

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.028

# 废旧尼龙 6 回收技术的研究进展

朱荣,姜立忠

(沧州旭阳化工有限公司,河北沧州 061113)

**摘要:**总结了近年来国内外尼龙 6 物理和化学回收等方面的研究情况,首先介绍了废旧尼龙 6 的预处理流程,然后介绍了 4 种废旧尼龙 6 的回收技术,包括填埋处理、能量回收、物理回收及化学回收,着重介绍了化学回收中的水解、氨解、醇解和离子液体法及优缺点,并探讨了废旧尼龙 6 回收技术在工业中的实际应用。目前,化学回收技术所需反应条件较为苛刻,对反应设备的要求较高,未来温和、低能耗、绿色是化学回收技术发展的主要方向。

**关键词:** 废旧尼龙 6; 物理回收; 化学回收; 己内酰胺

**中图分类号:** TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0187-06

## Research progress in recycling technology of waste nylon 6

ZHU Rong, JIANG Lizhong

(Cangzhou Risun Chemical Limited, Cangzhou 061113, China)

**Abstract:** The research on the physical and chemical recycling technology of nylon 6 at home and abroad in recent years was summarized. The pretreatment process of waste nylon 6 was introduced, followed by four recycling technologies for waste nylon 6, including landfill treatment, energy recovery, physical recycling, and chemical recycling. The advantages and disadvantages of hydrolysis, ammonolysis, alcoholysis and ionic liquid methods of chemical recycling technology were introduced, and the practical application of waste nylon 6 recycling technology in industry was discussed. At present, the reaction conditions required for chemical recycling technology are relatively harsh, and the requirements for reaction equipment are higher. In the future, mild, low energy consumption and green are the main directions for the development of chemical recycling technology.

**Keywords:** waste nylon 6; physical recycling; chemical recycling; caprolactam

尼龙(PA)是一种聚酰胺类工程塑料,由美国杜邦公司于 1929 年研发成功,由于其具有良好的弹性、高拉伸强度以及高耐化学药品性和耐磨性等物理和化学性质,在汽车、包装、基础设施、纺织和渔具等行业有着广泛的用途<sup>[1]</sup>。PA 最早在丝袜中使用,后来逐渐在降落伞、地毯、轮胎帘子线、渔网和安全气囊中使用。随着复合材料改性技术以及新品种的不断发展,各类工程用 PA 的产量也有了大幅提高,在五大工程塑料中,PA 产量与消耗量均居第一。全球每年用量最大的 PA 产品是 PA66 与 PA6,主要用于纤维和工程塑料领域。其中,PA66 在工程塑料消费占比为 58%,纤维消费占比为 38%,PA6 在纤维中的占比约为 70%,在工程塑料中的占比约为 30%<sup>[2]</sup>。

### 1 PA6 消费及回收现状

PA6 通过水辅助己内酰胺(CPL)开环聚合在工业上生产,截至 2022 年,全球 PA6 的产能为 1 030 万 t/a,其中我国的

产能占全球总产能的 60%,约为 611 万 t/a,2022 年我国 PA6 产量 443.3 万 t/a。截至 2022 年底,恒逸石化、聚合顺、江苏海阳和锦江科技等几家企业的 PA6 产能名列前茅。大规模的塑料生产会形成大量的塑料废弃物,这会带来一些不容忽视的环境问题,如废弃物处置不当会对土地和海洋造成污染,而以 PA 为基础的废弃渔网约占海洋废弃塑料的 10%<sup>[3]</sup>。此外,PA 生产的废气会加剧温室效应<sup>[4]</sup>。由于 PA6 废料难以降解,如果不采用合适的方法进行回收处理,则会严重制约 PA6 行业的可持续发展,因此,开发高效、可持续的 PA6 回收技术势在必行。

目前,世界范围内以石油为基础生产的 CPL 是 PA6 的重要原料之一<sup>[5]</sup>,而 PA6 的下游产品中,地毯(30%)和工业丝(23%)占比较大,因此,对 PA6 进行回收的主要来源为废地毯、渔网丝及帘子布等,这些废料体量大,容易分离且回收成本低,便于循环经济的进行<sup>[6]</sup>。对废旧 PA6 制品进行回收处

**通信作者:** 姜立忠,博士,高级工程师,主要从事高分子材料合成和应用开发工作

**收稿日期:** 2024-04-14

**引用格式:** 朱荣,姜立忠. 废旧尼龙 6 回收技术的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 187-192.

ZHU Rong, JIANG Lizhong. Research progress in recycling technology of waste nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 187-192.

理,不仅有利于塑料废弃物的回收利用,降低CPL的生产成本,还对环保、绿色化学等理念的深入有促进作用。目前PA产业的成本压力逐渐增加,因而PA制品回收技术的研究与开发显得更为重要。

## 2 废旧PA6的预处理

废旧PA6再生前需进行清洗、分类、除杂等预处理。废旧PA6的来源大致可归纳为3大类:(1)聚合时的废料,在聚合反应中,若生产过程控制不到位、原料质量不稳定,易导致废料的产生,这类废料主要是生产时产生的残渣和没有完全固化的产物,这种废料一般被视为达不到产品标准或者客户的需求,且无法再用于后续成型加工;(2)成型加工时产生的废料,主要包括PA6剩余物、报废的PA6产品以及成型中产生的PA6残渣,比如在注塑、挤出时,部分PA6没有完全利用,还有些产品未通过测试或无法满足用户需求,这些废料可以进行回收处理;(3)使用后的废弃物,例如使用过的废旧渔网丝、包装物等,由于这些废料具有较强的耐高温、抗腐蚀等特性,难以降解,从而对环境产生潜在的威胁。因此,对废旧PA6进行回收再生迫在眉睫。

废旧渔网丝是PA6再生的主要来源之一,具有纯度高、易回收的优点。每年废弃、丢失于深海的渔网高达640 000 t<sup>[7]</sup>。目前市场上废旧渔网丝造粒后的价格为10 000元/t左右,CPL价格约为13 000元/t,可见对废旧PA6进行回收具有良好的经济效益。

### 2.1 鉴别

由于废旧PA6制品通常会含有其他高分子材料(如PA66、聚丙烯)及一些添加剂、胶黏剂等,因此,在回收前需进行一系列预处理,以尽可能地剔除杂质,保证后续回收工艺的高效性与经济性。传统分离PA6与PA66地毯主要通过人工视觉和触觉来辨别,该方法效率低且准确率波动较大。Allied Signal与DSM共同研发出一种类似于电烙铁的手持识别装置,其前端有3个可精确控制温度的区域,分别为180、255、280 °C,均高于聚丙烯、PA6和PA66的熔点,当按压到地毯上时,便会出现不同的印记,由此来区分这3种材料<sup>[8]</sup>。近年来,近红外分析技术(NIR)由于具有高精度、易操作等优点,愈来愈多地被用于塑料的分类鉴别<sup>[9]</sup>,如美国多家公司研发了手持式NIR地毯鉴别仪,能精确分辨PA6和PA66等多种高分子以及共聚物;巴斯夫Trinami X公司将微型NIR仪与无线云端相结合,仅通过便携式手持设备就能完成对塑料的分类,极大简化了回收流程,并提高了回收准确性与再利用率。

### 2.2 分离

目前,PA6废弃物的分离主要有手动分选、风力分选、磁力分选和静电分选等,这些方法都需要根据物料的特性选择合适的分离方式<sup>[10]</sup>。针对颜色差异较大的原料,手工分选法会更高效便利;风力分选适用于废料中各组分密度差距较大时,一般使用的设备为空气摇床,在风力、重力等综合作用下,轻、重塑料粒子会因密度不同而背向移动,以实现分离的目

的;磁力分选的目的是剔除废料中含磁性的组分(如钢铁、铁屑等);静电分选是利用各组分摩擦带电存在较大差异的特性,将其有效分离。

### 2.3 粉碎

为使废旧PA6再生利用更加便利与高效,需对原料进行粉碎,通常是利用切割机、破碎机或磨粉机以机械方式将其破碎成细小的粉末。常用的破碎方法有两种,分别是常温粉碎法和深冷粉碎法<sup>[11]</sup>。常温粉碎是指在室温条件下对样品进行机械破碎;深冷粉碎需使用液氮、液氩等制冷剂,使样品温度降至-196 °C以下再使用粉碎设备粉碎。

### 2.4 清洗及干燥

清洗步骤在PA6废料再生过程中起关键作用,它能有效去除原料中的杂质,大大提高回收产品的品质。常用的清洗方法有两种。一种是借助热风、机械或气力对废料进行清洗的物理方法。其中,热风清洗是物理法中最常见的,具有操作简单、能耗较低的优点,利用高温热风能有效去除PA6废料中污垢、油脂等杂质。机械清洁是用机械方法对废料进行切割、粉碎和研磨等处理,去除其中的杂质。气力清洁是利用高压气流对废品进行分筛除杂。另一种是利用溶剂或酸碱清洗的化学方法。溶剂洗涤法是将废料中的油脂、污物等可溶性杂质溶于溶剂后去除。酸碱清洗,即用酸、碱将废料中的氧化物和水垢清除掉。

干燥是在高温条件去除废料中的水分,以满足后续加工需求。通常废旧PA6的水分含量很高,在生产加工时会产生水蒸气,从而影响产品的品质,所以需要废旧PA6进行干燥。目前,主要有烘干、热风干燥和蒸气干燥3种方法。具体的处理方法应根据废料要求和处理设备的条件而定。烘干是将PA6回料放在烘箱中进行加热和干燥;热风干燥是通过热风的辅助快速蒸发掉PA6废料中多余的水分;蒸气干燥是指利用水蒸气的超高热能将废料中的水分汽化并去除。干燥特征曲线可以反映干燥速率与水分含量的关系,是确定干燥速率、水分含量及干燥最终状况的重要依据,通常可以通过该曲线对干燥过程进行有效的控制,防止偏差的产生。

PA6地毯通常包括PA6、聚丙烯衬层和丁苯胶黏剂成分,一般可采用3种方法将PA6地毯中的PA6纤维分离出来:①利用机械装置与人工相结合的方式,将PA6地毯中的聚丙烯内衬手动剥离,然后通过开松机和破碎机将PA6纤维破碎,并过滤多余的粉末状胶粒部分;②用锤式粉碎机对整个地毯进行粉碎,将其中的土、胶乳等杂质通过筛分去除,然后按密度差异,用沉降法把PA6和聚丙烯纤维分开;③用脂肪酸水溶液溶解PA6地毯,从而将PA6从地毯中分离出来。另外,用作安全气囊的PA6纤维回收后能采用化学溶解的方法去除杂质实现分离。然而,用作帘子布的PA6较难从轮胎中分离,至今仍无很好的回收方法。

## 3 废旧PA6的回收再利用

目前,废旧聚合物材料的回收再利用方式主要有以下4种:填埋处理、能量回收、物理回收及化学回收<sup>[12]</sup>。

### 3.1 填埋处理

填埋是指通过土壤中的微生物将废旧塑料自然降解的过程,由于其成本低廉,操作简便,无须复杂的处理设备,是最早期处理废旧PA6等塑料制品的方式,但废旧塑料在土壤中自然降解周期长达几十年乃至数百年,不仅占用大量土地资源,且难以降解的成分经长期风化、物理沉降后生成的微塑料或纳米塑料随垃圾渗滤液向地表和土壤中迁移,污染土地及地下水资源,严重影响生态平衡<sup>[13]</sup>。

考虑到生态可持续性发展,采用填埋方式处理废旧塑料,既不能满足处理要求,又不符合绿色可持续发展理念。因此,需提前对废旧塑料填埋处理方式进行生态影响评价,以选择合适的处理方式,比如可降解塑料直接填埋,对于那些自然降解速度慢、具有一定环境危险性的废旧塑料,可采用其他的处理方法。

### 3.2 能量回收

能量回收即采用焚烧的方式破坏废弃塑料分子间化学键,回收其放出的能量。大部分塑料制品在800~1200℃的高温环境下燃烧时,超过80%的物质都会被氧化成小分子化合物,释放出的热量可以用来发电或供暖<sup>[14]</sup>。焚烧法是一种低成本、高效率的废旧塑料处理方法,可以取代燃煤作为补充能源,具有重要的应用价值。因此,对于数量较少、不易大规模回收或难以分离的废旧塑料,可利用焚烧法进行能量回收。但由于废旧PA6制品中含有大量的N、O元素,在焚烧的过程中会产生有毒的HCN、CO等大气污染物<sup>[15]</sup>,且增加环境中的碳排放,造成环境污染,因此使用的次数也比较少。

### 3.3 物理回收

物理回收即机械回收,指在不改变聚合物的基本情况下对其进行重塑,是应用最广泛的材料回收方式。初级机械回收是指通过粉碎、挤出或注塑等方式对废旧PA6进行重新加工,但这种方式得到的再生产品质量较差、附加值较低,需要通过添加其他PA6新料及助剂来满足性能要求。

利用物理方法回收废旧PA6,可从塑料制品或地毯中进行回收。例如,拜耳和梅赛德斯-奔驰公司将玻璃纤维增强及改性PA6弹性体制备的座椅靠背及壳体回收,经过一系列回收工艺流程后,再与PA6正牌料混合以制作工程部件<sup>[16]</sup>。对于地毯的回收再利用,可将地毯切成较小的碎片,再经重新加工,从而得到可再生的塑料颗粒<sup>[17]</sup>。从地毯中获得的再生材料能和其他材料结合重新发挥作用。Verma等<sup>[18]</sup>以废PA地毯产生的高分子为原料,将环氧树脂与固化剂混合注入地毯材料中,结果显示,所制得的材料吸水性能极低,各样品在不同的浸泡时间下质量最大增加4.5%,显示出了良好的抗湿性能。另外,由废旧地毯制得的该类材料可以转换成例如仪表盘、面板、墙砖等轻质部件。Ucar等<sup>[19]</sup>开发了一种由废旧地毯纤维和水泥混合而成的轻质水泥基复合材料,发现随纤维用量的增加,复合材料的密度降低,弯曲强度随密度的增加而提高。轻质复合材料的密度为0.7~1.0 g/cm<sup>3</sup>,相当于普通混凝土密度的30%~40%。该轻质复合材料不仅具有

防潮、防白蚁的功能,而且还具有很强的韧性,可用于建筑的底层、壁板和户外结构等。

溶解/再沉淀技术是一种特殊的机械回收技术,一般先将PA6样品于其匹配的溶剂中溶解,然后与非溶剂沉淀剂作用进行沉淀,从而实现对PA6的分离和提纯。该方法采用绿色有机溶剂,因此具有很大的研究前景。当前,以氯化钙/乙醇/水(CEW)为代表的绿色溶剂得到了广泛的研究。Rietzler等<sup>[20]</sup>以PA/羊毛混纺为原料,利用CEW溶剂系统实现了对PA的选择性及无损溶出,但残余的钙离子会对后续纺丝过程产生一定的影响,进而影响制品品质,故后续去除钙离子的问题还有待深入研究。

物理回收法已经成为一种较为成熟的工艺,在市场上被大多数企业所使用,具有较好的经济效益和易于操作的特点,是目前废旧PA6的主要处理方式。然而,部分回收的PA6需进行二次加工,才能达到生产高质量PA6的要求,而且在某些条件下,废旧PA6仅能进行部分回收。

### 3.4 化学回收

化学回收又称作裂解回收技术,即通过化学反应将废旧PA6解聚为单体、低聚物或其他低分子量化合物,使那些不适合机械循环的塑料能够“再循环”和“向上循环”。这种解聚方法也被称为三级回收,但该回收工艺较为复杂,对于生产所需的投资、工艺的分离要求较高,还有待学者继续加以研究。常见的化学回收技术主要有水解法、氨解法、醇解法和离子液体法等。

#### 3.4.1 水解法

水解法即利用废旧PA6与介质水发生化学反应,使其完全降解为小分子。通常解聚剂为H<sub>2</sub>O,将PA6回料中的高分子在高压、高温(270~320℃)工艺条件下解离成小分子物质。水解法包括亚/超临界水解法和酸碱水解法。

亚/超临界水是一种特殊状态的水,物理性质介于气液之间,对PA6有很好的溶解作用,具有较好的应用前景<sup>[21]</sup>。由于亚/超临界水解法具有能耗低、高效环保等优势,在废料回收处理中得到了广泛应用。詹世平等<sup>[22]</sup>以PA6废料为样品,验证了一种新的亚临界水回收工艺,经过工艺条件优化后CPL收率可达96%。

此外,向水中添加液体酸(盐酸、硫酸、磷酸)、固体超强酸(磷钨酸)以及无机碱(氢氧化钠)等物质作为水解反应的催化剂也可加速解聚。陈晋阳等<sup>[23]</sup>以磷钨酸为催化剂,研究了不同催化剂用量与裂解时长对PA6解聚的影响,研究表明相同温度下催化剂用量与水解速度成正比。在催化剂用量固定的情况下,随着裂解时间的进行,PA6的反应速率也随之增大,但随着化学反应愈来愈趋近于平衡状态,延长裂解时长对6-氨基己酸产量的影响愈来愈小。李桃桃等<sup>[24]</sup>通过浸渍法制备活性炭负载磷钨酸催化剂(HPW/C),用于水解法回收PA6废料的研究。结果表明,固定磷钨酸(HPW)负载量为45%,260℃下反应1h后,PA6的降解率为83%,CPL的收率为56%。徐千惠等<sup>[25]</sup>报道了一种PA6废料在亚临界水中的

催化水解新工艺。实验结果证明,PA6解聚度与温度成正比,温度为280℃时PA6解聚度为100%,CPL收率为84.6%。此外,加入磷磷酸作为催化剂后可以进一步降低裂解温度至260~270℃,并有效提升CPL收率。

相对于亚/超临界水解而言,酸碱催化剂的使用能够有效减少反应过程中的能耗,提高反应速度。但酸碱的使用不仅会造成设备的腐蚀,还会在反应中产生大量废水,需先对其进行中和,再回收单体,操作繁琐,不利于催化剂的循环利用,因此仍需寻找低能耗经济型新型催化剂或对催化剂进行化学改性来提高催化活性并能有效减少酸碱对生产设备的腐蚀。

#### 3.4.2 氨解法

利用氨气将PA6制品解聚为所需单体的方法称为氨解法,该法主要用来回收高分子量的废旧PA6。Mckinney<sup>[26]</sup>在温度300~350℃、压力6.8 MPa及以磷酸铵为催化剂的条件下,对PA66/PA6混合物与氨气的反应进行了研究,在反应过程中通过持续除去生成的水,使平衡向产物方向移动。回收的单体产品一般包括己二胺(HMD)、5-氰戊酰胺(CVAM)、己二腈(ADN)及CPL与6-氨基己酸酰胺(ACAM)和6乙腈(ACN),大多数单体可以通过氢化反应转化为HMD。Chawla等<sup>[27]</sup>对PA6/PA66的混合体系进行了氨解机理的研究,其作用机制主要有酰胺键的断裂、酰胺末端的脱水及存在于PA6中环内酰胺的加环开环等。此外,Duch等<sup>[28]</sup>也对PA66/PA6混合物的高温氨解进行了研究,所得产物有CPL、6-氨基丁腈、己二腈、六亚甲基二胺等物质。

经氨解法回收的单体纯度高且回收效率高,可直接用于合成新的PA6、PA66,达到闭环循环利用的目的,但回收的单体需进行加氢反应,且存在催化剂易失活、操作复杂等问题。

#### 3.4.3 醇解法

醇解是通过醇与PA6反应,使其裂解为小分子化合物的一种方法,该法通常使用甲醇、乙醇在高温、高压的条件下进行。醇解时,醇基取代PA6链上的酰胺基,生成中间产物聚酰胺醇,可进一步通过水解等化学反应将聚酰胺醇转化为其他有用物质。Kamimura等<sup>[29]</sup>发现PA6可以在1 h内被醇类完全分解。醇解法能够有效脱除PA中的含氧基团,得到高纯的聚酰胺醇,可用于不同PA的回收,但甲醇易燃易爆,且醇解副产物可能有害,在生产、管理等方面需严格控制。

#### 3.4.4 离子液体法

离子液体具有特殊物理和化学性质,如低可燃性与不挥发性,它作为一种绿色催化剂和溶剂,被广泛应用于多种类型的反应中。Yamamoto等<sup>[30]</sup>根据这些性质,提出了一种废旧PA6回收的新工艺,如图1所示。Kamimura<sup>[31]</sup>选用过量离子液体[Emim][BF<sub>4</sub>]和质量分数为5%~10%的4-二甲氨基吡啶(DMAP),在300℃下,将PA6催化反应60 min后CPL收率为55%~86%。夏晓莉等<sup>[32]</sup>使用[Emim]Br作为溶剂溶解PA6,6.25% PA6在180℃下反应1.5 h,其收率为96.18%。陈晋阳等<sup>[23]</sup>对PA6在水和离子液体[Bmim]Cl体系中的解聚进

行了探究,实验结果表明,[Bmim]Cl/H<sub>2</sub>O质量比为13.4:100,170℃反应8 h后PA6解聚率为94.1%,CPL收率为30.7%。

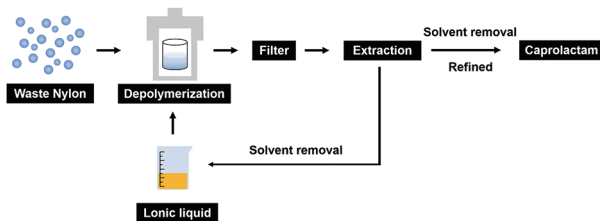


图1 离子液体回收PA6工艺流程

Fig. 1 Technological process of recycling PA6 with ionic liquid

离子液体法反应条件温和,且工艺过程与副产物对环境污染小,离子液体可重复利用,但价格昂贵且CPL收率较低,有待进一步研究。

#### 3.4.5 其他方法

为了兼顾高效的催化效果和低能耗,研究者们都致力于寻找一种低能耗经济型新型催化剂或对催化剂进行改性来提高催化活性。例如2019年,Alberti等<sup>[33]</sup>报道了在220~260℃微波辐射下,于乙酸酐中使用DMAP催化剂,可将PA6解聚为N-酰化己内酰胺,产率为22%~78%,但该产品不是工业PA6前体,转化为CPL需要额外的步骤,且DMAP有高毒性,可能会污染CPL。2020年,Kumar等<sup>[34]</sup>报道了一种有效的钌胍酰胺氢化催化剂,可催化PA6在二甲基亚砜(DMSO)中解聚为氨基醇,该反应需要较长的反应时间、高H<sub>2</sub>压力和昂贵且潜在有毒的Ru催化剂,回收的单体产率为24%~48%。2022年,Wursthorn等<sup>[35]</sup>通过市售易得的镧系元素三酰胺基催化剂Ln[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>选择性将PA6解聚为母体单体CPL,解聚过程无须溶剂参与且具有高度选择性,最终产率高达90%,该反应条件温和,仅需在240℃温度下进行,能耗较低。

除此之外,学者们还通过酶解、热解等方法来回收PA6。酶解反应是利用酶催化降解PA6的一种方法。Jožefa等<sup>[36]</sup>选用58种真菌对PA6进行酶解反应测试,实验结果表明,两种木质素分解真菌P. chrysosporium与Bjerkandera adusta能分解PA6为氨基己酸,且P. chrysosporium真菌活性高于Bjerkandera adusta真菌。酶解法反应条件温和、产物一般是绿色环保的小分子,无毒无害,且有较高的转化率,但较难找到合适的酶种类,研究较为困难。热解反应需高温条件,且反应过程复杂、副产物多、难以大批量生产,目前国内外对热解过程的研究较少。

## 4 废旧PA6回收技术实践

PA6通常由CPL水解开环聚合而制得,但CPL的开环聚合属于可逆反应,平衡状态下的转化率通常在90%左右,最终得到的聚合物经萃取后仍含有7%~8%的CPL单体和1.5%的低聚物,如果直接排放,会浪费大量的单体,导致生产成本较高。浓缩液直接回用技术是目前世界上使用最广泛、也是对萃取水中CPL回收处理应用的技术。该工艺过程是将PA6生产时产生的废水如反应塔顶冷凝液、萃取

水等,通过三效蒸发浓缩,使其浓度达到80%左右后直接回收用于聚合生产。Karl Fisher公司将约80%的浓缩液直接送入聚合装置内聚合制成工程塑料、短纤及PA6膨体长丝(BCF)。该工艺操作简单,耗能少,可有效降低CPL单耗。但是,在蒸发过程中,会出现低聚物的析出,特别是三效蒸发后,高浓度的浓缩液更容易析出,导致管路堵塞,降低了CPL的回收量,所以目前主要应用于低附加值的产品。

为了削减三效蒸发过程中产生的低聚物对物料运输及后续聚合的干扰,目前国内外研究人员正致力于PA6解聚成CPL或氨基己酸单体的“闭路循环”工艺的研究,即在一定条件下引入催化剂,将低分子聚合物解聚成可以聚合使用的CPL或者氨基己酸。早在20世纪末,美国杜邦、德国巴斯夫等公司就研发出PA6回收技术并应用于生产实践。杜邦主要是以氨解法回收PA6和PA66的混合废料,通过向废料中通入氨气,得到解聚的单体蒸汽,这些蒸汽最后被上方的冷凝装置收集。巴斯夫主要使用酸(磷酸、亚磷酸等)或碱(碱金属氢氧化物、碱金属氧化物等)对废旧PA6进行解聚,经实验表明,这种工艺具有较短的解聚时间和较高的解聚率等优点,已实现废旧PA6地毯的回收利用。DSM公司和Allied-Signal公司在340 °C, 1.5 MPa的条件下将PA6地毯解聚为单体,CPL收率可达92%<sup>[37]</sup>。Lurgi公司将三效蒸发液分离出的低聚物在过热蒸汽340~360 °C、压力5 kPa、温度255 °C、磷酸催化条件下解聚为CPL单体<sup>[38]</sup>。日本东丽公司将回收的渔网制造的再生塑料和其他材料通过解聚和再聚合技术制造PA6纤维(N6CR)纱线、纺织品和其他产品,并于2023年开始正式销售,公司利用独特的化学再生技术,建立了年产约400 t的生产线,实现了以往很困难的高附加值PA6纱线的生产。

近年来,国内部分企业也都致力于废旧PA6的回收。恒天中纤纺化无锡有限公司等企业采用三效蒸发法对萃取水进行三效蒸发浓缩后滤除残渣及杂质,然后与新的CPL按照一定比例进行配比,将其送入聚合装置回用生产PA6短纤或高黏非纤维树脂。山东鲁西化工有限公司在三效蒸发浓缩基础上增设压滤装置以提高浓缩液的纯度,实现了对高浓度低聚物的有效分离,并将其回收再聚合,用于制备中黏常规纺切片。采用浓缩液直接回用,虽可降低CPL的单耗,但只适合短纤等低附加值产品,而高速纺丝则需要较高品质的CPL,比如CPL新料或是回收后经解聚、提纯的CPL与一定比例的CPL新料的混合物。福建立恒涂料有限公司、阳煤新材料太原化工有限公司等几家公司均采用Lurgi公司的工艺包,将三效蒸发后的萃取水经齐聚物分离、解聚、精馏后得到CPL,这些CPL均可再用于聚合反应生产民用纺丝切片。2012年,广东巨洋环保科技有限公司开发了一种在高温条件下将PA6废料裂解成CPL的方法,并使用回收得到的CPL再次生产为可供使用的PA棒材,具有良好的经济效益<sup>[39]</sup>;2021年,金华市广拓新材料科技有限公司研发了一项利用溶剂溶解/再沉淀法制备再生PA6纤维的技术,该法对原料

损伤较小,再生PA6性能较佳,可用于后续生产工艺<sup>[40]</sup>。北京三联虹普新合纤技术服务股份有限公司集三效蒸发、齐聚分离和解聚工艺于一体,解决了CPL单体和低聚物有效分离的难题,回收的CPL可达到正牌CPL的水平,确保了参与聚合的原料品质,使其单耗从常规小聚合的1.040 kg降到1.001 kg,大大降低了原料的成本和固体残渣物的损失,同时降低了20%以上能源消耗<sup>[41]</sup>。

## 5 结语

目前,废旧PA6制品的回收利用技术或多或少存在局限性:填埋处理法降解周期漫长,且对环境污染严重;能量回收法在焚烧的过程中产生大量有毒气体,对大气造成污染,不符合“碳中和”的理念;化学循环回收法工艺复杂,且生产所需的投资较为昂贵。因此,业内废旧PA6回收技术主要以一级、二级物理回收法为主。

近年来化学回收技术的迅速发展为传统废旧PA6制品再生提供了新思路,未来PA6废料化学回收的主要方向是:

(1)开发降解彻底、反应温和、绿色环保的化学回收技术;

(2)研究PA6废料回收方法并积极推进其产业化,设计降低能耗的可行性方案;

(3)发挥并综合利用常见化学回收法各自优点,开发一种工艺简单、经济实用的废旧PA6制品回收的复合型技术路线。

## 参考文献

- [1] SHAKIBA M, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(9):3 368–3 383.
- [2] PENG C, et al. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(20):13 930–13 935.
- [3] ROMERO-GÓMEZ M I, et al. *Construction and Building Materials*, 2023, 387. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2023.131675.
- [4] NICHOLSON S R, et al. *Joule*, 2021, 5(3):673–686.
- [5] SAHOO S K, et al. *Sustainable fibres for fashion and textile manufacturing*[M]. Cambridge:Woodhead Publishing, 2023.
- [6] ŽAGAR E, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(31):11 818–11 826.
- [7] SAHOO P P, et al. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 2022. DOI:10.1080/02648725.2022.2152629.
- [8] 魏丹毅,等. *广东化工*, 2008, 35(2):58–61, 92.  
WEI Danyi, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2008, 35(2):58–61, 92.
- [9] MIKULEC V, et al. *Processes*, 2023, 11(8). DOI: 10.3390/pr11082360.
- [10] SONDH S, et al. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2024, 37. DOI:10.1016/j.scp.2023.101337.
- [11] OLUWOYE I, et al. *Sustainability*, 2023, 15(21). DOI: 10.3390/su152115651.
- [12] MINOR A J, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 447. DOI: 10.1016/j.cej.2023.145333.
- [13] ZHANG F, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 282. DOI:

- 10.1016/j.jclepro.2020.124523.
- [14] MOJAVER P, et al. Plastic waste treatment and management: Gasification processes[M]. Cham: Springer Nature Switzerland, 2023.
- [15] LIM J, et al. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 169:685–696.
- [16] 戚嵘嵘,等.工程塑料应用,2006,34(10):4–6.  
QI Rongrong, et al. Engineering Plastics Application, 2006, 34(10):4–6.
- [17] 李强,等.合成纤维工业,2021,44(3):7–11.  
LI Qiang, et al. Synthetic Fiber Industry, 2021, 44(3):7–11.
- [18] VERMA R K, et al. Conference Series: Materials Science and Engineering, 2022, 1228(1). DOI: 10.1088/1757-899X/1228/1/012008.
- [19] UCAR M, et al. International Journal of Clothing Science and Technology, 2011, 23(4):242–248.
- [20] RIETZLER B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(40). DOI:10.1002/app.51170.
- [21] 陈劲,等.分子科学学报,2021,37(5):443–452.  
CHEN Jin, et al. Journal of Molecular Science, 2021, 37(5): 443–452.
- [22] 詹世平,等.环境污染与防治,2008,30(1):68–71.  
ZHAN Shiping, et al. Environmental Pollution & Control, 2008, 30(1):68–71.
- [23] 陈晋阳,等.现代化工,2007,27(S2):243–244.  
CHEN Jinyang, et al. Modern Chemical Industry, 2007, 27(S2): 243–244.
- [24] 李桃桃,等.现代化工,2019,39(6):111–115.  
LI Taotao, et al. Modern Chemical Industry, 2019, 39(6):111–115.
- [25] 徐千惠,等.东华大学学报(自然科学版),2023,49(4):44–52.  
XU Qianhui, et al. Journal of Donghua University(Natural Science), 2023, 49(4):44–52.
- [26] MCKINNEY R J. EP0675871A1[P].1994-12-04.
- [27] CHAWLA K, et al. Advances in Materials Science and Engineering, 2020, 44:205–221.
- [28] DUCH M W, et al. Applied Catalysis A: General, 2007, 318: 190–198.
- [29] KAMIMURA A, et al. ChemSus Chem, 2008, 1:82–84.
- [30] YAMAMOTO S, et al. Chemistry Letters, 2009, 38(11):1 016–1 017.
- [31] KAMIMURA A, et al. Green Energy & Environment, 2019, 4(2): 166–170.
- [32] 夏晓莉,等.广东化工,2013,40(14):3–4.  
XIA Xiaoli, et al. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(14): 3–4.
- [33] ALBERTI C, et al. ChemistrySelect, 2019, 4:12 638–12 642.
- [34] KUMAR A, et al. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(33):14 267–14 275.
- [35] WURSTHORN L, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(4). DOI:10.1002/anie.202212543.
- [36] JOŽEFA F, et al. Chemosphere, 2007, 67(10):2 089–2 095.
- [37] BRAUN M, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1999, 38(3):471–484.
- [38] 张婷婷.山西化工,2017,37(6):30–31.  
ZHANG Tingting. Shanxi Chemical Industry, 2017, 37(6): 30–31.
- [39] 林春涛. CN102675627A[P]. 2012-09-19.  
LIN Chuntao. CN102675627A[P]. 2012-09-19.
- [40] 蒋双英,等. CN112853534A[P]. 2021-05-28.  
JIANG Shuangying, et al. CN112853534A[P]. 2021-05-28
- [41] 孙楠楠.纺织服装周刊,2011(32):30–31.  
SUN Nannan. Textile & Apparel Weekly, 2011(32):30–31.

(上接第186页)

- [29] 郑守银,等.塑料,2022,51(4):22–27.  
ZHENG Shouyin, et al. Plastics, 2022, 51(4):22–27.
- [30] 马镜涵,等.工程塑料应用,2023,51(3):64–68.  
MA Jinghan, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 64–68.
- [31] 张庆,等.塑料,2023,52(1):180–186.  
ZHANG Qing, et al. Plastics, 2023, 52(1):180–186.
- [32] 黄佳佳,等.工程塑料应用,2019,47(10):69–74.  
HUANG Jiajia, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):69–74.
- [33] 欧阳宇,等.塑料工业,2023,51(5):81–85.  
OUYANG Yu, et al. China Plastics Industry, 2023, 51(5):81–85.
- [34] 赵焕平,等.塑料,2022,51(4):28–33.  
ZHAO Huanping, et al. Plastics, 2022, 51(4):28–33.
- [35] 钟厉,等.塑料,2022,51(5):29–36.  
ZHONG Li, et al. Plastics, 2022, 51(5):29–36.
- [36] 吴俊超,等.工程塑料应用,2023,51(2):74–83.  
WU Junchao, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(2): 74–83.
- [37] 高猛,等.工程塑料应用,2022,50(11):55–60.  
GAO Meng, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11): 55–60.
- [38] 栗彬琦,等.汽车工艺与材料,2018(11):12–14.  
LI Binqi, et al. Automobile Technology & Material, 2018(11): 12–14.
- [39] 赵丰,等.塑料,2020,49(4):58–64.  
ZHAO Feng, et al. Plastics, 2020, 49(4):58–64.
- [40] 王晗.车用碳纤维复合材料层合板失效分析[D].上海:东华大学,2024.  
WANG Han. Failure analysis of carbon fiber laminated composites for automotive applications[D]. Shanghai: Donghua University, 2024.
- [41] 刘国平,等.贵阳学院学报(自然科学版),2021,16(2):83–87.  
LIU Guoping, et al. Journal of Guiyang University (Natural Science), 2021, 16(2):83–87.