

废旧热固性酚醛层压塑料回收过程的生命周期评价*

潘绍波 宋守许 吴仲伟 田光涛
(合肥工业大学绿色设计与制造研究所,合肥 230009)

摘要:基于生命周期评价方法(Life Cycle Assessment, LCA),研究了使用机械物理法和热解法回收废旧酚醛层压塑料过程中的物料消耗、能源消耗以及对环境的排放,评价了两种方法在回收过程中对环境的影响。通过现场测量和资料调研的方式获得了所有回收过程中能量物质的输入/输出和环境外排数据。结果表明:对于回收1 kg废旧酚醛层压板过程,从资源消耗来看,机械物理法的资源耗竭系数为 $0.144 \times 10^{-6} \text{ a}$,热解法为 $0.102 \times 10^{-6} \text{ a}$;从总环境负荷来看,机械物理法的环境负荷是 $0.1639 \times 10^{-3} \text{ a}^{-1}$,热解法的环境负荷是 $0.3387 \times 10^{-3} \text{ a}^{-1}$,热解法是机械物理法的2.53倍;从环境影响类型来看,机械物理法主要环境影响为烟尘与灰尘和酸化,分别占总环境负荷的50.40%和25.50%;热解法主要环境影响全球变暖、酸化和烟尘与灰尘,分别占36.93%、23.53%和17.89%。因此,从平衡生命周期能源消耗、环境排放和经济型角度出发,机械物理法比热解法回收热固性酚醛层压塑料具有更好的实用价值,更适宜大力推广。

关键词:生命周期评价;酚醛层压塑料;机械物理法;热解法

LIFE CYCLE ASSESSMENT OF RECYCLING PROCESS OF WASTE THERMOSETTING PHENOLIC LAMINATED PLASTIC

Pan Shaobo Song Shouxu Wu Zhongwei Tian Guangtao

(Institution of Green Design and Manufacturing, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Life cycle assessment(LCA) is used to analyse the environmental impact of mechanical and physical method, as well as the thermal method to cycle the phenolic laminate. The result shows that for recycling 1 kg phenolic plastic in the perspective of resource consumption, the total resource consumption of mechanical method is $0.144 \times 10^{-6} \text{ a}$, while that of the thermal method is $0.102 \times 10^{-6} \text{ a}$; in the perspective of whole environmental load, the environmental load of the waste phenolic laminated cardboard recycled by mechanical and physical method is $0.1639 \times 10^{-3} \text{ a}^{-1}$, while that of the thermal method is $0.3387 \times 10^{-3} \text{ a}^{-1}$, the thermal method is 2.53 times of the mechanical and physical method; on the perspective of environmental impact type, the main environmental effects of mechanical and physical method are global warming, acidification, respectively taking 50.40% and 25.50% of the whole load; the main environmental effects of thermal method are global warming, acidification and smoke and dust, respectively taking 36.93%, 23.53% and 17.89% of the whole load. Therefore, taking account of the energy, environmental and economic aspects, mechanical and physical method has better practical value than thermal method, which should be promoted widely.

Keywords: LCA; phenolic laminated plastic; mechanical and physical method; thermal method

0 引言

热固性塑料由于其优良的物理化学特性,广泛应用于隔热、耐磨、绝热、耐高压等应用场合中,相对于热塑性塑料,其地位是无法取代的。随着塑料的广泛使用,废旧塑料大量产生,热塑性塑料的有效循环利用技术日益成熟且已经实现产业化^[1],然而废旧热固性塑料再利用由于大分子的网状交联结构存在很大难度。目前,回收热固性塑料的方法主要有机械回收法、化学

回收法、填埋法以及热能回收法。其中,普遍使用的使用方法是填埋法,但填埋法无法做到废旧塑料回收。本文提出机械物理法来回收热固性塑料,机械物理法是利用各种形式机械力的综合作用,使热固性塑料的物理化学性质发生变化,破坏热固性塑料的大分子交联结构,使热固性塑料恢复一定塑性,重新具备加工成型的能力,从而实现热固性塑料回收和循环利用^[2]。

生命周期评价(Life Cycle Assessment, LCA)是一种用于评估产品在其整个生命周期中,即从原材料的获取、产品的生产直至产品使用后的处置,对环境影响

* 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAF11B06);合肥工业大学机械与汽车工程学院青年教师科研基金(2012HGJ0672)。

的技术和方法。当前,生命周期评价日益成为企业对产品环境质量进行管理,对产品环境协调性进行设计的重要工具。因此,有必要采用生命周期评价方法研究废热固性酚醛层压塑料回收过程的环境影响。

热固性酚醛层压塑料以纸、布、织物等为增强物,以酚醛树脂为树脂基体和粘合剂制造而成。加热固化后,无法再次塑性成型,具有耐高温、强度高、绝缘等优良特性,广泛用于电器产品中。酚醛层压纸板是热固性酚醛层压塑料中最常见的一种,也是目前世界上用途最广、使用量最大的工业层压板。本文结合实际案例,对机械物理法回收废旧酚醛层压纸板过程的环境影响进行分析,并通过与热解法回收废旧酚醛塑料过程的环境影响进行对比,评价机械物理法回收过程的环境影响,以期为实现热固性塑料的有效回收,减小环境负荷影响提供理论基础和依据。

1 目标和范围定义

本文主要采用 LCA 方法分析比较酚醛层压纸板的两种回收方法(机械物理法和热解法)在应用过程中的环境排放和影响,以比较两种技术的环境表现。一般而言,酚醛层压纸板的全生命周期包括原材料开采、加工、运输、制造、销售、使用、回收利用和最终处理等单元,但本文只考虑废旧酚醛层压纸板的回收工艺[3]。本评价选用的功能单元是回收 1 kg 的废旧酚醛层压纸板,研究范围将收集的原料进厂设定为生命周期起点,终点设定为目标产物(再生塑料和真空热解油)的生成,采用 LCA 的简化模型。该系统边界见图 1。

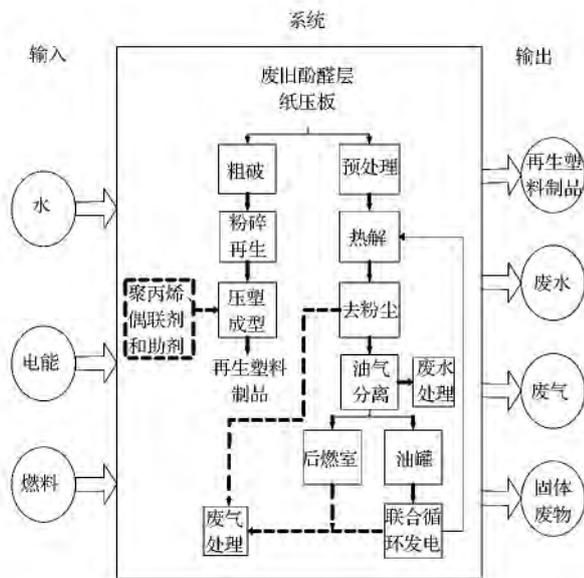


图1 废旧酚醛层压纸板回收过程 LCA 系统研究范围

2 清单分析

本研究以废旧酚醛层压纸板为研究对象,机械物

理法涉及的数据以项目人员现场收集的数据为主,热解法涉及的数据来自某石油机械公司采用流化床技术回收废旧塑料的调研数据。其他数据来源有:国家环境保护部门数据^[4]、我国相关的统计年鉴^[5]、文献[6-7]等公开出版物。

由于目前没有专门针对再生产品的清单数据,因此对再生产品的数据分配问题国际上通常采用式(1):

环境影响 = 过程影响 - 避免的(副产品)影响 (1)
式中:过程影响是指整个再生过程的环境影响;避免的(副产品)影响是指按正常工艺生产再生过程所产生的副产品的环境影响。本研究也采用此分配方式。

2.1 能源及原材料消耗分析比较

根据 ISO14040 的技术框架以及研究范围和目标,收集整理原材料和能源消耗数据,结果见表 1。

回收方法	电能消耗/(MJ·kg ⁻¹)	原料消耗/(MJ·kg ⁻¹)
机械物理法	0.37	0.2143 聚丙烯 0.0714 偶联剂
热解法	0.26	24.04 水

无论是机械物理法还是热解法,回收过程中消耗的能源主要是电能,在机械物理法塑性加工成型阶段会有少量的辅料和助剂,使用的聚丙烯为废旧聚丙烯,故其在原料获取阶段环境外排上可视为无环境外排,而偶联剂的使用量非常少并且由于部分数据无法获得,在此不作计算。由表 1 可以看出,机械物理法的电能消耗要大于热解法的电能消耗,这是由于热解法回收了热解油,将热解油用于联合循环发电,补偿了热解过程的电能消耗。

2.2 污染物排放清单分析

在废旧酚醛层压板回收过程的生命周期评价中,电能和燃料的生产过程都会发生污染物的排放,参照我国生产 1MJ 电力的输入和输出^[8](表 2)及废旧酚醛层压板两种回收过程的污染物排放,得出的环境排放清单见表 3。

由表 3 中可以看出:在工艺过程中,机械物理法在环境排放方面排放的只有废气和废料杂质,并且排放的废气中也只有少量的 CO₂、VOC。这是机械物理法工艺过程决定的,基于机械力化学理论,将废旧酚醛塑料在机械力的冲击、摩擦、剪切等多种作用力下进行超细粉碎,引起机械能量的积累,从而使受力物料的 C—C 键断裂和体状交联结构发生改变,再次获得塑性。在超细粉碎过程中,由于 C—C 键的断裂,生成大自由基和分子链被活化,一些位于分子链自由基上的活性

表2 生产1MJ电力的输入与输出

能源类型	一次性能源消耗/MJ					环境污染物外排/mg					
	原煤	天然气	原油	CO ₂	CO	NO _x	SO ₂	COD	石油类	灰	渣
电	0.327	1.6 × 10 ⁻⁴	2.1 × 10 ⁻³	3.17 × 10 ⁵	770	1449	2865	8.636	2.77	0.008	4.72 × 10 ⁻³

注:其他环境外排数据请参考文献[8]。

表3 回收1kg废旧酚醛层压纸板的污染物排放清单

污染物		电力生产		工艺过程		合计	
		机械物理法	热解法	机械物理法	热解法	机械物理法	热解法
		废气	CO ₂	7.51 × 10 ³	8.15 × 10 ³	220	3.6 × 10 ⁵
	CO	284.9	203.82	—	—	284.90	203.82
	NO _x	536.13	372.04	—	529.21	536.13	843.41
	SO ₂	1060.05	734.0	—	1429.4	1060.05	2110.4
	粉尘	981.24	681.56	—	137.02	981.24	818.58
	HC	—	—	—	137.02	—	171.18
	VOC	—	—	172.5	27.40	172.5	27.4
废水	COD	3.20	2.22	—	120.19	3.20	122.41
	Pb ²⁺	0.0095	0.0066	—	0.12	0.0095	0.1266
	SS	20.27	14.081	—	8.41	20.27	22.521
	石油类	1.025	0.721	—	1.2	1.025	1.912
	Hg ²⁺	0.0002	0.001	—	0.006	0.0002	0.0061
固体废物	灰	2960	2056.0	—	—	2960	2056
	渣	1746.4	1213.04	—	2 × 10 ⁴	1746.4	2.12 × 10 ⁴
	废料杂质	—	—	5160	—	5160	—

点上的C原子可能与粉碎腔内O₂反应生成CO₂,并且随着体状交联结构改变发生降解,会有甲醛等挥发性有机物产生。废料杂质的产生是在压塑成型阶段,但是这些废料可以收集再次用于压塑,故在固体废物计算中视为0。再看热解法回收过程,废气排放方面主要污染源是CO₂、SO₂、粉尘和NO_x,其排放量分别是36.84 × 10⁴ g、2110.4 g、818.58 g和843.41 g;在废水排放方面热解法主要来自热解过程;在固体废物方面,热解法主要是热解后的残渣,不易再利用。这里也反映出机械物理法的优点,即环境外排很少。

3 影响评价

3.1 资源耗竭分析

资源耗竭系数(RDI)反映了产品系统资源消耗占

整个自然资源的份额,同时也反映了资源的稀缺性。生命周期评价过程的总资源耗竭系数计算方法如下:

$$RDI = \sum WR(j) = \sum WF(j) \times \frac{RC(j)}{RR(j)_{90}} \quad (2)$$

式中:WR(j)为加权后的资源消耗;WF(j)为资源可供供应期的倒数;RC(j)为产品系统的资源消耗量;RR(j)₉₀为资源消耗基准。

废旧热固性酚醛塑料回收过程的资源耗竭主要通过一次性不可再生资源来表征,在此有原煤、天然气和原油的消耗,主要来自于电力生产阶段,其标准化及加权后数值见表4。机械物理法的总资源耗竭系数为0.144 × 10⁻⁶ a,热解法的总资源耗竭系数为0.102 × 10⁻⁶ a。

表4 两种方法资源消耗的比较

资源消耗	总能耗 MJ	燃料质量/g	资源消耗基准/kg	可供应期/a	加权后的资源消耗/(10 ⁻⁶ a)	合计/(10 ⁻⁶ a)
机械物理法	原煤	0.12	10.11	574	130	0.135
	天然气	5.92 × 10 ⁻⁵	3.42 × 10 ⁻⁶	382	43	3.42 × 10 ⁻⁶
	原油	7.77 × 10 ⁻⁴	0.314	592	60	0.009
热解法	原煤	0.085	7.16	574	130	0.096
	天然气	4.16 × 10 ⁻⁵	2.4 × 10 ⁻⁶	382	43	0.146 × 10 ⁻⁶
	原油	5.46 × 10 ⁻⁴	0.22	592	60	0.006

3.2 两种回收方法的环境影响负荷比较

影响评价阶段实质上是对清单分析阶段的数据进行定性或定量排序的过程。根据ISO关于LCA的影响评价阶段的概念框架建立模型框架,其基本思想是

通过评估每一项具体环境交换对已确定的环境影响类型的贡献强度来解释清单数据,主要包括4个技术步骤:计算环境影响潜值、数据标准化、加权分析和计算环境影响负荷。

3.2.1 环境影响潜值的计算

产品环境影响潜值指整个产品系统中所有物质排放对某种环境影响类型的潜值的总和。用式(3)表示:

$$EP(j) = \sum [Q(i) \times EF(j)_i] \quad (3)$$

式中: $EP(j)$ 为产品系统对第 j 种潜在环境影响的贡献; $Q(i)$ 为第 i 种物质排放量; $EF(j)_i$ 为第 i 种排放物质对第 j 种潜在环境影响的当量因子。

表5 废旧酚醛层纸板回收过程环境影响潜值

影响类型	种类	污染物排放量/g		效应当量因子	环境影响潜值		潜值总和/g	
		机械物理法	热解法		机械物理法	热解法	机械物理法	热解法
全球变暖	CO ₂	11.95	368.4	1	11.95	368.4	12.51	606.8
	CO	0.28	0.20	2	0.56	0.40		
	HC	—	0.14	1700	—	238		
酸化	NO _x	0.54	0.84	0.5	0.27	0.42	1.33	2.53
	SO ₂	1.06	2.11	1	1.06	2.11		
富营养化	NO _x	0.54	0.84	0.13	0.07	0.11	0.07	0.11
	COD	0.03 × 10 ⁻¹	1.22 × 10 ⁻¹	0.22 × 10 ⁻¹	0.01 × 10 ⁻²	0.03 × 10 ⁻¹		
光化学臭氧合成	VOC	0.17	0.027	0.6	1.02 × 10 ⁻¹	0.16 × 10 ⁻¹	0.11	0.22 × 10 ⁻¹
	CO	0.28	0.20	0.03	0.08 × 10 ⁻¹	0.06 × 10 ⁻¹		
固体废物	灰尘与烟尘	3.94	2.88	1	3.94	2.88	3.94	2.88
	固体废物	1.75	21.20	1	1.75	21.2		

由表5来看:不论是机械物理法还是热解法,回收过程对环境的影响较大的都是全球变暖。全球变暖潜值分别为12.51g和606.8g,前者贡献最大的是CO₂,占95.52%,主要是来自电力生产环节;后者贡献最大的是CO₂占60.71%,其次是HC占39.22%。两者相比较,热解法在全球变暖、酸化、富营养化和固体废物方面的环境影响潜值都要大于机械物理法,其比值分别为48.51:1、1.90:1、1.57:1和4.23:1,这是由于热解法在热解过程中产生更多的废气、废水和废渣所致;而热解法的光化学臭氧合成的影响潜值要小于机械物理法,这是因为在对酚醛塑料粉碎再生的时候产生了少量的酚类和甲醛等气体。

3.2.2 环境影响评价的标准化、加权分析及环境负荷

数据标准化是为了对各种影响类型提供一个可比较的标准来比较对各种影响类型的贡献大小,也为进一步进行评估提供数据。本文采用的是标准人当量的方法,即每年每人平均造成的环境影响潜值。产品标准化后的潜在影响可由式(3)一式(4)计算:

$$NEP(j) = EP(j) / ER(j)_{\text{基准}} \quad (3)$$

$$ER(j)_{\text{基准}} = EP(j)_{\text{基准}} / POP_{\text{基准}} \quad (4)$$

式中: $ER(j)_{\text{基准}}$ 为基准年全球(或中国)人均环境影响潜值; $EP(j)_{\text{基准}}$ 为基准年全球(或中国)总的环境影响潜值; $POP_{\text{基准}}$ 为基准年全球(或中国)人口; $NEP(j)$ 为标准化的环境影响潜值。数据标准化基准来自王震等的研究成果。标准化参数及标准化结果后

废旧酚醛层压板两种回收过程可能造成5种环境影响。当量因子的确定因环境影响类型而不同,通常以某一种物质为参考,计算其他物质的大小,本文分别采用CO₂、SO₂、NO₃⁻、H₂C₂和固体废物作为全球变暖、酸化、富营养化、光化学臭氧合成和固体废物的参考。本研究中效应当量因子来自于王震等的研究成果^[9],各种环境影响潜值的计算结果见表5。

的潜值见表4。

数据标准化是为了说明潜在影响的相对大小。因此,即使两种不同类型的环境影响潜值通过标准化得出相同的影响潜值,但并不意味着二者的潜在环境影响同样严重。因而需要对影响类型的严重性进行排序,即赋予不同影响类型于不同权重,然后才能进行比较。加权后的影响潜值为:

$$WP(j) = WF(j) \times NEP(j) = WF(j) \frac{EP(j)}{ER(j)_{\text{基准}}} \quad (5)$$

式中: $WF(j)$ 为 j 种环境影响的权重因子; $NEP(j)$ 为标准化后的影响潜值。

对于权重,本文采用“政策目标距离”法计算各类环境问题的权重,根据2005年相对于1995年的总量控制目标确定的权重因子。计算过程见式(6)一式(8),计算结果如表6所示。

$$EP(j) = \sum [M_i \times EP(j)_i] \quad (6)$$

$$WF(j) = \frac{EP(j)_{\text{基准水平}}}{EP(j)_{\text{目标水平}}} \quad (7)$$

$$EIL = \sum [NEP(j) \times WF(j)] \quad (8)$$

式中: $WF(j)$ 为环境影响类型 j 的权重因子; $EP(j)$ 为特定区域对 j 的影响水平, kg. eq. /a; M_i 为排放物 i 的年排放总量, kg/a; $EP(j)_i$ 为排放物 i 对类型 j 的当量系数, kg. eq. /kg; EIL 为所研究产品系统的环境影响负荷。

表6 废旧酚醛层压板回收过程环境影响潜值标准化、加权化

影响类型	环境影响潜值/g		标准化基 准/kg	标准化后的环境 影响潜值/($\times 10^{-3} a^{-1}$)		权重因子	加权后的环境影响 潜质/($\times 10^{-3} a^{-1}$)	
	机械物理法	热解法		机械物理法	热解法		机械物理法	热解法
全球变暖	12.51	606.8	3590	0.0035	0.1690	0.74	0.0026	0.1251
酸化	1.33	2.53	41.9	0.0317	0.0604	1.32	0.0418	0.0797
富营养化	0.07	0.11	8.35	0.0084	0.0132	1.28	0.0108	0.0169
光化学臭氧合成	0.11	0.022	6.05	0.0182	0.0036	1.18	0.0215	0.004
烟尘与灰尘	3.94	2.88	29	0.1359	0.0993	0.61	0.0829	0.0606
固体废物	1.75	21.20	251	0.0069	0.0845	0.62	0.0043	0.0524
EIL							0.1639	0.3387

将两种回收方法的环境负荷横向比较,结果见图2。

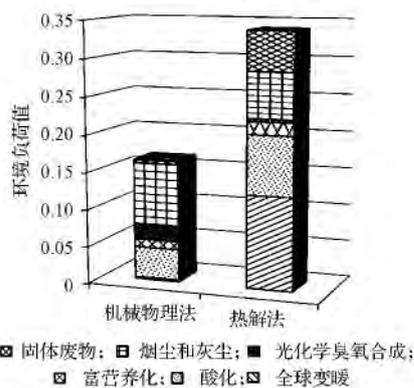


图2 两种方法的环境负荷值

4 总结

1) 废旧热固性塑料回收过程是一个变废为宝的过程,上文中之所以有不可再生资源的消耗是因为将电力生产阶段不可再生资源的消耗考虑在内。在机械物理法和热解法回收酚醛层压板这两种方法中,回收1 kg的废旧酚醛层压板热解法的环境负荷为 $0.1639 \times 10^{-3} a^{-1}$,机械物理法的环境负荷为 $0.3387 \times 10^{-3} a^{-1}$,可以看出热解法的环境负荷是机械物理法的2.53倍。

2) 从表4中可以看出:机械物理法的主要环境影响为烟尘与灰尘和酸化,分别占总环境负荷的50.40%和25.50%,主要来自电力生产环节,建议在回收过程中减少电力的消耗,方法是在粉碎再生的过程中寻找到最合适的参数如粉碎时间、设备刀具的转速等并在塑压成型阶段实现规模化以减少功能单元的电力消耗。热解法的主要环境影响为全球变暖、酸化和烟尘与灰尘,分别占36.93%、23.53%和17.89%,主要原因是热解过程产生了大量的废气废水,建议改善废气废水的处理设备,并提高热解炉的热效率和减少热损失,以便减少电力消耗。

3) 对比两种方法的环境负荷组成,机械物理法在光化学臭氧合成上的环境影响要大于热解法,这是因

为机械物理法的工艺过程是在半封闭的环境下操作,且用机械方法粉碎酚醛层压板时,会有少量酚类和甲醛的挥发。而热解法是在一个封闭的环境中操作,其废气的排放严格遵守国家相关排放标准,故在光化学臭氧合成上的环境影响相对较小。再看其他方面,机械物理法的环境影响明显小于热解法,尤其在对全球变暖的环境影响上,热解法是机械物理法的48.12倍。总体来说,机械物理法比热解法回收热固性塑料有更好的环境表现。

5 结论

本文采用生命周期评价方法比较分析机械物理法和热解法回收热固性塑料酚醛层压纸板的回收过程的环境影响。结果表明,相比于热解法,机械物理法不仅获得再生产品,而且更加环境友好,其回收效率更高,对环境影响相对较小。

参考文献

- [1] 杨惠娣. 塑料回收与资源再利用[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2010:137-177.
- [2] 陈鼎,陈振华. 机械力化学[M]. 北京:化学出版社, 2008:305-435.
- [3] 伍跃辉,陈爱燕,柏丽梅,等. 废旧聚氯乙烯再生过程生命周期评价[J]. 环境科学研究, 2010, 23(6):805-810.
- [4] 国家环境保护总局科技标准司. 工业污染物产生和排放系数手册[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2003:66-255.
- [5] 国家统计局工业交通统计司,国家发展和改革委员会能源局. 2005中国能源统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社, 2005:24-29.
- [6] 彭绍洪,陈烈强,蔡明招,等. 用废旧电路板热解油制备酚醛树脂[J]. 化工环保, 2008, 28(3):262-265.
- [7] 周文贤,陈列强,关国强. 废旧酚醛树脂印刷电路板的热解特征[J]. 环境化学, 2009, 28(1):99-102.
- [8] 杨建新,徐成,王如松. 产品生命周期评价方法及应用[M]. 北京:气象出版社, 2002:68-116.
- [9] 王震,孙德智,桂凌. 废塑料能源回收过程的生命周期评价[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(6E):408-412.

作者通信处 潘绍波 230009 安徽省合肥市包河区193号124信箱
E-mail 569352051@qq.com

2013-07-18 收稿