4] 高吉喜. 我国城市固体废弃物现状及其处理处置规划探讨. 环境污染与防治, 1994, 16(4): 30~33
- [5] Moser M L, Lee D O. A fourteen-year survey of plastics ingestion by western North Atlantic seabirds. Colonial Waterbirds, 1992, 15(1): 83~94
- [6] Robards M D. Increasing frequency of plastic particles ingested by seabirds in the Subbartic North pacific. Mar Pullut Bull, 1995, 30(1): 151~157
- [7] Amould J P, Croxall J P. Trends in entanglement of Antarctic Fur Seal (*Arctocephalus gazella*) in man-made debris at South Georgia. Mar Pullut Bull, 1995, 30(4): 707~712
- [8] 蔡中丽, 李细峰. 海洋塑料污染问题研究概况. 环境污染治理技术与设备, 1997, 5(4): 41~48
- [9] Nash A D. Impacts of marine debris on subsistence fisherman: a exploratory study. Mar Pullut Bull, 1992, 24(3): 586~592
- [10] 安琼. 塑料对农业生态系统的污染及防治. 农业生态环境, 1996, 12(2): 44~47
- [11] 周炳炎. 废塑料的处理处置技术. 环境保护, 2000, (3): 20~22
- [12] 王勇毅, 陈安之. 白色污染防治技术综合评价. 铁道劳动安全卫生与环保, 1997, 24(2): 91~95
- [13] 崔辉. 塑料废弃物的回收与再生. 再生资源研究, 2002, 6: 23~26
- [14] 包永忠, 朱慧芳. 废塑料的回收利用. 化工环保, 2000, 20(3): 11~14
- [15] Wheeler P A, Patel N M. Fluidized bed combustion of municipal solid waste Proc. 13th int Conf Fluidized Bed Combustion. 1995(1): 697~707
- [16] 金余其, 周江奇, 严建华等. 废塑料流化床焚烧及排放特性的试验研究. 动力工程, 2002, 24(2): 1724~1728
- [17] Wagner J P, El-Ayyoubi M A, Konzen R B. Heavy-metals emission from controlled combustion of polyvinyl chloride plastics. Polym-plast Technol Eng, 1991, 30(8): 827~851
- [18] Karasak F W, Viau A G, Guiochon G et al. Gas chromatographic mass-spectrometric study on the formation of polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorobenzenes from polyvinyl chloride in a municipal incinerator. J Chromatogr, 1983, 270: 227~234
- [19] Collegman R T, Carroll W F, Figbbean L. Vinyl industry response to environmental concern about PVC in municipal solid waste. Energy Progress, 1988, 8(3): 148~153
- [20] William F, Carroll W F. PVC and incineration. J Vinyl Technol, 1988, 10(2): 90~94
- [21] Mikell Knights. Recyclers find new ways to get more out of waste. Plastics Technology, 1999, 45(2): 32~37
- [22] 育辰. 日本废塑料处理技术的开发现状及课题. 化工新材料, 1999, 27(4): 35~36
- [23] Joachim Janz. Injection plastic scrap into the blast furnace. Steel Times, 1995, 223(6): 216
- [24] Lindenberg H. Rohstoffliches recycling von kunststoffen als reduktions mittli in hochofen. Stahl and Eissen, 1996,

- [25] Asanuma Minoru, Ariyama Tatsuro, Sato Michitaka et al. Development of waste plastics injection process in blast furnace. ISIJ International, 2000, 40(3): 244 ~ 251
- [26] Ogaki Yoji. Waste plastic injection into blast furnace. Journal of the Japan Institute of Energy, 2002, 81(2): 74 ~ 80
- [27] 郭廷杰. 国际上以废塑料代替大宗燃料动态. 中国物资再生, 1997, (3): 22 ~ 24
- [28] Akira M. Chemical Recycling Polymer, 1997, 46(6): 406 ~ 410
- [29] 森本尚夫. 复合材料废弃物的再资源化技术. 高分子加工, 1997, 46(2): 88 ~ 93; 46(4): 184 ~ 187
- [30] Scott D S, Czernik S R. Fast pyrolysis of plastic wastes. Energy and Fuels, 1990, 4(4): 407 ~ 411
- [31] 周继承. 废旧聚苯乙烯泡沫塑料的回收利用. 化学世界, 1995, (2): 63 ~ 67
- [32] Scott D S, Majerski P, Piskorz J. Production of liquid fuels from waste plastics. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1999, 77(5): 1021 ~ 1027
- [33] Ciocco M V, Cugini A V, Wildman D J et al. Rheology of coal/waste coprocessing mixtures. Powder Technology, 1997, 94(3): 207 ~ 210
- [34] Collin G, Bujnowska B, Polaczek J. Co-coking of coal with pitches and waste plastics. Fuel Processing Technology, 1997, 50(2 ~ 3): 179 ~ 184
- [35] Feng Z, Zhao J, Rockwell J et al. Direct liquefaction of waste plastics and coliquefaction of coal-plastic mixtures. Fuel Processing Technology, 1996, 49(1 ~ 3): 17 ~ 30
- [36] 张元琴, 黄勇. 国内外降解塑料的研究进展. 化学世界, 1999, (1): 3 ~ 8
- [37] 熊汉国, 曾庆想. 国内降解塑料的生产现状及发展中应注意的问题. 化工环保, 2000, 20(3): 15 ~ 17

第2章 废塑料裂解方法

2.1 概 述

废塑料裂解是将已清除杂质的废塑料置于无氧或低氧的密封容器中加热,使其裂解为低分子化合物。塑料裂解技术的基本原理是,将废塑料制品中原高聚物进行较彻底的大分子裂解,使其回到低相对分子质量状态或单体态,其他组分则是基本有机原料。热裂解可分为解聚反应型、随机裂解型和中间型。解聚反应型塑料受热裂解时聚合物解离,裂解成单体,主要切断了单体分子之间的结合键。这类塑料有聚 α -甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、四氟乙烯塑料等,它们几乎100%地裂解成单体。随机裂解型塑料受热裂解时断裂是随机的,产生一定数目的碳原子和氢原子结合的低分子化合物。这类塑料有聚乙烯、聚氯乙烯等。如聚烯烃在无催化剂的情况下,先断裂为碳氢自由基,再生成一定数目的碳氢化合物,其中含大量的蜡状产物。大多数塑料的裂解两者兼而有之,但在合适的温度、压力和催化剂的条件下,能使其中某些特定数目链长的产物大大增加,从而获得有一定经济价值的产物,如汽油、柴油等。

裂解所要求的温度取决于废塑料种类及回收的目的产物,温度超过 600°C ,热裂解的主要产物是混合燃料气,如 H_2 、 CH_4 、轻烃;温度 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时,主要裂解产物为混合轻烃、石脑油、重油、煤油、混合燃料油等液态产物及蜡。PE、PP的热裂解产物主要是燃料气和燃料油;PS热裂解产物主要是苯乙烯单体及轻烃化合物;PVC不宜采用热裂解处理,因PVC加热会产生大量的HCl气体。如果选用适当的催化剂,可在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 进行催化裂解,且可提高液体产物的收率。

由上述可知,废塑料裂解技术因最终产品的不同可以分为两种:一种是为了得到化工原料(苯乙烯、乙烯、丙烯等);另一种是为了得到燃料(汽油、煤油、柴油等)。虽然都是将塑料转化为低分子物质,但两者的工艺路线不同。但是对聚烯烃类塑料而言,裂解制备燃料油是目前使用最广泛的处理方式。

所谓裂解法,是使大分子聚合物裂解为低分子的混合烃的过程。裂解反应主要表现在C—C键断裂,同时伴有C—H键断裂。热效应为强吸热过程,即外界必须提供大于C—C键键能的能量,反应才能顺利进行。因此,早期的废塑料裂解方法均为简单的热裂解方法,通过加热,使废塑料热裂解。但是,这种方法有着明显的缺陷,即耗能高、效率低、产率不高、选择性不强。因此人们迅速开发出了催化热裂解方法,在热裂解阶段加入催化剂,一来可以降低废塑料裂解所需的活化能,降低能耗,提高效率,而且还可以提高产物的选择性,因此这种方法相对