

# R11 发泡的聚氨酯硬泡沫废弃物环保处理工艺

胡彪, 李健

(天津理工大学 循环经济研究院, 天津 300191)

**摘要:**提出了一种 R11 发泡的聚氨酯硬泡沫废弃物的环保处理工艺,探讨了相关的工艺参数计算问题,以及在年拆解 10 万台废弃电冰箱项目的聚氨酯硬泡沫处理系统的规划设计中进行了应用。处理工艺路线包括泡沫粉碎、发泡剂蒸发、混合气收集、除尘、储气、压缩、冷凝、节流以及发泡剂与空气的分离。工艺参数计算主要涉及主要工艺环节的热力学计算,包括破碎后的泡沫中的 R11 发泡剂的蒸发吸热、混合气压缩功耗、冷凝过程的散热。本处理工艺解决了泡沫处理过程中发泡剂的回收问题,具有处理过程中耗能低、发泡剂分离回收效果好的优点。

**关键词:**废弃电冰箱;环境保护;聚氨酯硬泡沫废弃物;无害化处理工艺

**中图分类号:**X705      **文献标识码:**A      **文章编号:**1008-9500(2007)06-0017-05

## A Environmental Friendly Treating Process of Waste Rigid Polyurethane Foam Frothed with R11 Vesicant

Hu Biao, Li Jian

(Institute of Circular Economy, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China)

**Abstract:** A environmental friendly treating process on waste rigid polyurethane foam frothed with R11 vesicant is brought forward. The calculation of primary process parameter is also discussed. The process is further applied to the programming of treating system of waste rigid polyurethane foam produced with disassembling 100 000 waste refrigerators every year. The process includes crushing the foam, vaporizing the R11 vesicant, collecting mixed gas, catching the dusts, preservation, compressing, condensing, throttling, separating into air and R11 vesicant. The calculation of process parameter deals with thermodynamics calculation of primary processes, such as vaporizing heat, consuming compression work, radiating heat in condensing. The Process solves problems of vesicant recovery in treating the foam, consumes less power, and has better effect of separating from R11 vesicant.

**Keywords:** waste refrigerator; environmental protection; waste rigid polyurethane foam; harmless treating process

聚氨酯硬泡沫的环保处理问题主要源于废弃电冰箱处理和利用。目前,我国已开始进入电冰箱报废与更新的高峰期。研究表明,2006 年我国电冰箱报废量达到 1 111.72 万台,一直到 2010 年,全国每年报废的电冰箱数量大约在 1 200 万台左右<sup>[1]</sup>。电冰箱的绝热材料是聚氨酯硬泡沫,绝热泡沫的发泡剂是 R11。R11 是一种严重消耗大气臭氧层的物质,已经被《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》所限制并最终停止使用。聚氨酯硬泡沫含有的发泡剂,除了少部分在制造发泡过程中破泡逃逸外,多数发泡剂仍然包含在泡沫之中。因此,含有 R11 发泡剂的废弃聚氨酯硬泡沫必须进行无害化处理。

### 1 聚氨酯硬泡沫的物理化学特点

聚氨酯硬泡沫有聚醚型和聚酯型之分。硬质聚

醚型聚氨酯泡沫塑料为浅黄色的热固性塑料,具有保温、绝热、隔音性能,在电冰箱制造中应用广泛。硬质聚醚型聚氨酯是以聚醚多元醇、催化剂、发泡剂及其他助剂合成后与多异氰酸酯(PAPI)按一定配比混合直接浇铸于模腔内发泡,经熟化得到硬质泡沫塑料。早期生产的聚氨酯硬泡沫,发泡剂多采用 R11,发泡剂的含量大约占 14%左右,发泡过程中以高度弥散的形式分布在硬泡沫的一个个孔穴内<sup>[2]</sup>。

### 2 R11 发泡的聚氨酯硬泡沫环保处理工艺

#### 2.1 国内外处理利用研究进展

对于 R11 发泡的聚氨酯硬泡沫的处理,要兼顾环境保护和资源利用。对于废弃电冰箱,以德国为代表的欧洲处理工艺是整体粉碎,破碎过程中泡沫成为粉末,挥发出来的发泡剂气体进行回收处理,聚氨酯

收稿日期:2007-02-22

作者简介:胡彪(1962-),男,高级工程师,硕士,研究方向:先进制造技术与管理、废弃家用电器处理等。

泡沫粉末用作填充式绝热材料使用<sup>[3]</sup>。

在国内,废家电处理和综合利用是一项刚刚开始的工作。作为一项独立问题,已有人进行了研究,提出了物理和化学两类方法<sup>[4-6]</sup>处理利用聚氨酯废弃物。物理方法回收利用聚氨酯废料是改变废料的物理形态后直接利用,有热压成型、粘合加压成型、挤出成型和用作填料等。化学方法是利用了聚氨酯聚合反应的可逆性,控制一定的反应条件,聚合反应可以逆向进行,会被逐步解聚为原反应物或其它的物质,然后再通过蒸馏等设备,可以获得纯净的原料单体多元醇、异氰酸酯、胺等。但是国内方法忽视了氯氟烃发泡剂的回收处理,不能满足环保要求。

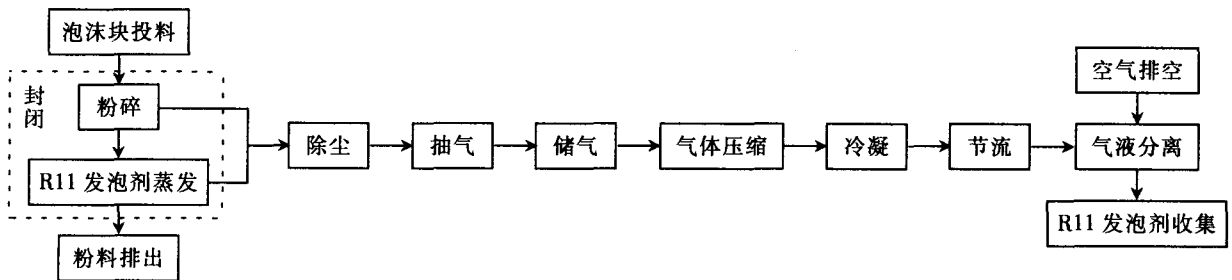


图 1 R11 发泡的聚氨酯硬泡沫废弃物环保处理工艺流程

处理工艺主要包括以下五个过程:

(1)粉碎:R11 发泡剂以高度弥散的形式分布在硬泡沫的一个个孔穴内,采取破碎的方式击碎孔穴,使发泡剂释放。粉碎的粒度越细越有利于发泡剂的排除,粉碎粒度可以结合后续的利用方式予以确定。泡沫的粉碎可用刷式粉碎机;

(2)发泡剂排除:将粉碎后的泡沫粉料在温度高于沸点的条件下进行搅拌挤压,使发泡剂充分蒸发,将排出的发泡剂气体收集,并将排除发泡剂后的泡沫粉排出,作进一步的利用;

(3)发泡剂的收集储存:将粉碎过程中挥发的和发泡剂排除过程中挤出的发泡剂和空气的混合气体进行汇集,在抽气机的吸引下,经除尘器存入储气罐。抽气机采用定容风机;

(4)压缩冷凝:储气罐中的混合气体经气体压缩机加压、冷凝装置冷凝后使发泡剂成为液态。冷凝装置的输出温度控制在 R11 沸点以内;

(5)节流调压:调整冷凝压力和分离压力;

(6)气液分离:利用发泡剂气体的饱和压力远低于空气液化压力的特点,将液化后的发泡剂收集,将没有液化的空气排空,从而实现发泡剂分离。

## 2.3 处理工艺的主要热力学过程分析

### 2.3.1 R11 发泡剂物理性能

表 1 列出了 R11 的部分物理性质<sup>[8]</sup>。R11 具有沸

作者曾提出了一种基于国情的废弃电冰箱的资源化利用和无害化处理方法,该工艺中聚氨酯硬泡沫处理的基本路线是将拆解出的泡沫进行封闭粉碎使发泡剂挥发并进行收集,收集的发泡剂混合气体进行压缩分离,去除发泡剂之后的泡沫粉料进一步的利用,以实现环保处理<sup>[7]</sup>。

### 2.2 处理工艺流程

提出一种兼顾了资源利用和环境保护的处理方法,这种方法与物理回收、化学处理回收配合使用,使得对聚氨酯的处理达到资源化利用和无害化处理的目标。处理工艺流程如图 1 所示。

点高和各种温度条件下的饱和压力较低的特点,适当加压就可以液化,因此 R11 易于液化分离。

表 1 R11 物理性质

沸点	23.7 °C
熔点	-111 °C
24 °C 饱和液密度	1 478.6 kg/m <sup>3</sup>
24 °C 饱和气密度	5.909 kg/m <sup>3</sup>
临界温度	198 °C
临界压力	4.41 MPa
24 °C 饱和液比定压热容	0.88 kJ/(kg·K)
24 °C 饱和气比定压热容	0.608 kJ/(kg·K)
蒸发潜热	180.3 kJ/kg

### 2.3.2 发泡剂蒸发与集气过程分析

发泡剂的蒸发过程处于抽气机抽气作用下,抽气口的实际压力不会高于大气压力,再加上适当的过热度,只要充分吸热,发泡剂可以完全蒸发。若用  $r$  表示汽化潜热,蒸发质量为  $m$  的 R11 发泡剂吸收的热量  $Q_{R11 \text{ 蒸发吸热}} = mr$ 。

破碎过程中收集到的气体包括蕴含在泡沫中的发泡剂、块状泡沫之间填充的空气和由破碎机填料口吸入的空气。实际混合气体的组成比例需现场测试确定。

设发泡剂 R11 占混合气体总体积的比例为  $\tau_{R11}$ , 混合气体的总压力为  $P_T$ , 那么混合气体中 R11

的分压为  $P_{R11} = r_{R11} P_1$ 。

### 2.3.3 混合气体压缩冷凝过程分析

考虑到 R11 易于液化,宜采用压缩液化方式分离发泡剂。回收过程中收集到的空气和发泡剂混合气体一同参与压缩,由于空气的液化压力远高于 R11,在将 R11 液化的条件下空气仍然为气体。压缩与分离过程中的主要工艺参数可以应用热力学理论计算<sup>[9]</sup>。

#### (1) 压缩阶段

压缩机将发泡剂与空气的混合气体由储气压力  $P_1$  加压至压缩输出压力  $P_2$ 。选择输出压力  $P_2$  时,应考虑保证混合气中的发泡剂组分在加压后能达到适当温度下的饱和压力。若经绝热压缩后组分 R11 的分压为  $P_{2-R11} = r_{R11} P_2$ , 那末混合气体的总压应该达到  $P_2 = \frac{P_{2-R11}}{r_{R11}}$ 。

##### ① 参与压缩的空气

设压缩前的空气(与混合气温度相同)温度  $T_1$ 、压力为  $P_{2-空气}$ ,  $\gamma_a$  压缩终了空气理论温度、压力为,为空气的比热比,压缩过程视为绝热压缩,则压缩终了空气温度  $T_{2-空气} = T_1 \left[ \frac{P_{2-空气}}{P_{1-空气}} \right]^{\frac{\gamma_a-1}{\gamma_a}}$ 。

设空气的定压比热为  $c_{p-空气}$ ,压缩过程中消耗的轴功为  $w_p$  空气压缩,则有  $w_{空气压缩} = c_{p-空气} (T_{2-空气} - T_1)$ 。

##### ② 参与压缩的 R11 发泡剂

设压缩前的发泡剂组分(与混合气温度相同)温度  $T_1$ 、压力为  $P_{1-R11}$ ,压缩终了发泡剂理论温度  $T_{2-R11}$ 、

压力为  $P_{2-R11}$ ,  $\gamma_{R11}$  为比热比,压缩过程视为绝热压缩,则压缩终了 R11 温度  $T_{2-R11} = T_1 \left[ \frac{P_{2-R11}}{P_{1-R11}} \right]^{\frac{\gamma_{R11}-1}{\gamma_{R11}}}$ 。

设 R11 的定压比热为  $c_{p-R11}$ ,压缩过程中消耗的轴功为  $w_{R11 压缩}$ ,则有  $w_{R11 压缩} = c_{p-R11} (T_{2-R11} - T_1)$ 。

#### (2) 冷凝阶段

##### ① 发泡剂冷凝

第一阶段由压缩终了温度降至压焓图上设定的冷凝等压线温度,  $q_{R11 降温放热} = c_{p-R11} (T_{2-R11} - T_{R11 等压冷凝})$ 。

第二阶段在压焓图上沿设定的冷凝等压线冷凝,可以利用图 2 所示的  $\lg p-h$  图<sup>[10]</sup>进行分析。状态点 1 的高温高压发泡剂蒸汽进入冷凝器,经冷凝器与冷却介质进行热交换,沿定压线  $P_{2-R11}$  冷却至饱和蒸汽状态点后过冷冷凝至饱和液状态点 2,该点的温度为  $T_{冷凝终了温}$ ,冷凝过程完成。冷凝过程中焓的变化量可以从压焓图上读出。冷凝过程中的放热量  $q_{R11 降温放热} = h_1 - h_2$ 。

##### ② 发泡剂冷凝过程中的空气冷却

随着发泡剂与冷却介质交换热量,被压缩的空气也同时被冷却,冷却放热  $q_{空气冷却放热} = c_{p-空气} (T_{2-空气} - T_{冷凝终了温})$ 。

## 3 10 万台/年废弃电冰箱处理项目聚氨酯硬泡沫处理系统的设计应用

### 3.1 处理系统实现方案

10 万台/年废弃电冰箱处理项目的聚氨酯硬泡沫处理系统实现方案如图 3 所示。

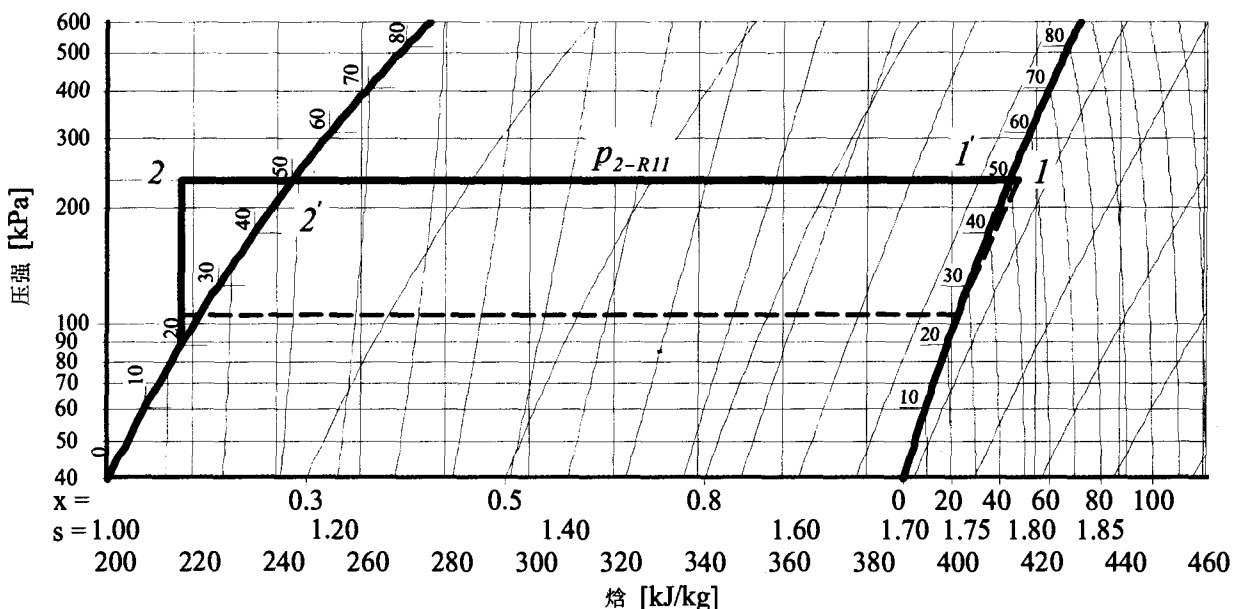


图 2 R11 的  $\lg p-h$  图

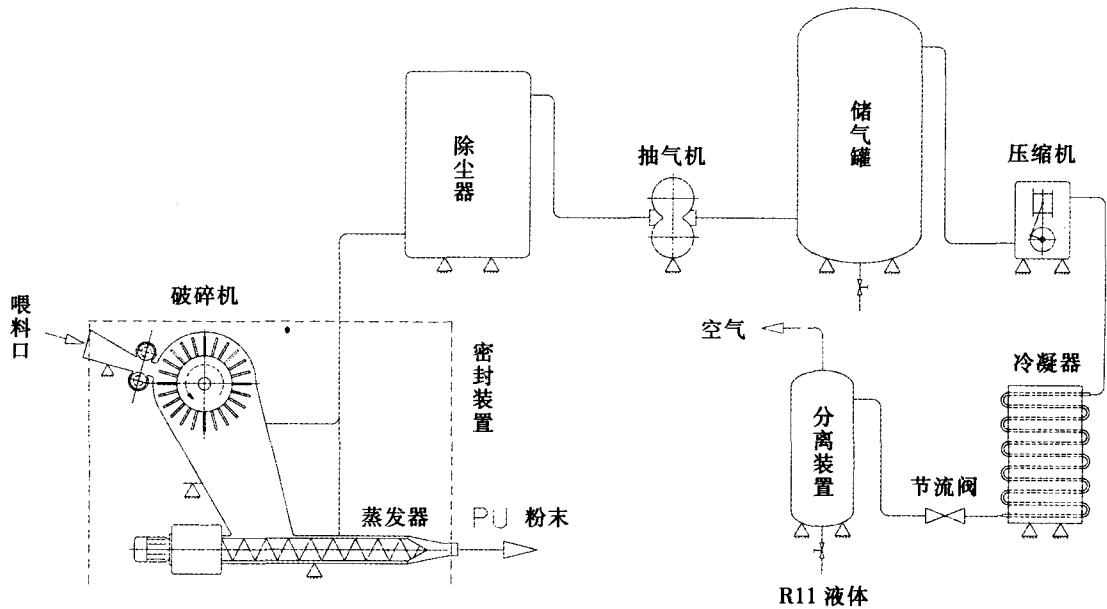


图 3 R11 发泡的聚氨酯硬泡沫环保处理系统示意图

### 3.2 主要设计参数

#### 3.2.1 设计参数确定

##### (1) 混合气体重量与体积

10 万台/年废弃电冰箱处理项目,是以百万人口城市为核心的地区性废弃电冰箱处理的典型项目。这一规模的处理系统,每年需要处理含有 R11 发泡剂的聚氨酯泡沫大约 320 t<sup>[7]</sup>。

设年有效工作天数 250 天,每天有效处理作业时间 4 小时,R11 发泡剂占泡沫总重量的比例为 14%,处理过程收集到混合气体中发泡剂所占体积比为 20%,可算得每天处理的泡沫中发泡剂含量 179.2 kg,处理过程中混入的空气含量 137.6kg。

已知 25℃时 R11 饱和气体的比容为 0.164 03 m<sup>3</sup>/kg<sup>[11]</sup>,每天需处理的发泡剂的体积为 29.4 m<sup>3</sup>,可以算得每天需处理的发泡剂与空气的混合气体为 147 m<sup>3</sup>。

##### (2) 压缩机工作点设定

集气后混合气体的温度 25℃,压力  $P_1=150.3 \text{ kPa}$ ,组分中 R11 的分压为  $P_{1-R11}=30.06 \text{ kPa}$ ,组分中空气的分压  $P_{1-空气}=120.24 \text{ kPa}$ 。设经绝热压缩后组分 R11 的分压为 50℃时的饱和压力  $P_{2-R11}=234.6 \text{ kPa}$ ,那末混合气体的总压应该达到  $P_2=1 \ 173 \text{ kPa}$ , $P_{2-空气}=938.4 \text{ kPa}$ 。

#### 3.2.2 压缩机选型参数

每天有效工作 4 小时处理 147 m<sup>3</sup> 混合气,压缩后变为 18.85 m<sup>3</sup>,有效作业时间的压缩机需要处理的输出处理流量为 0.0785 m<sup>3</sup>/min。压缩机工作压

力。根据压缩机需要处理的流量和工作压力可以初步选定压缩机的型号、规格。

#### 3.2.3 压缩动力校核参数计算

##### (1) 参与压缩的空气

压缩终了的空气温度

$$T_{2-空气}=(273+25) \left[ \frac{938.4}{120.24} \right]^{1.4-1} =536.2 \text{ K}。$$

压缩过程中消耗的轴功

$$w_{空气压缩}=1.01(536.2-298)=240.6 \text{ kJ/kg}$$

##### (2) 参与压缩的 R11 发泡剂

压缩终了的发泡剂温度

$$T_{2-R11}=(273+25) \left[ \frac{234.6}{30.06} \right]^{1.29-1} =473 \text{ K}。$$

压缩过程中消耗的轴功

$$w_{R11 压缩}=0.608(473-298)=106.4 \text{ kJ/kg}。$$

##### (3) 压缩过程中总功耗

$$W=240.6 \times 137.6 + 106.4 \times 179.2 = 52 \ 173.44 \text{ kg}, \text{作业}$$

时间消耗功率  $P=3.62 \text{ kW}。$

#### 3.2.4 冷凝系统参数计算

##### (1) 发泡剂冷凝散热量

设定冷凝结束温度 20℃。

第一阶段由压缩终了温度降至压焓图上设定的冷凝等压线温度,此时放热

$$q_{R11 降温放热}=0.608(473-323)=91.2 \text{ kJ/kg}$$

第二阶段在压焓图上沿设定的冷凝等压线冷凝,发泡剂达到饱和状态,对于发泡剂 R11 可以利用图 2 所示的 lg p-h 图进行分析。

若经绝热压缩后组分 R11 的饱和压力为  $P_{2-R11}=$

234.6 kPa, 状态点 1 的高温高压发泡剂蒸汽进入冷凝器, 经冷凝器与冷却介质进行热交换, 沿定压线  $P_{2-R11}$  然冷却至饱和蒸汽状态点 1' 后冷凝至饱和液状态点 2, 冷凝过程完成。冷凝过程中焓的变化量可以从压焓图上读出。

冷凝过程中的放热量  $q_{R11 \text{ 冷凝放热}} = 415.81 - 217.23 = 198.58 \text{ kJ/kg}$

$Q_{R11 \text{ 冷凝放热}} = 91.2 \times 179.2 + 198.58 \times 179.2 = 51\ 928.58 \text{ kJ}$

(2) 发泡剂冷凝过程中的空气散热量

随着发泡剂与冷却介质交换热量, 被压缩的空气也同时被冷却, 冷却放热

$q_{\text{空气放热}} = 10.1(536.2 - 293) = 243.2 \text{ kJ/kg}$ ,  $Q_{\text{空气放热}} = 243.2 \times 137.6 = 33\ 464.32 \text{ kJ}$

(3) 冷凝系统热平衡计算

冷凝、冷却过程中总散热量  $Q_{\text{总散热}} = Q_{R11 \text{ 冷凝放热}} + Q_{\text{空气放热}} = 85\ 392.9 \text{ kJ}$ 。

水的比热为  $4.2 \times 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{°C)}$ , 可以算得只要 20.3 吨冷却水升高  $1 \text{ °C}$  就可以吸收所散热量。

#### 4 结论

以解决废弃电冰箱处理过程中绝热泡沫的回收利用问题为背景, 以适合国情的处理工艺为指导, 提出了 R11 发泡的聚氨酯硬泡沫的处理工艺以及相关处理过程的热力学计算, 包括压缩过程中的功耗、冷凝过程的放热等。所述工艺、计算方法, 在 10 万台/年的废弃电冰箱绝热泡沫处理系统的设计中进

行了应用, 提供了系统设计所需的工艺参数、设备选型参数以及热平衡计算。表明了该工艺具有功率消耗低、R11 发泡剂分离可靠程度高、满足环境保护要求等优点。本工艺也可以应用于其他产品领域的采用 R11 作发泡剂的聚氨酯硬泡沫废弃物处理上。

#### 参 考 文 献

- 1 刘小丽, 等. 中国主要电子废物产生量估算[J]. 中国人口 资源与环境, 2005, 15(5).
- 2 徐定宇, 等. 塑料橡胶配方技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 3 张友良, 田 晖. 国外废家电回收利用现状及进展[J]. 家用电器科技, 1999(6).
- 4 王静蓉, 陈大俊. 聚氨酯废弃物回收利用的物理化学方法[J]. 弹性体, 2003, 13(6): 61-65.
- 5 吴自强, 曹红军. 废聚氨酯的综合利用[J]. 再生资源研究, 2003(4).
- 6 曹民干, 曹晓蓉. 聚氨酯硬质泡沫塑料的处理和回收利用[J]. 塑料, 2005, 34(1): 14-16, 22.
- 7 胡 彪, 李 健. 基于国情的废电冰箱资源化利用和无害化处理方法[J]. 中国资源综合利用, 2007, 25(1): 18-22.
- 8 曹得胜, 史 琳. 制冷剂使用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- 9 廉乐明, 等. 工程热力学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- 10 M.J.Skovrup, H.J.H.Knudsen, H.V.Holm. Refrigeration utilities Version 1.21[CP]. Dep. of Energy Engineering, DTU, 1998.
- 11 徐扬禾. 制冷系统及其原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993.

(责任编辑/赵建国)

#### ● 简 讯

## 可再生能源税收优惠政策将出台

国家发改委能源研究所可再生能源发展中心有关人士日前表示, 我国将出台可再生能源税收优惠政策。

刚刚通过的《可再生能源中长期发展规划》, 把“加大财政投入, 实施税收优惠政策”作为可再生能源开发利用的一项原则确定下来。

可再生能源主要是指太阳能、风能、生物质能、地热能、海洋能、水能等非石化能源。《可再生能源中长期发展规划》提出, 未来 15 年可再生能源发展的目标是到 2020 年可再生能源在能源结构中的比例

争取达到 16%, 目前这一比例尚不足 1%。

由于可再生能源的发展需经过研究开发、推广应用等不同的阶段, 可考虑在不同的发展阶段采取不同的扶持政策。从税收方面来说, 应该调整和完善可再生能源增值税政策; 调整和完善可再生能源企业所得税政策; 调整和完善可再生能源设备进口关税政策; 加大可再生能源研究开发的政策支持力度; 完善国家财政对可再生能源的补贴政策。

(再 协)