



聚氨酯废物处置和利用技术研究进展

杨方雄^{1,2}, 谭全银³, 朱卫平⁴, 梁媛¹, 任慧清⁵, 吕溥^{2,3,6,✉}

1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 苏州 215000; 2. 清华苏州环境创新研究院, 苏州 215000; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084; 4. 青海省固体废物污染中心, 西宁 810000; 5. 苏州清咨威特环保科技有限公司, 苏州 215000; 6. 国家黄河流域生态保护和高质量发展联合研究中心, 北京 100012

摘 要 聚氨酯是世界上五大常用聚合物之一, 2021 年全球产量为 $2\,472\times 10^4$ t, 聚氨酯寿命结束后的处理成为亟需关注的固废处理问题。焚烧、填埋和回收利用是处理聚氨酯废物常见的方法。填埋法的局限性在于占用大量土地空间, 且聚氨酯难自然降解, 虽然可通过人工添加微生物进行生物降解, 提高聚氨酯废物的降解速度, 但处理成本高, 工程实现难度大。部分焚烧法可回收热能, 但聚氨酯废物不完全燃烧会造成二次污染, 通过在工业窑炉中掺烧聚氨酯废物可以协同利用原有设施处理烟气的二次污染, 节约烟气处理成本。物理回收法能对聚氨酯废物进行全量化利用, 但再生产品性能相对较差。化学回收法的产物为多元醇或其他低聚物等原料单体, 但处理成本相对高, 产物分离提纯难, 工业化应用有待推进; 本文对多种化学回收处理方式的优缺点进行了总结, 对其未来工业化的发展方向进行了展望。

关键词 聚氨酯; 焚烧; 生物降解; 物理回收; 化学回收

聚氨酯 (PU) 是一种重要的高分子材料, 其中多异氰酸酯和链延长剂组成的晶态区域决定了聚氨酯产品的强度和硬度, 聚醚或聚酯链组成的非晶态区域决定了聚氨酯产品的弹性、吸收和伸长率的特性^[1-3]。2021 年底全球的聚氨酯产量已达 $2\,472\times 10^4$ t, “十三五”期间, 我国已成为全球最大的聚氨酯原材料和制品的生产基地, 也是其应用领域最广的地区, 主要类别的原材料产能占比均超过全球产能的三分之一, 2016—2020 年我国各类聚氨酯的消费产量如图 1 和图 2 所示^[4-6]。聚氨酯可分成线型的热塑性 PU (弹性体) 和体型的热固性 PU (泡沫塑料), 在泡沫塑料中软质聚氨酯泡沫 (PUF) 消费量大于硬质聚氨酯泡沫 (PUR) 消费量, 在软质聚氨酯泡沫中传统的软质聚氨酯泡沫、粘弹性及高弹性泡沫分别占 80%、15% 和 5%^[7]。

我国全面建设小康社会以来, 使用了大量聚氨酯材料的家庭汽车和冰箱的家庭保有量越来越高, 随着相关行业技术及产品的不断推陈出新, 其更新换代的周期大大缩短。在废弃汽车和冰箱拆解过程中会产生大量的废弃聚氨酯材料, 对于聚氨酯废物的随意处置可能给环境带来严重的破坏, 填埋等粗放性处置也造成了土地和生产原料的资源浪费, 所以如果对其能够进行资源化利用, 则可促进固体废物的循环化利用。

聚氨酯废物的减量化处理方式有焚烧法、生物降解法、物理回收法和化学回收法, 其优缺点如表 1 所示。聚氨酯废物的焚烧虽可以从聚氨酯废物中获取一定的能量, 但在焚烧过程中聚氨酯废物的不完全燃烧会产生有毒气体。在填埋中, 聚氨酯废物的稳定性导致难被分解, 并且吸附附近环境中的重金属等有害物质^[8], 同时占用填埋空间。目前, 热塑性塑料废物的回收利用的增长趋势越来越强^[9], 回收利用也将会成为处理聚氨酯废物的主流。在聚氨酯产品无法再使用或修复, 将它们回收后再投入生产, 以此降低对自然资源开采的需求^[10], 且回收利用能最大限度的减少填埋量, 降低固体废物对环境的影响, 符合循环经济和无废理念^[11]。

本文除分析各种聚氨酯废物资源化利用方式的优劣外, 从各方式处理产物的角度, 对今后聚氨酯废物处理发展的研究方向进行展望, 以期获得更多更纯净的单体原料和再生聚氨酯产品, 减少对化石油气的依赖, 使聚氨酯废物对环境影响达到最小。

收稿日期: 2024-02-05 录用日期: 2024-04-24

基金项目: 中国工程院战略研究与咨询项目 (2023-HZ-22); 清华大学-丰田研究中心: “城市减污降碳协同增效关键技术及示范”课题 (20223930042); “黄河流域生态保护和高质量发展联合研究项目”资助 (2022-YRUC-01-0301)。

第一作者: 杨方雄 (1997—), 男, 硕士研究生, 2631618188@qq.com ✉通信作者: 吕溥 (1982—), 男, 博士, 研究员, Lyupu@tsinghua.edu.cn

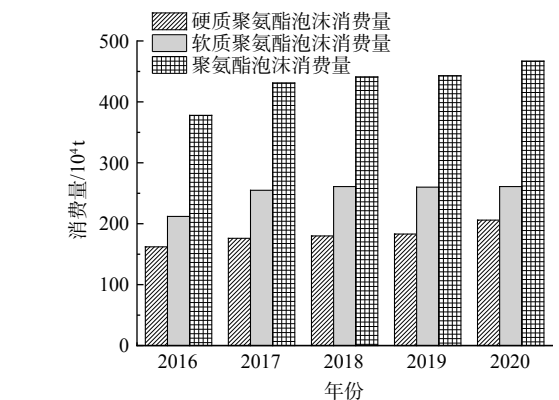


图 1 中国聚氨酯泡沫消费^[4]

Fig. 1 PU foam consumption in China^[4]

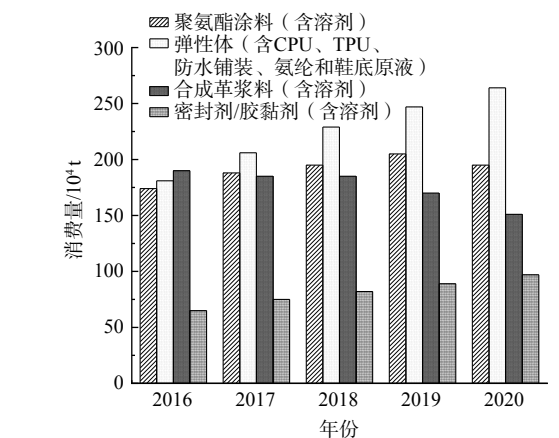


图 2 中国非泡制聚氨酯产品消费^[4]

Fig. 2 non-foamed PU products consumption in China^[4]

聚氨酯废物资源化方式		优点	缺点	产物
焚烧法	和城市垃圾混合焚烧 回转窑焚烧	具有显著减容效果，部分工艺可回收利用热能	不完全燃烧时易造成二次污染	CO ₂ 、氮氧化物
填埋法	—	处理成本低，处理规模大	高土地占用面积，高火灾风险，对土壤和地下水造成污染	—
生物降解法	—	环境风险低，前期投入成本低	选择性较高，处理能力有限	CO ₂ 、CH ₄ 和H ₂ O
物理回收法	作为填料 粘合成型 热压成型	可直接利用聚氨酯废物，低成本，无污染	再生产品性能差，经济效益低	聚氨酯粉末和颗粒
化学回收法	热解法 水解法 酸解法 胺解法 醇解法	可回收再生原料，资源化利用率高	处理成本高	多元醇

1 焚烧法

当对聚氨酯废物的回收带来的收益较小时，焚烧法是其减容减量处理的有效方法，由于聚氨酯是通过石油等提取原料人工合成的有机材料，其中含有的热能较高，如硬质聚氨酯泡沫的热值为 28.6 MJ·kg⁻¹^[12]，其焚烧产生的热能和可进行发电的生活垃圾焚烧等相当，但其焚烧产生的烟气中也会含有各种污染物，需要对不完全燃烧产生的二次污染进行控制。

聚氨酯不完全燃烧时产生有毒的氰化氢 (HCN)、氨气 (NH₃)、氮氧化物和二噁英等污染物。GARRIDO 等^[13] 利用实验室规模的反应器焚烧软质聚氨酯，发现在 550 °C 焚烧产生烟气中的一氧化氮浓度为 95 384 mg·L⁻¹，HCN 占不凝性产物的 11.39%，1 kg 样品焚烧共产生 10 mg 总氮和 44 mg 多环芳烃，萘是测定的 16 种多环芳烃中含量最高的，1 g 样品焚烧产生 496 pg 二噁英。2016 年在我国原则性禁止使用溴代阻燃剂之前生产的聚氨酯泡沫可能含有溴代阻燃剂，在高温处理过程中会产生溴代二噁英 (PBDD/Fs)^[14]，这些持久性有机污染物若排放到环境中，会带来较大的环境风险，危害人体健康。

有研究表明在现有工业窑炉中的掺烧固体废物能节约废物处理成本，但污染物的排放可能使烟气中污染物的含量超过国家标准的限值^[15-16]。聚氨酯废物就属于适合与其他燃料掺混的固体废物，如当将氨酯废物与

城市生活垃圾进行掺混，可以改善生活垃圾的燃烧特性^[17]，而且现有窑炉配备的烟气处理设施对聚氨酯焚烧产生的污染物协同有效控制，以实现焚烧聚氨酯产生的尾气的达标排放。此外聚氨酯的焚烧产生的 NH₃ 可以降低 SO₂ 等酸性气体的含量，也可能阻断二噁英 (PCDD/Fs) 形成，MORENO 等^[18] 将软质聚氨酯泡沫加入到由 5% 的聚氯乙烯和 95% 的锯木屑组成的燃料中，产生的二噁英类的毒性当量质量分数降低了 85.7%，多氯联苯的毒性当量质量分数降低了 81.2%。因此，在混合燃料中加入足够量的聚氨酯废物既能提升热值，还能减少混合燃料焚烧后的二噁英类，但也应避免过量的聚氨酯废物混入导致燃烧的不完全，确定聚氨酯废物在混合废物中的合理比例是未来的研究方向之一。

2 填埋及生物降解法

采用填埋法处理聚氨酯废物的项目初期投资和运行费用较低^[19]，但填埋的聚氨酯废物会在土壤中存在 50 年甚至更久，随着聚氨酯废物的累加，填埋存在着高土地占用面积、高火灾风险和对土壤和地下水造成污染等问题。填埋作为常用的处置固体废物的方式，且其覆盖层土壤中能分离出降解聚氨酯的微生物^[20]。生物降解作为环保的处理方式，不需要高温和复杂的化学试剂，一些实验研究微生物对聚氨酯废物的降解效率最高能达到 97%^[21]。微生物降解聚氨酯废物具有强选择性，且微生物需要降解的填埋的聚氨酯废物种类多，而单一微生物降解其难处理的聚氨酯废物类型也有一定的效果，MATSUMIYA 等^[22] 使用交链孢真菌降解聚醚聚氨酯 7 d 内只降解了 3.8%，但 10 周后也降解了 27.5%。

微生物在存在聚氨酯等难降解材料的环境中生存，通过附着或粘附在 PU 膜表面、菌丝在 PU 表面的生长和繁殖、分泌 PU 降解酶 3 个步骤来完成对 PU 降解^[23]。生物降解利用生物体或其酶将有机质分解，不仅能降低聚氨酯的分子量，在一定情况下，可以使降解材料完全矿化^[24]。

如表 2 所示，生物降解主要分为细菌生物降解和真菌生物降解。过往许多 PU 的降解研究都集中在细菌降解聚氨酯上，而与细菌相比，真菌降解聚氨酯能力更强。OPREA 等^[25] 利用真菌生物降解聚氨酯弹性体，

表 2 聚氨酯降解菌的多样性
Table 2 Diversity of PU Degrading Bacteria

微生物种类	菌种	降解效率	培养 时间/d	聚氨酯类型	参考文献
细菌	<i>Acinetobacter gerneri</i> P7	格氏不动杆菌P7	细胞粒径增长47.8%	3	聚酯聚氨酯 [26]
	<i>Bacillus</i> sp.	芽孢杆菌	质量下降94.7%	4	聚酯聚氨酯和热塑性聚氨酯 [27]
	<i>Pseudomonas putida</i>	恶臭假单胞菌	92%	4	聚氨酯涂层 [28]
	<i>Rhodococcus equi</i> TB-60	马红球菌TB-60	70%	10	聚醚聚氨酯 [29]
真菌	<i>Bionectria</i> sp. E2910B	生赤壳属E2910B	有氧：60%~70% 厌氧：10%~20%	14	聚酯聚氨酯 [20]
	<i>Lasiodiplodia</i> sp. E2611A	毛双孢属E2611A	有氧：80% 厌氧：40%~50%	14	
	<i>Pestalotiopsis microspora</i> E2712A	小孢拟盘多毛孢E2712A	有氧：95% 厌氧：97%	14	
	<i>Cladosporium asperulatum</i>	枝孢菌属	87%	14	聚氨酯涂层
	<i>Cladosporium tenuissimum</i>	枝孢菌属	25.9% (含有阻燃剂) 65.3% (不含阻燃剂)	21	聚醚聚氨酯 [30]
	<i>Cladosporium asperulatum</i>	枝孢菌属	47.1%	21	
	<i>Cladosporium pseudocladosporoides</i>	枝孢菌属	44.9%	21	
	<i>Aspergillus</i> sp. Strain S45	曲霉属	15%~20%	28	热塑性聚氨酯 [31]
	<i>Alternaria</i> sp.、 <i>Penicillium</i> section Lanata-Divaricata、 <i>Aspergillus</i> section flavi	交链孢真菌、青霉菌、黄曲霉	3.2%、8.9%、1.5%	60	热塑型聚氨酯 [32]

通过扫描电镜观察到多孔结构和真丝真菌,与未真菌处理的聚氨酯泡沫相比,细胞壁结构更薄,力学性能更低。

可在填埋法处理废弃聚氨酯时配以生物降解加速聚氨酯降解,大多数研究都是只针对一种聚氨酯或细菌进行研究,实际使用中成本较高。SHAH 等^[33]使用芽孢杆菌 MZA-75 和铜绿假单胞菌 MZA-85 联合降解聚氨酯废物,比单个菌株降解效率提升了 20%,因此,在填埋过程中加入微生物降解聚氨酯废物,除考虑聚氨酯合成中的多种化合物,探索多种菌株配合降解多种类聚氨酯以降低降解成本可成为未来的研究方向之一。

3 物理回收利用聚氨酯废物

物理回收将聚氨酯废物转化为薄片、颗粒或粉末来减少体积,这一过程不改变聚氨酯泡沫的质量,研究表明至少 30% 的聚氨酯废物可直接被回收后形成新聚氨酯泡沫^[11]。物理回收利用主要有做为填料使用、粘合和热压等方法。

作为填料的聚氨酯废物颗粒可以按一定比例投入到产品的生产中,有研究结果表明将聚氨酯废物作为填料加入到石膏中,虽会降低力学性能和密度,但热阻变大,能代替原始石膏使用^[34]。聚氨酯废物粉末颗粒加到生产原部件的原料中,用量应控制在 20% 内^[35]。粘合成型的方法通过粉碎机把聚氨酯泡沫粉碎成碎片,喷撒反应型聚氨酯类粘合剂混合均匀后加热加压成型,再生产品具有优秀的绝缘性能,SONEGO 等^[36]使用单螺杆挤出机,将废旧聚乙烯醇缩丁醛和 PUR 泡沫混合能够制备出空隙均匀、结构紧凑的材料,但是新产品的高密度限制了其应用。热压成型是在不使用黏合剂的情况下,通过加热加压将聚氨酯软化再黏合,再生制品的拉伸强度和伸长率分别为原产品的 75% 和 30%~50%。在 100~200 °C 内加压可使低交联度的热固性聚氨酯泡沫粘合在一起。

物理法回收利用聚氨酯废物操作简单、成本低,不会造成较大的二次污染,但是由于聚氨酯泡沫的交联结构,物理法再生生产的产品性能相较于使用原生原料会下降,有研究测算其再生产品的经济价值每千克仅为 5.2 元^[37],今后物理法的研究可致力于提高产品的性能,控制其投入再生产的比例,获取更高的经济效益。

4 化学回收利用聚氨酯废物

化学回收处理聚氨酯废物,产物为多元醇、异氰酸酯、胺等原料单体。化学回收法可分为热解法、水解法、酸解法、胺解法、醇解法等。

4.1 热解法

热解法目前以实验室小规模为主,缺乏大规模工业化应用,且热解产物复杂,但具有可回收高附加值的热解油或热解气的优点^[38]。热解法可在惰性气体环境或弱氧化环境的高温下裂解出气态与液态馏分的混合物,也可在燃烧炉中在氧气环境下部分燃烧,利用燃烧释放的热能分解其他未参与燃烧的聚氨酯回收聚醚多元醇^[39]。聚氨酯泡沫的热解分 2 个阶段,第一阶段固体结构分解并携带异氰酸酯分解为苯胺及其衍生物;第二阶段是多元醇分解为小分子多元醇、醚、烷烃和烯烃^[40-41]。GUO 等^[42]在固定床反应器中对 PUR 进行热解,发现温度越高,气体产物越多,气体产物中含氮物质主要是 N_2 ,其次是 NH_3 和 HCN。一些研究通过热重分析仪对聚氨酯废物在氮气环境中的热失重行为进行了研究,结果表明 PUR 热解主要发生在 200~492 °C^[43-44]。GARRIDO 等^[45]的研究表明在较低的温度下,热解产物主要是二异氰酸酯,在 850 °C 时热解释放的主要是单异氰酸酯,并且氨基异氰酸酯含量总体趋势是随着温度的升高而降低,因此可对热解温度的适当控制高效回收特定产物。

热解法处理聚氨酯废物的合成气产物一般可作为燃料使用。KUMAGAI 等^[46]通过水蒸气催化气化过程将聚氨酯的热解产物转化为富含 H_2 的合成气,合成气产量比不产生 H_2 的 PU 简单热解获得的气体产量大 30 倍,他使用 Ni/Mg/Al 催化,在 800 °C 温度条件和蒸汽占进气(蒸汽与氮气)一半的浓度下,产物气体中的氢氰酸从 2.8vol% 急剧下降到 0.2vol%~0.6vol%。

4.2 水解法

聚氨酯废物可以与高压水蒸气发生反应,且分子链中的酯键水解产生的羧酸也会催化水解过程。水解法处理聚氨酯废物受温度、压力影响大且效率低,在 200~340 °C 和 50~150 KPa 下,水蒸气才使聚氨酯分解为

胺中间体、多元醇和 CO_2 。MISHRA 等^[47]发现热塑性聚氨酯分子量降低的速率随温度的升高而增加, 在 80°C 下放置 52 周后, 热塑性聚氨酯的分子量降低了 43%~51%。

MOTOKUCHO 等^[48]研究聚氨酯在高压下的水解反应, 在水介质中, CO_2 的压力超过 4.1 MPa, 温度为 190°C , 聚氨酯的水解率达到 93%, 水解的产物为 4,4'-亚甲基二苯胺和 1,4 丁二醇。目前, 也有研究致力于降低聚氨酯废物水解条件, CAMPBELL 等^[49]开发了一种低压过热蒸汽水解聚氨酯废物系统, 在大气压力和 $232\sim 316^\circ\text{C}$ 下, 将聚氨酯废物直接与干燥的过热蒸汽接触, 回收了 40%~55% 的多元醇。水解反应不产生副产物。但需要高温高压设备才能到达一定的处理能力, 出于经济上的考虑, 水解法并没有被广泛使用。

4.3 酸解法

酸解法利用二羧酸化学“断裂”PU 链并将其转化为活性原料。二羧酸作为裂解剂, 与聚合物链的氨基键发生反应, 并使其逐渐解聚为多元醇或其他低聚物以及小分子。GAMA 等^[50]在 195°C 下用琥珀酸对软质聚氨酯泡沫解聚 5 h, 回收的多元醇代替 20% (w/w) 原始多元醇生产 PUR, 回收多元醇的存在对新聚氨酯泡沫的形态和密度没有显著影响且新聚氨酯泡沫的弹性变大。酸解法的优点是二羧酸的使用不会导致任何芳香族胺(如甲苯二胺和亚甲基二胺)的形成。酸解法处理聚氨酯废物虽然不会产生胺, 再生聚氨酯产品弹性大, 但回收产物多元醇具有较高的酸值, 高酸值会影响聚氨酯合成中聚合反应的进行, 降低产品的固化速度和性能。

4.4 胺解法

胺解法处理机制与酯交换相似, 产物为多元醇和多元胺, 并且可以在 150°C 以下进行。胺解法使用低分子量的胺提高分解反应速率和总胺数, 并降低分解产物的粘度, 得到的产物主要有多元醇、多元胺和芳香族化合物。胺解法处理聚氨酯废物存在一定的问题, 胺的大量投入导致降解产物的胺值高。若在其他化学处理过程中加入少量胺, 既能降低反应条件, 也能减少产物中的胺。VANBERGEN 等^[51]使用内酰胺解聚使乙二醇与聚氨酯泡沫的质量比从 1.5:1 降低到 0.5:1。

4.5 醇解法

醇解法可将聚氨酯废物转化为聚氨酯合成初始原料。异氰酸酯是聚氨酯合成的重要单体, 但在 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 下, 氨基甲酸酯热反应有限, 导致异氰酸酯生成有限, 因此, 聚氨酯醇解的首要目的是回收多元醇。PARUZEL 等^[52]在报废车辆中聚氨酯废物中回收的多元醇能用于制备低密度硬质聚氨酯泡沫。醇解对反应条件要求很高, 聚氨酯泡沫在高压和 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 下与一元醇反应, 产物为氨基甲酸酯和多元醇^[53]。

糖醇解法相对于醇解法反应条件较温和, 糖醇解法将聚氨酯废物降解为原始的聚醚多元醇, 这些产物可直接用作生产聚氨酯的原料。糖醇解剂为乙二醇、1,4-丁二醇及相对分子质量小于 3 000 的聚丙二醇醚等。MORCILLO 等^[54]通过以二甘醇作为糖醇解剂, 反应温度为 $180\sim 190^\circ\text{C}$, 反应时间只需 3 h。

聚氨酯废物的醇解需要考虑到问题有: 如何降低反应条件、提高反应速率、提高多元醇纯度和去除产品中副产物。如何将多元醇从复杂的降解产物中分离出来是研究的关键问题。如图 3 所示, 分相糖醇解 (SPG) 的产物上层是羟值较下层低的软质多元醇, 下层为经环氧丙烷处理后的硬质多元醇和过量糖醇解剂^[22]。VANBERGEN 等^[51]使用二甘醇做糖醇解剂, 2-吡咯烷酮做催化剂, 在 200°C 下, 反应 180 min, 上相的多元醇含量占 96%, 回收率为 99%。SIMON 等^[55]以二甘醇、99% 甘油和粗甘油作为糖醇解剂降解聚氨酯废物, 最终产物中的多元醇含量更高, 将产物上下层纯化后合成的 PUR 泡沫具有很大的均匀性, 完全达到产品质量要求。

聚氨酯的醇解过程受多种因素影响。其中催化剂的量和种类不仅能改变反应条件, 还能提高反应速率。在聚氨酯弹性体的醇解过程中, 加入乙醇胺使弹性体的醇解温度从 180°C 降为 165°C ^[56]。MOLERO 等^[57]研究发现 2.2% 的醋酸盐催化醇解与 15% 乙醇胺催化醇解具有同样的效果且醋酸盐催化后产物的伯胺含量低。SANTOS 等^[58]将 KAc 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ 作为醇解聚氨酯泡沫的催化剂, 其中 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 产生了最佳的解聚速率。对合适的催化剂的探索是工业化应用需要考虑的方向之一。如表 3 所示, 根据催化剂的种类不同, 可以将醇解法分为 4 类^[59]。

二醇法利用二元醇做醇解剂醇解聚氨酯废物, 其产物由多元醇、多元胺和一些端基是环状物的化合物组成^[60]。回收的聚醚多元醇被大量的醇化剂污染, 醇解产物的上层的羟基数超过 $50\text{ mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$, 需要纯化来达到足够的纯度。回收的聚醚多元醇中的有毒芳香胺会干扰聚氨酯发泡, 通过加入少量六亚甲基与胺反应生成芳香族化合物来降低产物中的胺类物质。

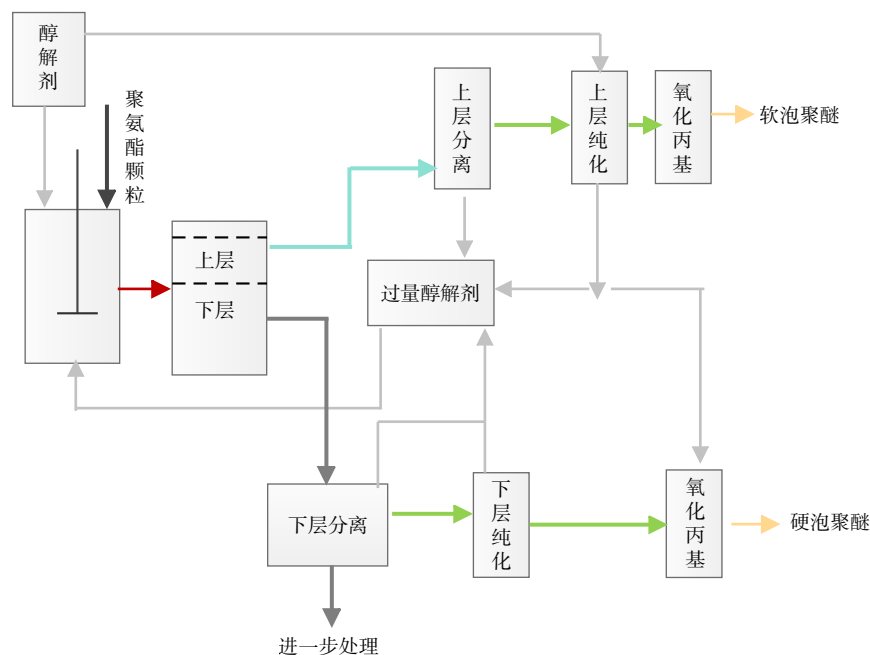


图 3 聚氨酯废物分相糖醇解处理

Fig. 3 Split-phase alcoholysis of Polyurethane waste

表 3 不同种类催化剂的反应条件及产物分析

Table 3 Reaction conditions and product analysis of different kinds of alcoholysis aids

回收方法	醇解剂	催化剂	温度	产物
二醇法	二元醇	碱金属有机酸盐和过渡金属有机酸盐	200 ℃	产物上层是以聚醚多元醇为主的混合物，下层是以多元醇、多胺和降解剂为主的混合物
醇磷法	分子量400~3 000的聚多元醇	磷酸酯	160~180 ℃	降解产物是固液两相，固相是磷酸铵，液相是液体醇醚二醇
醇胺法	低分子量二元醇	醇胺化合物	200 ℃	降解剂黏度不大可分层，降解剂黏度大不可分层
醇-碱金属氢氧化物法	二元醇	碱金属氢氧化物	160~180 ℃	产物胺值较高。产生的金属碳酸化合物可以沉淀，回收的多元醇和多胺混合物可用于再生产

鹿桂芳等^[61]使用醇-磷酸酯法降解聚氨酯废物，反应过程与只有醇的降解过程相似，降解产物的羟值和粘度都与工业聚醚多元醇的羟值和粘度相当，并可制成具有一定阻燃性能的聚氨酯泡沫。二胺化合物回收难度大，而以卤代磷酸酯为催化剂对聚氨酯废物进行醇解的产物低分子多元醇和磷酸铵固体易于回收。

醇-碱金属氢氧化物法是将碱金属氢氧化物作为助醇解剂，碱金属氢氧化物一般是 CsOH、NaOH 和 KOH 等^[62-64]。醇-碱金属氢氧化物法降解交联度高的聚氨酯，反应时间短，产物为多元醇、多元芳胺和碳酸盐。反应结束后，在降解产物中加入非极性溶剂酯类或卤代烃和水，降解产物分层，上层的多元醇经蒸馏纯化处理后可以直接利用，下层经浓缩、结晶和真空蒸馏后的高纯度二胺化合物，加入光气可生成异氰酸酯，同时在回收液中析出碳酸盐，便于回收利用。

在醇解法的基础上发展的糖醇解法降低了反应条件，提高了反应效率，回收多元醇制得的 PUR 产品性能好^[65]。分相糖醇解 (SPG) 能获取纯净的上相产物，但是 SPG 需要的糖醇解剂过多，造成处理成本过大，因此考虑产物下层的过量糖醇解剂的循环利用是未来的研究方向之一。不同种类的催化剂对醇解产物的影响不同，为获取纯净的回收产物，需对产物进行不同方式的处理。

4.6 聚氨酯废物部分化学分解回收

化学方法回收通常都是将聚氨酯链完全断裂，其所需的反应条件苛刻。在温和的条件下聚氨酯结构部分

断裂后,也可以重新组合成聚氨酯产品。LIU 等^[66]成功使用这种方法将软质聚氨酯泡沫重构为弹性体和高性能三维 (3D) 打印树脂。此方法反应条件温和且省去分离纯化步骤,在未来有广阔的应用前景。

5 结论

本文总结分析了聚氨酯废物进行焚烧、填埋和回收利用的国内外研究进展,得出以下结论:

1) 焚烧法能对聚氨酯废物有效减容,但是聚氨酯不完全燃烧会产生有毒化合物或致癌物。聚氨酯废物与其他燃料掺烧能利用现有窑炉配备的烟气处理设施对聚氨酯焚烧产生的污染物进行协同控制,且有研究表明此方式不仅充分利用了聚氨酯废物的热值,还能减少混合燃料焚烧后的二噁英类。

2) 聚氨酯废物在填埋后,降解缓慢,易引起高土地占用面积、高火灾风险和对土壤和地下水造成污染等环境问题。有部分研究说明在不需要添加任何危险的化学物质状态下,从填埋覆盖层土壤中分离出的某些微生物可降解聚氨酯废物。但微生物降解聚氨酯废物具有强选择性,单一菌株降解聚氨酯废物速度缓慢,对多种菌株配合降解聚氨酯废物进行更广泛深入的研究,可以提高生物降解聚氨酯废物的效率。

3) 回收利用是聚氨酯资源化利用的重要方式之一。物理回收利用成本低,再生产品性能相较于使用原生原料会下降,可通过技术的改进来提高再生产品的性能。化学回收法可分为热解法、水解法、酸解法、胺解法、醇解法和部分化学分解法。化学回收聚氨酯首要产物为多元醇,并且可以将回收的多元醇与原始的多元醇混合制备成合格的聚氨酯产品;化学回收法处理成本相对较高,需要高温条件,且醇解法和水解法还需高压环境,化学处理产物复杂,分离提纯难,难以大规模应用;在醇解法基础上发展的分相糖醇解无需高压环境,反应设备简单,产物中多元醇的含量高,更易除去其中的副产物,在考虑过量醇解剂的循环利用下,有更好的工业化应用前景。

致谢

感谢中国工程院战略研究与咨询项目:城市生活垃圾填埋场修复治理策略研究 (2023-HZ-22)。黄河流域生态保护和高质量发展联合研究项目”资助 (2022-YRUC-01-0301) 和清华大学-丰田研究中心:“城市减污降碳协同增效关键技术及示范”课题四-生活源固体废物减污降碳协同技术和管理体系 (20223930042) 对本工作的支持。

参考文献

- [1] LOREDO-TREVINO A, GUTIÉRREZ-SÁNCHEZ G, RODRÍGUEZ -HERRERA R, et al. Microbial enzymes involved in polyurethane biodegradation: a review[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20: 258-265.
- [2] SARKAR S, SINGHA P, DEY S, et al. Synthesis, characterization, and cytotoxicity analysis of a biodegradable polyurethane[J]. *Materials and manufacturing processes*, 2006, 21(3): 291-296.
- [3] 王啸. 异氰酸酯与醇的反应动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [4] 吕国会, 张杰, 徐岩, 等. 中国聚氨酯行业“十四五”发展指南[J]. *聚氨酯工业*, 2021, 36(2): 1-4.
- [5] 朱长春, 吕国会. 中国聚氨酯产业现状及“十三五”发展规划建议[J]. *聚氨酯工业*, 2015, 30(3): 1-25.
- [6] FERNÁNDEZ L. Market volume of polyurethane worldwide from 2015 to 2020, with a forecast for 2021 to 2026[OL]. [2021-11-21]. <https://www.statista.com/statistics/720449/global-polyurethane-market-size-forecast>.
- [7] FURTWENGLER P, AVEROUS L. Renewable polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(32): 4258-4287.
- [8] HONG H J, LIM J S, HWANG J Y, et al. Carboxymethylated cellulose nanofibrils (CMCNFs) embedded in polyurethane foam as a modular adsorbent of heavy metal ions[J]. *Carbohydrate Polymers* 2018, 195: 136-142.
- [9] EUROPE P. Plastics Europe association of plastics manufacturers plastics—the facts 2022 an analysis of European plastics production, demand and waste data[J]. *Plastic-Facts*, 2022, 34: 44-56.
- [10] SONG Q B, LI J H, ZENG X L. Minimizing the increasing solid waste through zero waste strategy[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 104: 199-210.
- [11] 李金惠, 卓玥雯. “无废城市”理念助推可持续发展[J]. *环境保护*, 2019, 47(9): 9-13.
- [12] 刘秀, 刘国胜, 郝建徽, 等. 阻燃硬质聚氨酯泡沫燃烧热值对阻燃性能的影响[J]. *北京理工大学学报*, 2015, 35(2): 197-202.
- [13] GARRIDO M A, FONT R, CONESA J A. Pollutant emissions during the pyrolysis and combustion of flexible polyurethane foam[J]. *Waste management*, 2016, 52: 138-146.
- [14] 李素梅, 郑明辉, 刘国瑞, 等. 溴代二恶英类的来源、检测与污染现状[J]. *环境化学*, 2013, 32(7): 1137-1148.
- [15] 吕溥, 翟宏广, 郝迎志, 等. 煤粉炉掺烧造纸污泥的污染物排放[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(2): 331-339.
- [16] 吕溥, 李文祥, 郝迎志, 等. 循环流化床锅炉掺烧危废渣蜡对灰渣污染特征的影响[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(1): 242-249+2.
- [17] 杨旭, 余昭胜, 何玉荣, 等. 垃圾焚烧炉中城市生活垃圾掺烧高热值工业固废的数值模拟[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(9): 1-13.
- [18] MORENO A I, Font R, Gomez-Rico M F. Inhibition effect of polyurethane foam waste in dioxin formation[J]. *Waste Management*, 2019, 97: 19-26.

- [19] 何守琪, 刘志成, 王小芳, 等. 模拟生活干垃圾循环流化床气化试验研究[J]. 洁净煤技术, 2023: 1-11.
- [20] MUKHERJEE K, TRIBEDI P, CHOWDHURY A, et al. Isolation of a *Pseudomonas aeruginosa* strain from soil that can degrade polyurethane diol[J]. Biodegradation, 2011, 22: 377-388.
- [21] RUSSELL J R, HUANG J, ANAND P, et al. Biodegradation of polyester polyurethane by endophytic fungi[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77(17): 6076-6084.
- [22] MATSUMIYA Y, MURATA N, TANABE E, et al. Isolation and characterization of an ether-type polyurethane-degrading micro-organism and analysis of degradation mechanism by *Alternaria* sp[J]. Journal of applied microbiology, 2010, 108(6): 1946-1953.
- [23] KHAM S, NADIR S, SHAH Z U, et al. Biodegradation of polyester polyurethane by *Aspergillus tubingensis*[J]. Environmental pollution, 2017, 225: 469-480.
- [24] KEMONA A, PIOTROWSKA M. Polyurethane recycling and disposal: methods and prospects[J]. Polymers, 2020, 12(8): 1752.
- [25] OPREA S. Dependence of fungal biodegradation of PEG/castor oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(12): 2396-2404.
- [26] HOWARD G T, NORTON W N, BURKS T. Growth of *Acinetobacter gerneri* P7 on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase enzyme[J]. Biodegradation, 2012, 23: 561-573.
- [27] BLAKE R, NORTON W, HOWARD G. Adherence and growth of a *Bacillus* species on an insoluble polyester polyurethane[J]. International biodeterioration & biodegradation, 1998, 42(1): 63-73.
- [28] PENG Y-H, SHIH Y-H, LAI Y-C, et al. Degradation of polyurethane by bacterium isolated from soil and assessment of polyurethanolytic activity of a *Pseudomonas putida* strain[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21: 9529-9537.
- [29] AKUTSU-SHIGENO Y, ADACHI Y, YAMADA C, et al. Isolation of a bacterium that degrades urethane compounds and characterization of its urethane hydrolase[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2006, 70: 422-429.
- [30] ÁLVAREZ-BARRAGÁN J, DOMÍNGUEZ-MALFAVÓN L, VARGAS-SUÁREZ M, et al. Biodegradative activities of selected Environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyether polyurethane foams[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2016, 82(17): 5225-5235.
- [31] OSMAN M, SATTI S M, LUQMAN A, et al. Degradation of polyester polyurethane by *Aspergillus* sp. strain S45 isolated from soil[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26: 301-310.
- [32] MAGNIN A, HOORNAERT L, POLLET E, et al. Isolation and characterization of different promising fungi for biological waste management of polyurethanes[J]. Microbial Biotechnology, 2019, 12(3): 544-555.
- [33] SHAH Z, GULZAR M, HASAN F, et al. Degradation of polyester polyurethane by an indigenously developed consortium of *Pseudomonas* and *Bacillus* species isolated from soil[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 134: 349-356.
- [34] GUTIERREZ GONZALEZ S, GADEA J, RODRIGUEZ A, et al. Lightweight plaster materials with enhanced thermal properties made with polyurethane foam wastes[J]. Construction and Building Materials, 2012, 28(1): 653-658.
- [35] 王伟. 聚氨酯发泡塑料的回收利用技术研究[D]. 太原: 中北大学, 2011.
- [36] SONEGO M, COSTA L C, AMBROSIO J D. Flexible thermoplastic composite of Polyvinyl Butyral (PVB) and waste of rigid Polyurethane foam[J]. Polimeros-Ciencia E Tecnologia, 2015, 25(2): 175-180.
- [37] CREGUT M, BEDAS M, DURAND M J, et al. New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process[J]. Biotechnology advances, 2013, 31(8): 1634-1647.
- [38] 李金惠, 董庆银, 姚志通, 等. 我国废旧电冰箱聚氨酯泡沫塑料管理现状及对策研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(12): 2262-2267.
- [39] 杨雨涵, 王晓岩, 苑文仪, 等. 废旧冰箱聚氨酯资源化再利用技术研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36(6): 134-139.
- [40] XU S, LIU E, GAO R, et al. Insight into waste polyurethane pyrolysis pathways: mechanism functions analysis and in-situ coupling online monitoring[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 177: 106301.
- [41] JIAO L, XIAO H, WANG Q, et al. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12): 2687-2696.
- [42] GUO X Y, ZHANG W, WANG L X, et al. Comparative study of nitrogen migration among the products from catalytic pyrolysis and gasification of waste rigid polyurethane foam[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 120: 144-153.
- [43] 李旭华, 段宁, 林学钰, 等. 废旧聚氨酯硬泡热解特性[J]. 环境科学研究, 2009, 22(10): 1176-1180.
- [44] YAO Z T, YU S Q, SU W P, et al. Comparative study on the pyrolysis kinetics of polyurethane foam from waste refrigerators[J]. Waste Management & Research, 2020, 38(3): 271-278.
- [45] GARRIDO M A, GERECKE A C, HEEB N, et al. Isocyanate emissions from pyrolysis of mattresses containing polyurethane foam[J]. Chemosphere, 2017: 667-675.
- [46] KUMAGAI S, YABUKI R, KAMEDA T, et al. Simultaneous recovery of H₂-rich syngas and removal of HCN during pyrolytic recycling of polyurethane by Ni/Mg/Al catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 408-415.
- [47] MISHRA A, SEETHAMRAJU K, DELANEY J, et al. Long-term in vitro hydrolytic stability of thermoplastic polyurethanes[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2015, 103(12): 3798-3806.
- [48] MOTOKUCHO S, YAMAGUCHI A, NAKAYAMA Y, et al. Hydrolysis of aromatic polyurethane in water under high pressure of CO₂[J]. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2017, 55(12): 2004-2010.
- [49] CAMPBELL G A, MELUCH W C. Polyurethane foam recycling-superheated steam hydrolysis[J]. Environmental Science & Technology, 1976, 10(2): 182-185.
- [50] GAMA N, GODIHO B, MARQUES G, et al. Recycling of polyurethane scraps via acidolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395(1): 125102.
- [51] VANBERGEN T, VERLENT I, DE GEETER J, et al. Recycling of flexible polyurethane foam by split-phase alcoholysis: identification of additives and alcoholyzing agents to reach higher efficiencies[J]. Chemsuschem, 2020, 13(15): 3835-3843.
- [52] PARUZEL A, MICHALOWSKI S, HODAN J, et al. Rigid polyurethane foam fabrication using medium chain glycerides of coconut oil and plastics from

- end-of-life vehicles[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(7): 6237-6246.
- [53] ASahi N, SAKAI K, KUMAGAI N, et al. Methanolysis investigation of commercially available polyurethane foam[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2004, 86(1): 147-151.
- [54] MORCILLO-BOLAÑOS Y D, MALULE-HERRERA W J, ORTIZ-ARANGO J C, et al. Polyurethane flexible foam recycling via glycolysis using Zn/Sn/Al hydrotalcites as heterogeneous catalyst[J]. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 2018(87): 77-85.
- [55] SIMON D, DE LUCAS A, RODRIGUEZ J F, et al. Glycolysis of high resilience flexible polyurethane foams containing polyurethane dispersion polyol[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133: 119-130.
- [56] WANG X, CHEN H, CHEN C, et al. Chemical degradation of thermoplastic polyurethane for recycling polyether polyol[J]. *Fibers and Polymers*, 2011, 12(7): 857-863.
- [57] MOLERO C, DE LUCAS A, RODRIGUEZ J F. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split-phase" glycolysis with new catalysts[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(4): 894-901.
- [58] DOS SANTOS L M, CARONE C L P, DULLIUS J, et al. Using different catalysts in the chemical recycling of waste from flexible polyurethane foams[J]. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, 2013, 23(5): 608-613.
- [59] HEIRAN R, GHADERIAN A, REGHUNADHAN A, et al. Glycolysis: an efficient route for recycling of end of life polyurethane foams[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(1): 19.
- [60] 王新开. 聚氨酯降解及聚醚多元醇回收研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2011.
- [61] 鹿桂芳, 李东平, 赵春山, 等. 醇-磷酸酯降解废旧聚氨酯的研究[J]. *化学工程师*, 2016, 30(6): 12-15.
- [62] 顾晓华, 陈鹏, 罗鸿翔, 等. 废旧聚氨酯泡沫催化降解的研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(8): 117-120+125.
- [63] 顾晓华, 吕士伟, 刘思雯, 等. 废旧聚氨酯硬质泡沫塑料的降解回收及再利用[J]. *中国塑料*, 2021, 35(8): 105-111.
- [64] MIR, MOHAMMAD, ALAVI, et al. Regeneration of polyol by pentaerythritol-assisted glycolysis of flexible polyurethane foam wastes[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2010, 19(4): 287-295.
- [65] SHIN S R, KIM H N, LIANG J Y, et al. Sustainable rigid polyurethane foams based on recycled polyols from chemical recycling of waste polyurethane foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(35): 47916.
- [66] LIU Z, FANG Z, ZHENG N, et al. Chemical upcycling of commodity thermoset polyurethane foams towards high-performance 3D photo-printing resins[J]. *Nature Chemistry*, 2023, 15(12): 1773-1779.

(责任编辑: 金曙光)

Research progress on polyurethane waste disposal and recycling technology

YANG Fangxiong^{1,2}, TAN Quanyin³, ZHU Weiping⁴, LIANG Yuan¹, REN Huiqing⁵, LYU Pu^{2,3,6,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China; 2. Research Institute for Environmental Innovation (Suzhou) Tsinghua, Suzhou 215000, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. Qinghai Province solid waste pollution control center, Xining 810000, China; 5. Suzhou Qingzi Waste Environmental Protection and Technology Co., Ltd., Suzhou 215000, China; 6. Joint Research Program for Ecological Conservation and High Quality Development of the Yellow River Basin, Beijing 100012, China

*Corresponding author, E-mail: Lyupu@tsinghua.edu.cn

Abstract Polyurethane(PU), a widely used polymer with global production reaching 24.72 million tons in 2021, poses an increasing waste management challenge as its lifecycle concludes. The limitations of landfilling include the substantial land space required and the difficulty of the natural degradation of PU. Although the degradation of PU waste can be accelerated by introducing microorganisms, it is associated with high processing costs and significant implementation challenges. Incineration, used for thermal energy recovery, carries risks of secondary pollutants due to incomplete combustion. By co-incinerating PU waste in industrial kilns, the existing facilities can treat the secondary pollution of flue gas synergistically, thereby reducing the cost of flue gas treatment. Physical recycling enables full utilization but yields recycled products with compromised performance. Chemical recycling produces raw material monomers, such as polyols or other oligomers; however, it involves relatively high processing costs, challenging product separation and purification, and requires further advancement for industrial application. This review summarizes the advantages and disadvantages of various chemical recycling methods and discusses the future directions for their industrial development.

Keywords polyurethane; incineration; biodegradation; physical recycle; chemical recycle