

特约专栏

废旧尼龙再生技术的研究进展

徐千惠¹, 胡红梅¹, 朱瑞淑¹, 孙莉娜¹, 俞建勇^{1,2}, 王学利²

(1. 东华大学纺织学院, 上海 201620)

(2. 东华大学 纺织科技创新中心, 上海 201620)

摘要: 在科技日新月异的今天, 可持续发展已成为世界各国的共识, 合理高效地研究开发可再生资源已成为国内外的研究方向和热点。而随着在合成纤维中具有重要地位的尼龙的消费量不断增长, 其废弃物的循环利用受到了学者们的广泛关注。综述了近些年国内外有关废旧尼龙类材料物理回收、化学解聚工艺的研究现状。重点介绍了几种主要的回收工艺, 包括物理回收的溶解/再沉淀法、化学回收的水解、醇解、氨解及离子液体解聚等工艺, 并对这几种工艺方法的优缺点进行了概述。最后, 对废旧尼龙回收技术在工业生产上的实际应用问题进行了探讨, 并明确指出了绿色溶剂溶解/再沉淀技术、亚/超临界性的流体解聚技术、固体超强酸催化解聚技术、离子液体解聚技术是未来的重点研究方向。

关键词: 尼龙; 回收技术; 溶解/再沉淀; 水解; 离子液体解聚

中图分类号: TQ342⁺.1; X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)01-0014-08

引用格式: 徐千惠, 胡红梅, 朱瑞淑, 等. 废旧尼龙再生技术的研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(1): 14-21.

XU Q H, HU H M, ZHU R S, *et al.* Research Progress of Waste Nylon Recycling Technology[J]. 2022, 41(1): 14-21.

Research Progress of Waste Nylon Recycling Technology

XU Qianhui¹, HU Hongmei¹, ZHU Ruishu¹, SUN Lina¹,
YU Jianyong^{1,2}, WANG Xueli²

(1. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(2. Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: With the rapid development of science and technology, sustainable development has become the consensus of all countries in the world. Reasonable and efficient research and development of renewable resources has become the main research direction and hotspot at home and abroad. With the increasing consumption of nylon, which plays an important role in synthetic fiber, the recycling of its waste has attracted extensive scholars' attention. This paper reviews the research status of physical recovery and chemical depolymerization of waste nylon materials at home and abroad in recent years. Several main recovery processes are introduced, including dissolution/precipitation in physical recovery and hydrolysis, alcoholysis, ammonolysis, ionic liquid depolymerization in chemical recovery. The advantages and disadvantages of these processes are summarized. Finally, the practical application of waste nylon recovery technology in industrial production is discussed, and it is clearly pointed out that green solvent dissolution/precipitation technology, ultra (sub) critical fluid depolymerization technology, solid superacid catalytic depolymerization technology and ionic liquid depolymerization technology are the key research directions in the future.

Key words: nylon; recycling technology; dissolution/precipitation; hydrolysis; ionic liquid

1 前言

尼龙, 又称聚酰胺, 是一种常用塑料, 目前全球市场年产量超过 800 万吨, 且该数字预计以 2.2% 的速度增长, 到 2027 年将达到 1040 万吨, 产值约 470 亿美元^[1]。然而, 尼龙消费量的增长及其不可生物降解的特性导致了土地和海洋的污染, 对生态系统构成了严重的威胁。因此, 废旧尼龙的回收再利用技术引发了人们的广泛关

收稿日期: 2021-08-23 修回日期: 2021-11-30

第一作者: 徐千惠, 女, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 俞建勇, 男, 1964 年生, 中国工程院院士,

博士生导师, Email: yujy@dhu.edu.cn

王学利, 男, 1968 年生, 教授级高级工程师,

博士生导师, Email: wxl@dhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202108023

注。目前，废旧尼龙回收的途径主要包括能量回收、物理回收及化学回收(图 1)^[2, 3]。能量回收主要是采用焚烧的方式(四级)，该方法虽然操作方便，但附加值低，而且增加了碳排放，会污染空气，造成环境污染。

物理回收中的初级机械回收是指将未污染的废旧尼龙直接运用于新产品的合成或成型加工，但是再生产品质量较差，附加值较低。与初级机械回收相比，二级物理回收还包含对废旧尼龙的分离及纯化，但是该方法无

法保证再生产品的质量，而且此方法中的每一轮循环都会造成尼龙降解，因此物理回收的次数也是有限的。溶解/再沉淀法是一种特殊的二级物理回收形式，其是将废旧尼龙溶解在合适的溶剂中，然后加入非溶剂选择性沉淀一种或多种组分，从而达到回收的目的^[3]。溶解/再沉淀法可以达到对特定成分的分离与纯化，同时使用绿色溶剂可以实现绿色环保的愿景，是一种较有潜力的回收方法。

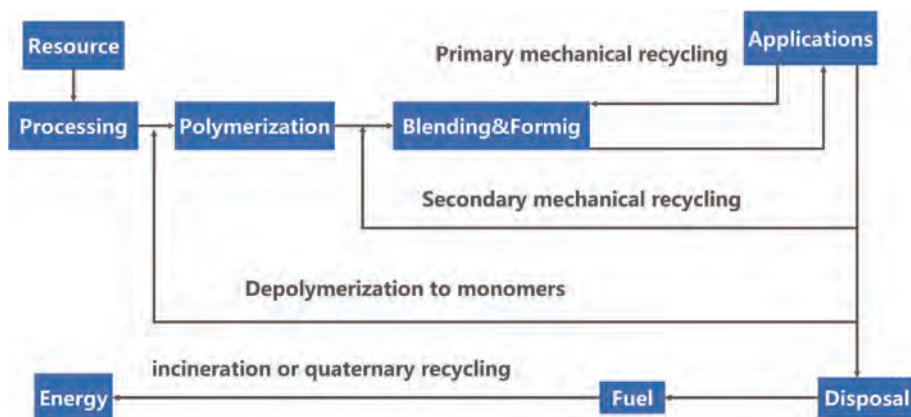


图 1 常见的废旧尼龙材料回收方法^[3]

Fig. 1 Common recycling methods of waste nylon materials^[3]

化学回收涉及废旧尼龙的解聚，主要目的是将废旧尼龙降解为价值较高的单体，再次用于尼龙生产。因此，化学回收(三级)是一种可持续的回收模式。常见的化学回收技术有水解法、醇解法、氨解法、离子液体法等。

本文综述了近几年国内外有关废旧尼龙回收技术的研究进展及工业实践，主要包括物理回收中的溶解/再沉淀法与各种化学回收技术。

2 物理回收技术

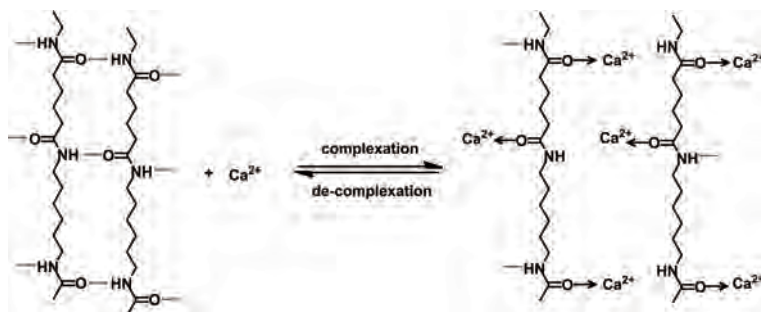
溶解/再沉淀法是一种特殊的二级物理回收形式，该方法是通过选用适当的溶剂去溶解废旧尼龙，然后通过非溶剂选择性沉淀已经溶解的尼龙，从而达到回收尼龙的目的。目前，氯化钙/乙醇/水(CEW)溶剂体系与离子液体是研究较多的绿色溶剂。

Rietzler 等^[4]通过使用不同比例的 CEW 混合溶剂来处理尼龙 66 长丝，研究其表面物理特性，例如粗糙度、吸附行为和纤维直径的变化。为了研究溶剂组成和处理时间对纤维形貌的影响，观察在溶剂中的和溶剂洗去后的长丝表面微观形貌。研究表明，混合溶剂中 3 种成分的相对含量会影响纤维与溶剂的相互作用，发现水和乙醇的摩尔比，以及混合物中氯化钙的量是关键参数。在水含量较高、乙醇含量较低的溶剂中，纤维会明显膨胀，反之，纤维则会溶解于溶剂。

在此基础上，Rietzler 等^[5]基于尼龙的络合和分解作用，对聚酰胺/羊毛混合纺织废料模型进行研究，研究表明，采用 CEW 溶剂体系，可以从混合纺织废料中选择性地无损溶解尼龙纤维，其无损溶解的机理如图 2 所示。溶解后，简单地添加水，尼龙就会从溶剂中沉淀出来，并且之前结合的钙离子大部分也将被洗去。由此可知，CEW 溶剂体系可以实现尼龙纤维和羊毛纤维的分离。

使用 CEW 溶剂体系溶解尼龙纤维，虽然可以通过选择性络合无损地分离出尼龙纤维粉末，同时避免再聚合步骤，但尼龙回收后，残留的钙离子会影响后续的纺丝加工，对产品质量有较大影响。此外，使用 CEW 溶剂体系工艺简单，操作方便，可以选择性地从废旧尼龙混纺织物无损地分离出尼龙粉末，但是其对着色剂、添加剂的选择性，以及后续钙离子的去除问题仍待研究。

与 CEW 溶剂体系不同，离子液体不涉及残余金属离子的去除问题。离子液体可以重复使用。夏晓莉等^[6]将尼龙 6 溶解于 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐([Emim]Br)，并使用去离子水作为非溶剂回收尼龙 6。利用红外光谱、热重及差热分析和 X 射线衍射研究了再生尼龙 6 的结构性能，并考察了物料配比、反应温度和反应时间对尼龙 6 回收率的影响。结果表明：[Emim]Br 能够溶解尼龙 6，回收得到的尼龙 6 的结构和热稳定性均未发生变化，晶体类型为 α 型。在尼龙 6 的质量分数为 6.25%、反应温度为

图 2 聚酰胺 66 与氯化钙的络合/分解^[5]Fig. 2 Complexation/decomplexation process of polyamide 66 with calcium chloride^[5]

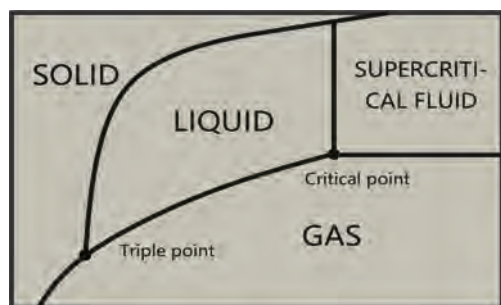
180 ℃、反应 1.5 h 后, 尼龙 6 的回收率为 96.18%。CEW 溶剂体系和离子液体均为环境友好的绿色溶剂, 不仅操作简单, 而且条件温和, 适用于废旧尼龙混纺织物的分离, 但离子液体价格较高, 且溶剂体系的选择仍有待研究。

CEW 溶剂体系回收和离子液体回收所得的尼龙粉末的力学性质、流变性能等还有待进一步研究, 期望未来能找到更绿色、更高效的溶剂体系, 实现废旧尼龙混纺织品的循环再利用。

3 化学回收技术

3.1 水解法

水解法是通过介质水与废旧尼龙反应将其完全降解为单体的回收方法, 主要包括水的扩散和水解反应 2 个阶段。亚临界水或超临界水的物理性质介于气体和液体之间(图 3), 是废旧尼龙的良好溶剂, 也为聚酰胺的降解提供了合适的反应环境, 因此具有较好的使用前景^[7]。王巍等^[8]等研究了 MC 尼龙在亚临界水中的解聚, 分别分析了反应的固相残余物和液相产物。固相残余物为未反应的 MC 尼龙, 随着反应的进行, 固相产物的结晶形式由 α 型转变为 γ 型。而液相产物组分包括线性低聚物和环状低聚物。当温度为 345 ℃、压力为 9 MPa、水解时间为 75 min 时, 己内酰胺(CPL)的产率最高可达 89%。

图 3 物质的相图^[7]Fig. 3 Phase diagram of substance^[7]

与其它方法相比, 亚/超临界水溶解性好, 既可以作为废旧尼龙的溶剂, 又可以作为催化剂, 而且符合绿色发展的要求, 但亚/超临界水解需要高温高压, 反应条件相对苛刻。

另一方面, 可以通过添加催化剂来促进水解反应的进行, 常用的催化剂有液体酸(盐酸、硫酸、硝酸、磷酸)、固体超强酸(磷钨酸、硫酸根/氧化锆)以及碱(氢氧化钠、氢氧化钾)等。如 Cesarek 等^[9]就报道了一种简单有效的脂肪族聚酰胺(聚酰胺 66、聚酰胺 1010、聚酰胺 11 和聚酰胺 12)的化学回收方法。在该方法中, 采用盐酸作为催化剂, 微波辐射下聚酰胺水解反应的速率取决于聚酰胺类型、盐酸/酰胺摩尔比以及增强添加剂的类型和含量。在 200 ℃和 1.25 的盐酸/酰胺摩尔比下, 聚酰胺 66 在 10 min 内完全转化为组成单体。长链聚酰胺酸(聚酰胺 11、聚酰胺 12 和聚酰胺 1010)和含有玻璃纤维或碳纤维增强添加剂的聚酰胺酸在相同实验条件下需要更长的反应时间。通过这种方法, 即使在含有增强添加剂(如碳纤维和玻璃纤维)的情况下, 聚酰胺也能完全转化为它们的组成单体。Cesarek 等^[9]较为全面地研究了不同种类的脂肪族聚酰胺的酸解回收, 增强添加剂对聚酰胺解聚过程的影响, 以及增强添加剂回收利用的可能性, 提供了一种工业用废旧尼龙的回收方法。该方法借助微波辐射实现不同种类的脂肪族聚酰胺的酸解回收, 能耗更低, 反应条件温和。

与亚/超临界水解相比, 使用酸、碱作为催化剂可以进一步降低能耗, 加快反应速率。但是使用酸、碱不仅会对设备造成严重的腐蚀, 而且在反应过程中容易产生大量的废水。而且降解液需要先进行中和去除催化剂, 再回收单体, 操作复杂, 不利于催化剂重复使用。

正因如此, 目前许多关于尼龙水解方面的研究集中在催化剂上, 希望找到合适的催化剂或者对催化剂进行改性, 从而在提高催化剂活性的同时减少对设备的腐蚀。如 Samuel 等^[10]研究了 3 种弱有机酸(乙酸、丙酸和丁酸)对尼龙 11 水解作用的影响。实验表明, 随着有机

酸的酸性变弱,水解速率变快。丁酸是最弱的酸,对提高水解速率的作用最强,这主要是因为丁酸较长的链段增加了其与聚酰胺单体结构的相容性。而固体超强酸作为固体催化剂,在液态反应中可以通过简单的操作与体系分离,从而实现催化剂的循环再利用,而且不会腐蚀反应设备。陈晋阳等^[11]采用磷钨酸作为催化剂,初步研究了反应时间和催化剂用量对尼龙 6 解聚的影响。结果显示:在反应温度相同(均为 115 ℃),催化剂剂量不同(8%、10%、12%,质量分数,下同)时,催化剂用量越大,尼龙 6 水解的速度越快,水解达到平衡的时间越少。对于相同的催化剂用量,在反应初始阶段,反应时间增加会使水解速度也明显增加,而当水解几乎达到平衡后,增加反应时间对降解产物 6-氨基己酸产量变化的影响很小。

若将表面积较大的 SiO_2 、 Al_2O_3 、活性炭等物质作为磷钨酸等固体超强酸的载体,则能增加催化剂的反应活性,且比液体催化剂更环保可持续。如王巍等^[12]用一系列 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的固体酸催化剂和一些商品沸石,即通过将固体酸负载到比表面积较大的载体上来促进水解反应(图 4)。固体酸的表面结构不同,因而催化的水解过程也不同。实验表明:固体酸催化剂使废 MC 尼龙更易水解为单体,水解速率和反应途径取决于固体酸的类型。尽管固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (AZS1) 是加速水解反应的有效催化剂,但由于热水中磺酸基团的浸出,使第一次反应后回收所得的催化剂活性有所下降。在这项研究使用的所有固体酸中, H β -25 沸石的活性和稳定性较好。在使用 H β -25 催化水解废弃 MC 尼龙的过程中,由于微孔结构阻碍了环状低聚物的进入,使得反应过程中倾向于生成线性低聚物,有利于降解反应的进行。

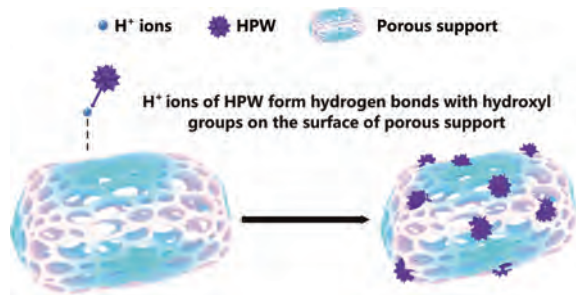


图 4 磷钨酸(HPW)负载过程(以 H β -25 为例)

Fig. 4 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{Q}_{40}$ (HPW) loading process (take H β -25 as an example)

又如,李桃桃等^[13]以活性炭为载体,磷钨酸(HPW)为活性组分,通过浸渍法制备活性炭负载磷钨(HPW/C)催化剂,研究其对尼龙 6 (PA6) 水解反应的催化作用。实验表明:在 HPW 负载量小于 55% 时,HPW 能够均匀分散在活性炭的表面和孔隙中;反应液相产物的主要成分为 CPL;当 HPW 负载量为 45%、催化剂质量分数为

10%、反应温度为 260 ℃、反应时间为 1 h 时,PA6 降解率和 CPL 产率可分别达 83% 与 56%。

以上 2 项研究均采用将固体超强酸负载到比表面积较大的载体上制备了改性催化剂,改性催化剂的催化活性高且可循环使用,水解速度快,催化剂易分离。

3.2 醇解法

醇解法是指通过醇与废旧尼龙反应生成聚合物完全降解单体的回收方法,其常用的溶剂有甲醇、乙醇等,醇解法也可以在亚临界状态下进行。

Kamimura 等^[14]在乙醇酸存在下,用超临界甲醇处理尼龙 12,得到 85% 的 ω -羟基十二烷酸甲酯,产物中醇/烯烃的选择性提高到 9.5 : 1。在反应中使用富含 ^{18}O 的乙酸成功地在产物的醇羟基中引入了 ^{18}O 原子。

在此基础上,Matsumoto 等^[15]以乙醇酸作为催化剂,研究了尼龙 66 在超临界甲醇作用下的解聚反应。该聚合物的二羧酸单元被选择性地转化为己二酸二甲酯,而二胺单元通过四甲基二胺中间体转化为 1,6-己二醇。在反应温度 270 ℃、反应时间 6 h 的条件下,主要产物己二酸二甲酯和 1,6-己二醇的收率分别为 75% 和 50%。研究还表明,乙醇酸的存在有利于二胺单元的转化,从而提高了 1,6-己二醇的产率。

醇解法相对于其它方法来说,反应条件相对温和,但是醇解产物比较复杂,需要引入催化剂来增加反应选择性,而且甲醇属于易制爆危险化学品,需要注意生产安全。

3.3 氨解法

氨解法是指在氨气存在的条件下对废旧尼龙进行解聚反应,使其转化为单体的回收方法,可以应用于废旧尼龙地毯的回收利用。

Bordrero 等^[16]利用二步法对尼龙 66 (PA66) 和尼龙 6 进行了氨解研究。PA6 的二步氨解最终产物为 6-氨基己腈和己内酰胺。而 PA66 的二步反应如下:第一步使 PA66 与正丁胺在 300 ℃、4.5 MPa 下反应生成游离的己二胺和 N,N'-二丁基己二酰胺;第二步为 N,N'-二丁基己二酰胺在磷酸的催化作用下生成己二腈。在最优条件下,己二腈的收率约为 48%,己二胺的收率约为 100%。

除此之外,Duch 等^[17]还研究了 PA6 和 PA66 混合物的高温氨解,因为废旧尼龙地毯一般都是 PA6 和 PA66 的混纺织物。该研究表明:反应使聚合物降解为单体,酰胺单体脱水为腈分子,所得到的产物是 6-氨基丁腈、己内酰胺、己二腈、六亚甲基二胺等物质的混合物。为了进一步将丁腈分子氢化成六亚甲基二胺,他们还研究了在尼雷 Ni 和尼雷 Co 催化剂条件下的液相加氢反应。发现由于尼雷 Ni 表面生成了小分子覆盖物,从而在反应

过程中会失去反应活性,而尼雷 Co 没有失活。

氨解法回收的尼龙解聚单体纯度较高,回收效果较好,可直接用于尼龙 6 和尼龙 66 的合成,能够真正实现闭环回收。但是反应需要进一步加氢,反应过程中催化剂易失活,操作也较为复杂。

3.4 离子液体法

离子液体被认为是一种具有独特物理化学性质的新型溶剂^[18-20],它们通常因具有不可挥发性和低可燃性等特性能够应用于高温反应而没有火灾风险。Kamimura 团队^[21-23]利用这些特性,开发了一种将废旧尼龙转化为单体材料的新方法,其工艺流程如图 5 所示。虽然离子液体在高温下为聚合物材料提供了非常活跃的环境,但它们经常会引起分离的难题。即离子液体的不易挥发性使得去除它们的方法只能是萃取法。针对这些问题,Kamimura 等^[24]开发了一种在亲水离子液体[emim][BF₄]中解聚尼龙 6 的新方法。在反应温度为 310 ℃、反应时间为 60 min,且含有 10%DMAP 催化剂的条件下,己内酰胺的收率达 54%。该方法可以使用水相分离技术来分离产物和回收离子液体,回收的离子液体至少可重复使用 3 次。

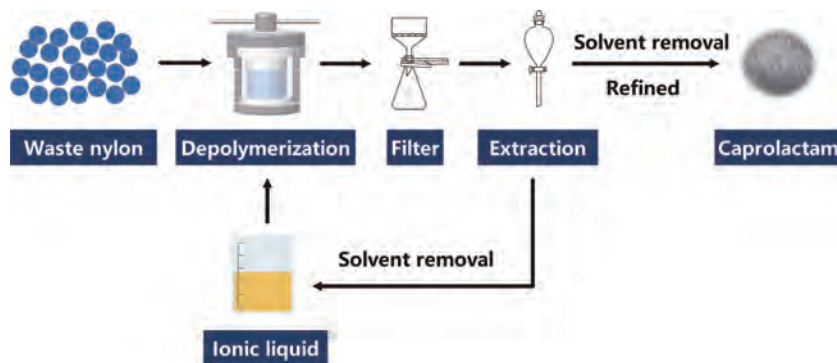


图 5 离子液体解聚工艺路线

Fig. 5 Process route of depolymerization in ionic liquid

离子液体可以使尼龙 6 的解聚反应在较温和的条件下进行,具有污染小、可重复利用等优点,在降解废旧尼龙方面有很大的潜能,是一种绿色环保的方法。但从目前离子液体解聚的相关研究来看,其回收效率还有待提高。

3.5 其它方法

除了上述这些方法之外,热解法、酶解法等也是回收聚酰胺的重要方法。

热解法主要是将聚酰胺在高温的作用下大分子链断裂,生成水、二氧化碳、脂肪族碳氢类物质、低聚物以及单体的方法。但是热解法需要较高的温度,而且还存在反应复杂,副产物多且难以实现大批量生产等缺点,因此研究较少。

酶解法中,大多数微生物只需要在室温条件下就可

不仅如此,废旧尼龙的回收还可以在水/离子液体或醇/离子液体的二元体系下进行,陈晋阳等^[25]研究了尼龙 6 在水和离子液体([Bmim]Cl)的混合体系中的解聚反应,反应产物经质谱和高效液相色谱分析,主要产物为己内酰胺。结果表明,最佳反应条件为:反应温度 170 ℃、[Bmin]Cl/H₂O(*w/w*) 13.4%、反应时间 8 h。此时己内酰胺的产率为 30.7%,尼龙 6 的降解率为 94.1%。这是因为一方面体系中含有大量的 H⁺,另一方面离子液体的阴离子可以减弱聚合物大分子之间的氢键。相较于使用单一离子液体的方法,该法的条件较为温和,降解效果好,但产率有待提高。

专利 CN1102491913A^[26]公开了一种使用双核离子液体作为催化剂来醇解 PA6 的方法。反应以带有冷凝回流装置的高压反应釜作为反应容器,在其中加入 PA6 和离子液体,设置溶解温度为 80~200 ℃,溶解时间为 0.2~12 h;溶解完成后,加入定量的醇,然后设置反应温度为 80~160 ℃,反应时间 2~10 h;反应结束后,使用乙酸乙酯来萃取得到产物,6-氨基己酸甲酯和 6-氨基己酸乙酯的收率均在 80%以上。

以进行解聚反应,所以对设备要求不高,而且由于生物酶的特殊性,该方法底物的转化效率高,降解产物是无毒无害的小分子物质。Friedrich 等^[27]研究了真菌对尼龙 6 的降解作用,在以尼龙纤维为唯一氮源的培养基中,对 12 株菌株进行深层培养。研究发现,大多数真菌不能降解尼龙 6,在尼龙作为唯一氮源的条件下,只有白腐担子菌能够实现降解作用。因此,用酶解法解聚尼龙需要寻找合适的酶种类,而且其解聚效果不如其它解聚技术。

4 废旧尼龙回收技术的实践

早在 20 世纪末 21 世纪初,就有许多公司研发出自己的聚酰胺回收技术路线并将其应用于生产实践,如德国 BASF 公司、美国 DuPont 公司、荷兰 DSM 公司、美国 AlliedSignal 公司等。

BASF 公司回收废旧尼龙 6 主要使用酸^[28-30]或碱^[31]的有机溶剂在较温和的条件下进行解聚,所用的酸为磷酸、亚磷酸、多磷酸等,而碱则选自碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐等,解聚后可通过过滤或蒸馏得到己内酰胺,最后进行纯化待用。实验表明:这种工艺的解聚时间较短且解聚率可达 93%,目前该公司已建立多个地毯回收中心,并将此法应用于废旧尼龙 6 地毯的循环利用。

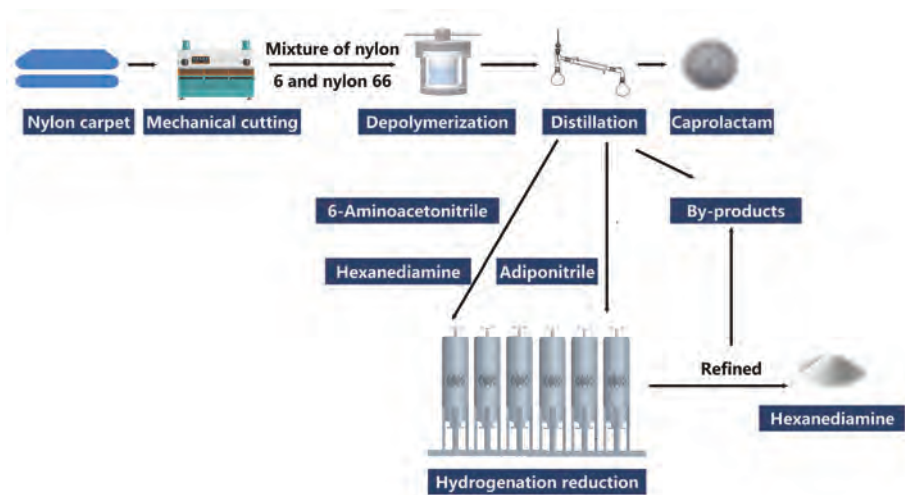


图 6 DuPont 公司氨解工艺路线^[32]

Fig. 6 Ammonia hydrolysis process route of DuPont company^[32]

另外,DSM 公司和 AlliedSignal 公司联合开发了一种废旧尼龙 6 的回收技术,即 Evergreen Nylon Recycling 技术^[33]:将高温蒸汽注入融化的地毯(主成分为 PA6)中,PA6 被解聚成单体,单体随蒸汽上升,被反应器上部的冷凝装置收集。收集装置中的己内酰胺、水、杂质混合物纯化后用于制备 PA6 纤维及塑料。其中高温蒸汽温度达 340 ℃,反应器内部压力为 1.5 MPa,粗制己内酰胺收率可达 92%。AlliedSignal 和 DSM 建立了一个以此技术命名的工厂,并于 1999 年 11 月开始运营。

近年来,也有许多公司都在致力于废旧尼龙的回收,且国内外一些公司的工业实践表明,废旧尼龙解聚技术有可能发展为一种新兴的产业。

2005 年,宁波敏特尼龙工业有限公司^[34]开发了一种尼龙 66 解聚回收己二酸、己二胺的工艺,该法由酸解阶段、冷却结晶阶段、酸分离阶段、重结晶阶段、中和阶段以及精制阶段组成。回收步骤为:首先将尼龙 66 进行酸解得到己二酸,然后加碱进行中和得到己二胺,酸解阶段中所用的酸为硫酸,中和所用的碱为石灰乳。通过该工艺回收得到的己二酸和己二胺纯度较高。

2005 年,辽阳天成化工有限公司^[35]开发了一种废旧尼龙回收利用的生产方法,该法主要是通过使用酸性催

DuPont 公司主要是应用氨解技术来回收废旧尼龙混合物,主要是通过将氨气注入融化的 PA6/PA66 混合废塑料中,解聚的单体随氨气上升,被反应器上部的冷凝装置收集(图 6)。解聚回收的单体成分主要为己二胺(HMD)、己二腈(ADN)、6-氨基乙腈(6-ACN)、己内酰胺和 6-氨基己内酰胺(少量)。将收集的产物通过加氢还原,就可使 ADN、6-ACN 转变为 HMD^[32]。

化剂(硫酸、盐酸、硝酸、碳酸、12-磷钨酸、12-硅钨酸、12-锗钨酸、12-砷钨酸的 1 种或几种)来水解尼龙 66,反应后通过过滤、中和、蒸馏等工段可以得到己二酸和己二胺。该法与宁波敏特尼龙工业有限公司都是采用液体酸作为催化剂以回收己二酸和己二胺单体,具有较好的回收效果,且工艺简单,适合工业化连续生产,具有较高的经济价值和社会价值。

2012 年,广东巨洋环保科技有限公司^[36]开发了一种利用废旧尼龙织物制造尼龙棒的方法。该法是将尼龙高分子通过高温裂解成低分子单体己内酰胺,通过蒸馏、精制步骤后制备工程塑料尼龙棒。该法的工艺流程容易操作,回收效果好。

2021 年,金华市广拓新材料科技有限公司^[37]通过物理回收法来制备再生尼龙 6 纤维。该法将尼龙 6 废料进行粉碎处理后加入催化剂以及乙醇与二氯乙烷的混合溶剂进行溶解,在一定温度下将过滤后溶液中的尼龙 6 冷却结晶成尼龙 6 固体并通过一系列处理后熔融纺丝,得到再生尼龙 6 纤维。与广东巨洋环保科技有限公司相比,该发明回收废旧尼龙时损伤较小,而且回收得到的尼龙性能更佳,可以用于后续纺丝加工。

Aquafil 集团是纺织行业合成纤维的领先制造商,其

创立的子品牌 ECONYL 通过回收废弃渔网、织物废料^[38]、地毯和工业废料或海洋垃圾和垃圾填埋场的废旧塑料等,来生产新型的再生尼龙纱线 Econyl,这种新型纱线通过了领先能源和环境认证(LEED 认证),被许多国际知名服装品牌所认可并投入生产使用。

5 结 论

目前物理回收仍是我国废旧尼龙纤维的主要回收方式,而化学回收还处在研究阶段。采用物理机械回收的工艺虽然操作方便,但是回收产品的品质不能保证,而且多次循环后高聚物分子链大量断裂,会导致其不能多

次地回收利用。因此,溶解/再沉淀物理回收和化学回收将是未来发展的趋势。化学回收主要有水解法、醇解法、氨解法、酶解法以及离子液体法等,它们各有优劣(如表 1),但目前国内外主要的研究重点集中在溶解/再沉淀法、水解法、离子液体法上。化学解聚技术大多数都需要在高温高压的条件下进行,这对设备要求很高,因此,寻求反应条件温和、能耗低的技术就成为研究的重点。

总而言之,绿色溶剂溶解/再沉淀技术、亚/超临界流体解聚技术、固体超强酸催化解聚技术、离子液体中解聚技术是未来废旧尼龙化学回收的重点发展方向。

表 1 废旧尼龙主要回收技术比较
Table 1 Comparison of main recovery technologies of waste nylon

Methods	Advantages	Disadvantages
Energy recovery	Easy operation	It will cause secondary environmental pollution
Physical recovery	Mechanical method	Simple process
	Dissolution/precipitation method	The quality of recycled items cannot be guaranteed
	Selective non-destructive recovery, simple process	The additive is difficult to remove, and the solvent system needs to be selected
Chemical recovery	Hydrolysis method	Relatively mild reaction conditions, fast reaction speed, high catalytic efficiency
	Alcoholysis	It is easy to produce a large amount of wastewater, and the catalyst is not conducive to recycling
	Ammonolysis	The reaction conditions are relatively mild and the reaction speed is fast
	Ionic liquid method	The product is complex, so attention should be paid to the experimental safety
		High temperature and high pressure are required, and the steps are complicated
		High purity product
		Mild reaction conditions, strong solubility, good thermal stability, easy separation from the product and recyclable
		The monomer yield needs to be improved.

参考文献 References

[1] KIND S, NEUBAUER S, BECKER J, *et al.* Metabolic Engineering [J], 2014, 25: 113–123.

[2] LU J J, HAMOUDA H. Advanced Materials Research[J], 2014, 878: 122–131.

[3] 王巍. 亚临界水中废弃铸型尼龙非均相催化降解的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
WANG W. Study on Heterogeneous Catalytic Degradation of Waste Monomer Casing Nylon in Sub-Critical Water[D]. Harbin: Harbin Institute of technology, 2017.

[4] RIETZLER B, BECHTOLD T, PHAM T. Polymers [J], 2018, 10 (2): 207.

[5] RIETZLER B, MANIAN A P, RHOMBERG D, *et al.* Journal of Applied Polymer Science[J], 2021, 138(40): 51170.

[6] 夏晓莉, 王海军. 广东化工[J], 2013, 40(14): 3–4.
XIA X L, WANG H J. Guangdong Chemical Industry[J], 2013, 40

(14): 3–4.

[7] KNEZ Z, MARKOČIĆ E, LEITGEB M, *et al.* Energy[J], 2014, 77: 235–243.

[8] WANG W, MENG L H, HUANG Y D. Polymer Degradation and Stability[J], 2014, 110(12): 312–317.

[9] ČEŠAREK U, PAHOVNIK D, ŽAGAR E. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(43): 16274–16282.

[10] HOCKER S, RHUDY A K, GINSBURG G, *et al.* Polymer[J], 2014, 55(20): 5057–5064.

[11] 陈晋阳, 金鹿江, 褚燕萍, 等. 杂多酸催化废尼龙水解再资源化的研究[C]//2007 年国际现代化工技术论坛暨第二届全国化工应用技术开发热点研讨会论文集. 苏州:《现代化工》编辑部, 2007: 299–300.
CHEN J Y, JIN L J, CHU Y P, *et al.* Research on Hydrolysis and Reuse of Waste Nylon Catalyzed by Heteropoly Acid[C]//Proceedings of 2007 International Modern Chemical Technology Forum and the 2nd National Symposium on Chemical Application Technology Develop-

- ment, Suzhou: Modern Chemical Industry Editorial Department, 2007: 299-300.
- [12] WANG W, MENG L H, LENG K Y, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2017, 136: 112-120.
- [13] 李桃桃, 刘畅, 陶磊, 等. 现代化工[J], 2019, 39(6): 111-115.
LI T T, LIU C, TAO L, *et al.* Modern Chemical Industry[J], 2019, 39: 111-115.
- [14] KAMIMURA A, IKEDA K, SUZUKI S, *et al.* ChemSusChem[J], 2014, 7(9): 2473-2477.
- [15] DATTA J, BŁAŻEK K, WŁOCH M, *et al.* Journal of Polymers and the Environment[J], 2018, 26(12): 4415-4429.
- [16] BODRERO S, CANIVENC E, CANSELL F. Abstracts of Papers of the American Chemical Society[J], 1998, 216: U118.
- [17] DUCH M W, ALLGEIER A M. Applied Catalysis A: General[J], 2007, 318: 190-198.
- [18] JAIN N, KUMAR A, CHAUHAN S, *et al.* Tetrahedron[J], 2005, 61(5): 1015-1060.
- [19] ASTRUC D, LU F, ARANZAES J R. Angewandte Chemie International Edition[J], 2005, 44(48): 7852-7872.
- [20] HALLETT J P, WELTON T. Chemical Reviews[J], 2011, 111(5): 3508-3576.
- [21] KAMIMURA A, YAMAMOTO S. Polymers for Advanced Technologies[J], 2008, 19(10): 1391-1395.
- [22] YAMAMOTO S, KAMIMURA A. Chemistry Letters[J], 2009, 38(11): 1016-1017.
- [23] KAMIMURA A, YAMAMOTO S. Organic Letters[J], 2007, 9(13): 2533-2535.
- [24] KAMIMURA A, SHIRAMATSU Y, KAWAMOTO T. Green Energy & Environment[J], 2019, 4(2): 166-170.
- [25] CHEN J Y, LI Z L, XU T J. Advanced Materials Research[J], 2012, 550-553: 2284-2287.
- [26] 王海军, 夏晓莉, 季文艳, 等. 一种利用双核离子液体催化醇解废旧尼龙 6 回收醇解产物的方法: CN102491913A[P]. 2012-06-13.
WANG H J, XIA X L, JI W Y, *et al.* A Method for Recovering Alcoholysis Products from Waste Nylon 6 Catalyzed by Binuclear Ionic Liquid: CN102491913A[P]. 2012-06-13.
- [27] FRIEDRICH J, ZALAR P, MOHORČIČ M, *et al.* Chemosphere[J], 2007, 67(10): 2089-2095.
- [28] CORBIN T F, DAVIS E A, DELLINGER J A. Reclaiming Epsilon-Caprolactam from Nylon 6 Carpet: US5977193A[P]. 1992-12-08.
- [29] FUCHS H, PRIESTER C U, NEUBAUER G, *et al.* Recovery of Caprolactam from Oligomers and/or Polymers of Caprolactam: US5360905[P]. 1994-11-01.
- [30] KOTEK R. Semi-Continuous Depolymerization of Nylon 6 Polymer: US5294707 A[P]. 1994-05-15.
- [31] FUCHS H, NEUBAUER G, RITZ J, *et al.* Recovery of Caprolactam from Polycaprolactam: US5359062 A[P]. 1994-10-25.
- [32] MCKINNEY R J. Ammonolysis of Nylon: EP0675871 A1[P]. 1994-12-04.
- [33] BRAUN M, LEVY A B, SIFNADES S. Polymer-Plastics Technology and Engineering[J], 1999, 38(3): 471-484.
- [34] 张振民. 一种用尼龙-66 解聚生产己二酸、己二胺的工艺: CN1611477A[P]. 2005-05-04.
ZHANG Z M. A Process for Producing Adipic Acid and Hexanediamine by Depolymerization of Nylon-66: CN1611477A[P]. 2005-05-04.
- [35] 程欣, 许绍东, 贺光亮, 等. 一种废旧尼龙回收利用的生产方法: CN1569802A[P]. 2005-01-26.
CHENG X, XU S D, HE G M, *et al.* A Production Method for Recycling Waste Nylon: CN1569802A[P]. 2005-01-26.
- [36] 林春涛. 一种利用废旧尼龙织物制造的尼龙棒及其制备方法: CN102675627A[P]. 2012-09-19.
LIN C T. A Nylon Rod Made of Waste Nylon Fabric and its Preparation Method: CN102675627A[P]. 2012-09-19.
- [37] 蒋双英, 王跃俊, 向宗武. 再生尼龙 6 纤维制造工艺: CN112853534A[P]. 2021-05-28.
JIANG S Y, WANG Y J, XIANG Z W. Manufacturing Process of Recycled Nylon 6 Fiber: CN112853534A[P]. 2021-05-28.
- [38] ROBELLO R, CALENTI F, JAHIČ D, *et al.* Method of Polyamide Fiber Recycling from Elastomeric Fabrics: WO2013032408[P]. 2013-07-07.

(编辑 张雨明)



特约编辑王玉忠



特约编辑徐世美



特约撰稿人高彦山



特约撰稿人唐勇



特约撰稿人王学利



特约撰稿人汪传生



特约撰稿人王献红



特约撰稿人孙俊奇



特约撰稿人翁云宣

王玉忠：男，1961 年生，中国工程院院士，四川大学教授。创建了环保型高分子材料国家地方联合工程实验室、新型防火阻燃材料开发与应用国家地方联合工程研究中心、省部共建环境与火安全高分子材料协同创新中心等国家和省部研究平台。主要从事高分子材料的功能化与高性能化研究，特别是在高分子材料循环与升级回收、生物基与生物降解高分子材料、阻燃材料等领域取得了系统的理论和应用成果。发表 SCI 论文 600 余篇，近 10 年 SCI 引用超过 2 万次，3 项基础研究成果入选《国家自然科学基金资助项目优秀成果选编》；获授权发明专利 150 余项，专利实施应用取得显著经济效益，获四川大学首届“产学研合作年度杰出贡献奖”最高奖；获 13 项国家和省

部科技成果奖，其中作为第一完成人，获得国家自然科学奖、国家技术发明奖和国家科技进步奖二等奖各 1 项，教育部和四川省的一等奖 6 项；获何梁何利科技进步奖、四川省最高科技奖等荣誉。获四川省教学成果一等奖 2 项，四川省教书育人名师、优秀研究生指导教师、四川大学首届“最受学生欢迎教师奖”等。负责创建的环境友好高分子材料团队先后入选教育部创新团队和“全国高校黄大年式教师团队”。

徐世美：女，1973 年生，四川大学教授，博士生导师。教育部新世纪优秀人才支持计划入选者。中国物资再生协会纤维复合材料再生分会专家委员会委员和中国化工学会精细化工专业委员会委员；主要从事高分子材料循环回收利用和功能高分子的研

究，主持国家重点研发计划课题及国家自然科学基金等省部级以上科研项目 10 项，获省部级科技进步二等奖 1 项（排名第一）。在 *Mater Horiz*, *Green Chem*, *ChemSusChem*, *ACS Sustainable Chem Eng*, *ACS Appl Mater Inter* 等国内外学术刊物上发表 SCI 收录论文 100 余篇。申请和授权中国发明专利 10 余项。

高彦山：1985 年生，中国科学院上海有机化学研究所研究员。2007 年毕业于山东大学应用化学系，2012 年于中国科学院上海有机化学研究所获博士学位。2013 年 1 月~2019 年 3 月在美国西北大学化学系进行博士后研究。2019 年 4 月~2021 年 2 月任美国西北大学化学系研究助理教授。2021 年 4 月回到中国科学院上海有机化学研究所，任“百人计划”研究员；2021 年入选

国家海外高层次人才引进计划和上海市“领军人才（海外）”计划。迄今已发表文章 21 篇，包括 13 篇第一作者或共同通讯作者文章（含 *Nat Catal* 1 篇、*JACS* 2 篇、*Angew Chem Int Ed* 4 篇、*ACS Catal* 3 篇）。申请美国专利 6 项，获授权中国专利 1 项。

唐勇：中国科学院上海有机化学研究所研究员。1986 年本科毕业于四川师范学院；1992 年和 1996 年先后在中国科学院上海有机化学研究所获得硕士和博士学位。1996~1999 年先后在美国科罗拉多州立大学和美国乔治城大学从事博士后研究；1999 年 5 月入职中国科学院上海有机化学研究所，2000 年 1 月，担任上海有机化学研究所“百人计划”项目研究员，2015 年当选中国科学院院士。主要从事金属有机

化学研究，包括：不对称催化，烯烃聚合催化剂的设计、合成与应用，叶立德化学以及天然产物全合成等。

王学利：1968 年生，东华大学教授级高级工程师，博士生导师。主要研究领域为亲水、抗菌、致热致冷等功能聚酯、聚酰胺纤维制备及应用，生物基聚酯、聚酰胺等生态纤维制备及应用，废旧纺织品高值循环再利用，多项研究成果在企业得到了产业化实施。主持承担了国家重点研发计划课题、中国纺织工业联合会纺织之光基金项目及企业项目 20 余项。获国家技术发明二等奖 1 项，国家科技进步二等奖 1 项，上海市技术发明一等奖 1 项，上海市技术进步一等奖 1 项，中国纺织工业联合会科技进步一等奖 6 项、二等奖 2 项，桑麻纺织科技一等奖 1 项；发表学术论文 70 余篇；授权国家专利 50 余项。

汪传生：男，1960 年生，青岛科技大学教授、博士生导师，山东省“泰山学者”攀登计划专家。现任轮胎先进装备与关键材料国家工程研究中心主任、国家级机械工程实验教学示范中心主