

废弃高分子聚合物再生转化环境功能材料的研究进展

张付申^{1,2,*}, 王磊^{1,2}, 夏冬^{1,2}, 张军平^{1,2}

1. 中国科学院生态环境研究中心固体废物处理与资源化实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 废弃高分子聚合物造成的环境污染问题日益突出, 这类废弃物的绿色循环利用近年来备受关注, 其中材料化利用是其再生循环的优选途径。概述了废弃高分子聚合物合成环境功能材料的最新研究进展, 重点关注噪声污染控制材料、高性能吸水材料、特殊孔材料、吸附材料、催化材料、黏结材料、还原材料和能源转化材料等。介绍了高分子废弃物在这些功能材料合成中发挥的作用、转化方法、材料性能和应用领域, 以期为高分子废弃物的高附加值循环利用提供指导。

关键词 废弃高分子聚合物; 环境材料; 污染控制; 模板碳化

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)01-0012-09 DOI 10.12030/j.cjee.201612122

Research progress on recycling waste polymers into environmental functional materials

ZHANG Fushen^{1,2,*}, WANG Lei^{1,2}, XIA Dong^{1,2}, ZHANG Junping^{1,2}

1. Department of Solid Waste Treatment and Recycling, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Environmental pollution caused by waste high molecular polymers is increasingly prominent in recent years. Green recycling of these types of wastes have been paid great attention to and it is believed that materialization is the predominant approach for recycling these wastes. This paper summarized the latest progress on the research of recycling waste high molecular polymers transformation to environmental functional materials. The main focuses were noise pollution control material, high performance water absorbing material, special porous material, adsorption material, catalytic material, adhesive material, reduction material and energy conversion material, etc. Moreover, the role of waste high molecular polymers in the synthesis processes, the transforming methods, and the properties and application fields of these functional materials were introduced. The purpose of this work is to provide guidance for recycling waste high molecular polymers into high value added products.

Key words waste high molecular polymer; environmental material; pollution control; template carbonization

材料按其使用目的可以分为功能材料和结构材料, 其中功能材料是新材料发展与创新的核心, 在国民经济和社会发展中起着重要的支撑作用。近年来, 随着各类环境问题的日益突显和环境工程事业的迅猛发展与需求, 环境功能材料脱颖而出, 成为人们关注的热点。这类材料具有独特的性能, 包括环境协调性、先进性和舒适性, 在污染控制、环境净化、舒适环境营造、清洁能源转化等领域发挥着越来越不可替代的作用。环境功能材料主要包括吸附材料、催化材料、噪声污染控制材料、吸水贮水材料、能源转化材料、还原材料、黏结材料等。利用废弃资源再生合成环境功能材料的研究近年来备受学者和工程人员的关注, 其中利用废弃高分子聚合物合成环境功能材料的研究是关注的焦点之一。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21477151, 51278485); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07202-005)

收稿日期:2016-12-17; **录用日期:**2016-12-19

第一作者:张付申(1966—), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 固体废物资源化利用。E-mail: fszhang@rcees.ac.cn

* 通信作者

1 噪声污染控制材料

利用高分子废弃物合成的噪声污染控制材料主要包括吸声材料和隔声材料。这类材料主要用于控制交通运输、现代化工业及娱乐服务等行业产生的噪声污染。各国学者在该领域已经取得了建设性的研究成果,一类是把废弃高分子材料作为复合物的基体,结合添加各种填料、改性剂或进行声学结构创成等手段制备功能各异的新型声学材料;另一类是把废弃高分子材料作为添加剂或填充物,用于改善提高一些材料的吸声和隔声性能。MURUGAN 等^[1]利用废弃的高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、发泡聚苯乙烯或聚丙烯等高分子材料配合椰壳纤维、玻璃纤维或金属薄膜合成新型复合材料,其降噪系数最高可达 0.62,弯曲模量达到 $4 \times 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$,通过两步模压法制备的木塑材料的吸声性能最为优越,这类材料适合作为吸声与隔声型木塑建材使用。GUZMAN 等^[2]利用马来酸酐接枝废弃塑料,然后混合锯末制备出各种机械性能好的木塑材料,进一步制备成空心砖,测试了其声学特性,发现三角形空腔具有最佳的吸声效果,吸声系数达到 0.4 以上,隔声量达到 29.9 dB,适合作为非承重建筑板材使用。以废弃高分子材料作为填料或添加剂,同样可以开发出性能优异的噪声污染控制材料。D'ALESSANDRO 等^[3]采用废弃电线外皮颗粒作为骨料,制备了一种改性混凝土,其隔声量比普通混凝土高出 18 dB、导热系数为 $0.191 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,适合作为隔声、隔热建材。GARCIA-VALLES 等^[4]采用各种废弃高分子包装材料与炼铝产生的废渣、大理石加工粉尘和塑性黏土等工业垃圾混合煅烧,制备出一种高强度多孔陶瓷吸声材料,其孔隙率为 71%,抗压强度为 10.3 MPa,膨胀系数为 $7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,热传导率为 $0.082 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}$,在 500 Hz 处具有 0.9 以上的吸声系数,适用于公路隔声墙、隔热墙或其他非承重结构墙体。

有些学者则因陋就简,通过对废弃物进行简单加工,制备出具有一定性能的声学材料。TAAFFE 等^[5]提出了一种利用包装类废弃高分子材料填充饮料瓶制备生态砖的方法,检测结果表明这种生态砖具有 44 dB 的隔声能力,重量比普通砖减轻 30 倍左右,而且具有 $5 \text{ kN} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的抗压系数。TICU 等^[6]利用废弃纺织纤维强化聚氨酯材料,增强其声学性能,发现降噪系数达到 0.59,比原聚氨酯材料高出 1 倍。LOU 等^[7]用废弃的尼龙纤维、高强度纤维状聚对苯二甲酸乙二醇酯制备无纺布,经针刺穿孔后测量了声学特性,发现最佳拉伸强度为 124 N,透气性为 $65.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,在高频区具有 0.2 以上的吸声系数。HUANG 等^[8]用废弃的聚氨酯泡沫、锯末和聚丙烯无纺布制备了一种具有三明治结构的吸声板材,发现含 20% 锯末时,吸声板在 2 000 Hz 处吸声系数达到 0.9,10 层无纺布复合结构平均吸声系数为 0.78。HUANG 等^[8]用废弃线路板中的非金属聚酯纤维合成了一种多孔吸声材料,在 100 ~ 6 400 Hz 范围内吸声系数达到 0.4,当粒径小于 0.15 mm 时,抗压强度大于 4.7 MPa。GANDOMAN 等^[9]采用纳米地聚物黏合剂与废弃橡胶制备了一种声屏障,其隔声量为 44 dB,抗压强度为 40.68 MPa。ZHOU 等^[10]利用废橡胶和废聚酯纤维制备了一种廉价、环境友好型阻尼吸声材料,当橡胶与纤维比例为 100:25 时,2 500 Hz 处吸声系数为 0.41,拉伸强度为 11 MPa,断裂伸长率达到 44.2%。

利用废弃高分子材料制备声学材料的研究主要集中在制备木塑和石塑等材料领域,利用热压、混炼和接枝等手段使高分子材料与其他组分相混合以达到相应的力学、声学等特性,这类材料的特点是密度较小、易加工成型。由于是采用废弃物为原料进行生产,使得这类具有环境与经济双重价值,应用前景广阔。

2 高性能吸水材料

高性能吸水性树脂是一种富含强亲水性基团,通过物理和化学交联形成的具有三维网络结构的新型高分子环境功能材料,具有优良的吸水 and 保水性能,可吸收自身重量几百甚至上千倍的水量。高吸水性树脂由于其优异的性能,受到了各国研究者的广泛青睐。这类材料主要应用于医疗卫生^[10]、农林园艺^[11]、废水处理^[12]及建筑^[13]等领域。目前,大多数高吸水性树脂多为丙烯酸和丙烯酰胺基聚合物,这类产品通常成本高、耐盐性差、难降解和强度低,且 90% 为一次性产品,使用后通过填埋和焚烧处理容易造成环境污染^[14]。因此,寻求低成本、可降解和生物友好型高吸水树脂原料是近年来学者们追逐的热点。

近年来,国内外学者在以废弃塑料为原料制备高吸水性树脂研究方面获得了较大的进展。通过废弃

塑料与亲水性物质间的自由基反应,对废弃塑料进行接枝共聚改性,使其富含亲水性基团,从而实现废弃塑料向高吸水性树脂的转化。ISMAIL 等^[15-17]采用乳液聚合法,以线性低密度聚乙烯为主要原料,通过与淀粉、丙烯酸及无机矿物(蒙脱土、高岭土、埃洛石等)间的接枝共聚反应制备了一系列线性低密度聚乙烯复合高吸水性化合物,产品对废水中 Pb(II) 的最大吸附量达到 $430 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,显著高于其他报道的吸附剂。GROSSI 等^[18]通过磺化反应,以浓硫酸为磺化剂对废弃聚苯乙烯进行磺化,制备出一种磺化聚苯乙烯高吸水性固体酸催化剂,用于催化油酸和乙醇间的酯化反应。他们发现,在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 3 h 的条件下,产物的酸性位点数和吸水倍率分达到 $4.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $900 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,并且与其他催化剂相比对油酸和乙醇的酯化反应具有更高的催化性能。LIU 等^[19]利用废弃聚苯乙烯泡沫、丙烯酸和钠基蒙脱土为原料,制备了聚苯乙烯/丙烯酸/蒙脱土复合高吸水性树脂,产品的吸水倍率最高达到 $1200 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,经 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 保水性能测试发现,产物可保水 12 h,性能良好。相比于聚丙烯酸类高吸水性树脂,聚苯乙烯和蒙脱土的加入,不仅降低了生产成本,而且产物的吸水倍率及热稳定性得到了显著提高,这种高吸水性树脂在地表水污染治理,农肥缓释剂等领域具有良好的应用潜力。但是,这类吸水材料在制备过程中会产生苯乙烯单体和其他多环芳烃(PAHs)等有害物质,其环境负荷需要进一步评价^[20]。

利用其他废弃高分子聚合物,如腈纶废料、废弃亚麻纱和废棉花等制备高性能吸水材料的研究也取得了一定的进展。ZHANG 等^[21]以纺织工业产生的废弃亚麻纱(FYW)为原料,采用高温碱煮法提取出亚麻纤维并溶解制得纤维素溶液,与丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)单体通过自由基接枝共聚反应制备了 FYW-g-PAA/AM 高吸水性树脂,产物的最佳吸水倍率和吸盐水倍率分别达到了 $875 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $90 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,并可以作为尿素缓释剂使用。

3 特殊孔功能材料

利用废弃高分子聚合物合成具有特殊孔结构的功能材料近年来备受研究人员的关注,这类材料具有独特的孔结构、高比表面积、低密度、高孔隙率等优良的物理化学性能。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)孔分类标准,多孔材料可分为微孔材料(孔道尺寸 $< 2 \text{ nm}$)、中孔材料($2 \sim 50 \text{ nm}$)和大孔材料($> 50 \text{ nm}$)^[22]。目前,各国学者已经对多种废弃高分子聚合物转化多孔材料的可行性进行了大量研究,这些高分子聚合物主要包括各种废弃塑料,如聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)及聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[23-26],废弃轮胎橡胶^[27]和废弃纺织品^[28]等,合成最多的是多孔碳材料。

多孔碳材料的制备根据活化过程的不同分为物理活化法(也称蒸汽活化法)、化学活化法和模板碳化法(分硬模板碳化法和软模板碳化法)^[22]。NAHIL 等^[29]以废弃丙烯酸纺织废料为原材料,在固定床反应器中,采用热解蒸汽活化法制备出微孔活性炭,发现经 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温热解后得到的热解碳,在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 蒸气活化 2 h 后,产物的 BET 表面积达到 $752 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,微孔容积为 $0.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,中孔容积为 $0.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,性能优异。

模板碳化法由于可定向调控碳纳米材料的形貌与结构,方法简单,合成效率高等优势,广泛应用于多孔碳材料的制备。碳化温度、聚合物类型及反应物质量比是影响多孔碳材料孔结构的主要因素。JIANG 等^[30]采用硬模板碳化法,以 CaCO_3 为硬模板,成功地将聚四氟乙烯(PTFE)废料转化成纳米多孔碳微球,他们研究了碳化温度和 PTFE、 CaCO_3 质量比对产物孔结构的影响,发现在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$,PTFE: $\text{CaCO}_3 = 2:1$ 时,所得样品的 BET 表面积和孔体积分别达到 $646.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外,作者通过向上述体系中加入尿素制备出了含氮的多孔碳微球,产物的 BET 表面积和孔体积分别提高了 62.2% 和 58.5%,制备的多孔碳微球表现出较高的质量比电容和优良的循环稳定性,具有在超级电容器中使用的潜力。WEN 等^[31]采用模板碳化法,以 MgO 为模板和裂解催化剂,在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,将废弃聚苯乙烯转化为多孔碳纳米片和中空碳球,测得两者的比表面积分别为 $854 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $523 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。多孔碳材料虽然具备优良的性能,但是产量较低限制了其大规模生产,如何提高多孔碳产量是目前和未来学者们探索的主要方向。

有些学者采用较为复杂的工艺从高分子废弃物中制备多孔材料,虽然步骤繁琐、投入偏高、制备过程中会产生废液,但产品具有特殊的性能,市场潜力较好。WANG 等^[32]采用溶解/沉淀两步法,以二甲苯为

溶剂,74%的乙醇溶液为非溶剂,将废弃聚苯乙烯制备成了尺寸为1~2 mm的PS颗粒,然后利用蚀刻/氧化法对PS颗粒的表面进行刻蚀,以增大其孔隙率,使其表面氧化并带有羧酸基团,最后以聚乙烯亚胺为表面修饰剂,戊二酸为交联剂,通过溶液反应对多孔氧化的PS颗粒进行改性,制备成具备特殊孔结构的功能材料,可有效的去除废水中的腐殖酸。这种方法能耗低,腐蚀小,但由于二甲苯等有机溶剂的使用,制备过程中产生的废液会造成一定的环境污染。LIN等^[33]采用蒸气诱导相转化法将废弃的PET塑料瓶/茭白皮颗粒共混物制备成了一种多孔化合物薄膜,用于吸附阳离子染料(亚甲基蓝三水化合物,甲基紫2B),具有良好的重复使用性能。这种方法虽然不能降低染料分子的毒性,但可以利用硫氰化钾回收90%以上的染料,很好地实现了染料的回收利用。ARENA等^[34]开发了一种将废弃聚烯烃塑料在气固流化床的裂解作用下转化为多壁碳纳米管(MWCNTs)的方法,该方法降低了生产成本,且实现了批量生产,制备的MWCNTs直径在15~40 nm,性能与市场上的MWCNTs产品相当,这种材料具有很多潜在的应用价值,如作为基体的超强纤维填料、传感器和晶体管的电子材料、分子筛吸附膜等。

4 吸附功能材料

相当一部分塑料材质本身,如聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)等,均具有亲油疏水的特点,而且很多塑料被加工成薄片或薄膜产品后,具有较大的比表面积,对一些有机物具有强的吸附性能。研究表明,塑料对疏水性有机污染物(HOCs)有很强的亲和力,高密度聚乙烯(HDPE)和聚氯乙烯(PVC)对烷基苯的吸附比生物高分子聚合物高一个数量级^[35];HDPE、PP和PVC对菲的吸附比海底沉积物也高出一个数量级^[36]。在海洋环境中,塑料碎片可视作HOCs(如多氯联苯(PCB)、多环芳烃、农药等)的传输介质,通过生物摄入进入生物体内^[37]。在垃圾填埋场中,废弃塑料是重要的组成部分。SAQUING等^[38]根据现代填埋场的废弃物组成比例和不同种类废弃物对甲苯的吸附数据估算得出,约80%的甲苯吸附在废弃塑料上,这表明废弃塑料是HOCs主要的汇。作者还测定了不同塑料对甲苯的吸附亲和力,发现一次性塑料杯(PS) > 聚氯乙烯(PVC) > 电脑外壳(ABS) > 家具泡沫(PU) > 饮料瓶(PET) ≈ 药瓶(PP) > 低密度聚乙烯(LDPE) > 高密度聚乙烯(HDPE),说明特定有机物的吸附性能也取决于塑料的材质。基于塑料表面的吸附性能,KLIKA^[39]提出了一种以废治废的设想,即通过化学和机械的方法增加废弃塑料的表面积并改变其形貌结构,改造后的塑料材料可作为制药废水中的有机污染物的吸附介质,目前该设想在研发和工业生产中还未得到有效实践。

高分子聚合物在不同条件下裂解可以制备不同形态和结构的吸附材料,可以作为废水、废气中污染物的吸附剂。GONG等^[40]将混合废塑料在改性蒙脱土的催化下裂解,并用KOH活化的技术制备了纳米层多孔碳(PCNSs),该PCNSs具有高比表面积($2\ 315\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、高孔径体积($3.319\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)和高纯度(>99.6%)的特点,可以在水中快速吸附亚甲基蓝,吸附能力高达 $769.2\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,并且在10次吸附测试后仍能保持90%的吸附能力。PCNSs对亚甲基蓝的多重吸附机理包括结构空隙中的填充、氢键结合、 π - π 键结合及静电吸引作用。WU等^[41]利用城市污泥与PS泡沫制备了具有吸附性能的中空球状吸附剂(HSCs)。他们将PS泡沫作为球状吸附材料的模板,包裹上一定厚度的污泥后(壁厚为0.2~2.5 mm),在500℃条件下裂解后,产物用稀盐酸清除掉无机组分,然后调节pH值至中性。作者研究了HSCs对亚甲基蓝的吸附,壳层厚度的降低有助于吸附能力的增强,当壳层厚度为0.2 mm时,吸附能力达到最大 $149\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,粒子内扩散常数达到 $21.5\ \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})^{-1}$,HSCs经过热处理可有效的循环再生,薄壁HSCs被认为在废水处理中具有良好的应用前景。GUPTA等^[42]将橡胶轮胎颗粒通过物理活化过程合成橡胶轮胎活性吸附剂(RTAC),合成过程包括在500℃下碳化5 h,用双氧水氧化表面杂质,清洗干燥,在900℃下活化2 h,用HCl去除灰分,再一次清洗干燥后得到RTAC。RTAC具有很高的比表面积($562\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和介孔体积比(71%),可以有效吸附电镀工业废水中96%的Pb和87%的Ni。RTAC的生产成本仅为25美元 $\cdot \text{t}^{-1}$,不到商用活性炭生产成本的1/10。废橡胶活性炭吸附剂也被广泛应用于其他水环境污染物的去除,如染料^[43]、杀虫剂^[44]、酚类^[45]和其他金属离子^[46-47]。

5 催化功能材料

废弃高分子聚合物通过物理、化学改性或裂解碳化得到的材料应用于催化剂或催化剂载体的研究仍处于起步阶段。国外已经有将废弃高分子聚合物通过改性制成催化剂的研究报道,而我国多基于高分子聚合物本身的物理结构和表面化学性能将其制成催化剂载体。ALONSO-FAGUNDEZ 等^[48]将废弃 PS 塑料(酸奶包装、CD 和发泡 PS)磺化后制得聚苯乙烯磺酸(PSSA),进而得到 2 种不同的催化材料:可溶性 PSSA(WTC-PSSA)和固体 SiO_2 -PSSA 纳米复合材料(WTC- SiO_2 -PSSA)。这 2 种催化材料可用于生物质转化的化学反应,如生物柴油合成、木糖脱水生成糠醛以及糠醛氧化生成顺丁烯二酸和琥珀酸的反应。可溶的 WTC-PSSA 在上述 3 个反应中均显示出良好的催化活性,但重复利用时需要利用超滤膜分离催化剂;WTC- SiO_2 -PSSA 纳米复合材料与反应混合物的分离仅需要传统过滤或离心分离,但在生物柴油合成的反应中会由于副产物沉积而丧失活性。CAMPOS-MOLINA 等^[49]在制备 WTC- SiO_2 -PSSA 纳米复合材料时使用了溶胶-凝胶法,使氨基化的有机硅烷(APTES)通过 SiO_2 网格提供了能够滞留住酸性聚合物的附着位点。该方法增加了催化材料在低温(333 K)的有机介质中(甲醇和油)的附着性和稳定性,而在高温(453 K)反应条件下仍存在强烈的聚合物浸出现象,从而使催化剂失活。蒋海斌^[50]将废弃碱性尼龙 6(PA6)与 Raney Ni 复合,提高了催化剂的选择性,减少甚至消除了由传统载体酸性带来的副反应,实现了正丁醇的清洁制备。吴敬忠^[51]公开了一种用于脱硫脱氮的多孔塑料催化过滤材料的制备方法,先将废弃塑料(PVC、ABS 或 PP)制备成空隙率为 65%~85% 的多孔材料,然后以此作为催化剂载体,以活性氧化铝作为中间层,过渡金属氧化物 CuO 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 、 TiO_3 和 V_2O_3 中的一种或几种作为活性催化剂组分负载在中间层上。这种多孔塑料催化过滤材料可以过滤气体中颗粒物、对气相中的污染性气体进行催化转化,实现净化气体的功能。

高分子聚合物裂解后得到不同结构的碳材料,可以用作催化剂载体和存储介质等。GONG 等^[52]将混合塑料(PE、PP 和 PS)在催化剂改性蒙脱土/ Co_3O_4 的作用下,以 700 °C 催化裂解得到高度石墨化的介孔中空碳球。通过改变催化剂 Co_3O_4 的含量,可以控制碳球的直径及产率。介孔中空碳球的比表面积高达 $196 \sim 238.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径体积高达 $0.511 \sim 0.753 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,具有 C—OH、C=O 和 COOH 官能团,并且介孔尺寸仅分布在 2~5 nm 的范围内,这类介孔中空碳球能够作为催化剂载体、吸附剂、存储介质或其他中空材料合成的模板。橡胶等高分子聚合材料转化为催化材料的研究较少,然而橡胶碳化活化后得到的活性炭材料的微孔体积和介孔体积分别高达 0.28 和 $0.69 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[42],具有转化为催化剂载体的潜力。

6 黏结功能材料

作为一种重要的化工产品,黏结剂一直备受人们的关注。采用废弃高分子材料制备黏结材料的研究主要集中在废弃塑料和废弃橡胶的研究上,一般是先将废弃塑料分解得到多元醇,然后制备各种黏结剂;废弃橡胶则简单处理后直接利用。BESTUZHEVA 等^[53]用废弃聚氨酯(PU)制备的黏结剂平均黏结强度为 26.7 MPa,可达到环氧树脂黏结剂的强度。JASIUKAITYTE-GROJZDEK 等^[54]使用液化木纤维和裂解 PE-PET 的产物制得多元醇,发现当 PE-PET 含量为 8.8%,PE-LW 含量为 20% 时可以达到 $5 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 的地板黏结剂要求。该研究采用环境友好型多元醇取代邻苯二甲酸酯型塑化剂制备醋酸乙烯酯黏结剂具有良好的环境效益。KAJAKS 等^[55]用废弃尼龙、聚丙烯、聚氨酯和聚乙烯材料代替黏合剂制备了复合木板,其剪切强度在 5.6~10 MPa,超过工业胶合板强度一倍以上。SHAO 等^[56]采用橡胶代替黏合剂制备了木纤维-橡胶复合材料,其拉伸强度为 6.3 MPa,吸水性在 1%~3% 范围内,优于市售其他木材材料。

7 还原功能材料

在炼铁工业中高炉喷吹废塑料已经是一项比较成熟的技术。废塑料经过分选、破碎和去除 PVC 后,喷入高炉下部,在高温和还原性气氛下被还原成 H_2 和 CO,气体在上升的过程中将铁矿石还原^[57]。焦炉处理废塑料技术也称为炼焦炉的高温干馏技术,是利用焦炉以及化工产品回收系统,在 1 100 °C 的高温还

原性气氛及全封闭的条件下将废塑料和煤同时转化为焦炭(20%)、焦油(40%)和焦炉煤气(40%),实现废塑料的综合利用^[58]。研究表明,1%废塑料的加入量不会对焦炭的转鼓指数(DI)和焦炭反应后强度(CSR)造成明显影响,而2%以上废塑料的加入量即可造成焦炭强度的恶化^[58]。廖洪强等^[59]提供了一种利用废塑料提高冶金焦炭强度的方法,将1%的废塑料和2%的焦油沥青简单混合破碎后与炼焦配煤共焦化,可以得到焦炭反应性(CRI)明显降低和反应后强度(CSR)显著升高的优质冶金焦炭。煤中添加1%的废橡胶颗粒同样可以提高冶金焦化产品的质量^[60]。日本新日铁公司已经成功将废塑料与煤炭的共炼焦技术投入生产^[58],目前该技术在整個日本废塑料年处理量达到近200万t^[57]。另外,废弃高分子聚合物在高炉喷吹和焦炉处理的应用中均可以有效控制钢铁厂CO₂的排放^[61]。

电弧炉炼钢时,通常使用无烟煤和焦炭作为炉渣发泡剂、炼钢还原剂和增碳剂。废塑料和废橡胶可作为传统碳基材料的替代品,在炼钢的过程中发生液化、燃烧并参与还原氧化铁的反应。SAHAJWALLA等^[62]首次在水管式炉中使用座滴法,模拟研究了冶金焦炭与HDPE的混合物对炉渣的还原过程,发现同单纯使用焦炭相比,30%HDPE的加入量明显提高了炉渣的发泡程度,并且HDPE-焦炭的混合物具有更好的可湿润性。DANKWAH等^[63]的研究表明,相对于单纯使用焦炭,HDPE-焦炭的混合物对FeO的还原速率可以从 $3.31 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $6.86 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$,这是由于塑料分解过程中产生H₂,加速了对FeO的还原。该技术同时促进了金属的渗碳(含碳量由0.65%增至4.5%)及脱硫(含硫量由0.177%降至0.024%),并减少了炼焦尾气中75%的CO₂排放量。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是缩聚物,其分子结构不同于HDPE和PP,含碳质量分数(约11.4%)和含氢质量分数(约4.2%)较低,含氧质量分数(约33.3%)较高。DANKWAH等^[64]的研究证实了PET同样可以在电弧炉炼钢中替代焦炭,然而PET的加入使CO₂排放量增加,因此PET的加入量应低于10%。澳大利亚第一钢铁公司开展了工业规模的实验研究,表明废轮胎和废HDPE的加入能够提高钢铁的产量、增加电弧炉的生产效率,同时减少能耗、降低碳排放^[65]。另外,FARZANA等^[66]使用废弃的汽车玻璃、酚醛树脂和FeO作为原材料,在1550℃的还原条件下合成铁硅合金,其中酚醛树脂作为增碳剂和还原剂,玻璃作为硅源,FeO为反应前驱体,该方法得到的铁硅合金的硅含量为16.1%、碳含量为0.45%,符合商业的硅铁合金FeSi₁₅标准,并且可以降低对传统原材料的依赖。

在国内的研究和工业应用中,孟庆民等^[67]公开了一种废塑料为碳源的铁基含碳球团及其制备方法。含碳球团由70%~85%含铁基材料和15%~30%废塑料组成,在高温还原的过程中,废塑料热缩生成大量蜂窝式的微气孔,为水分蒸发和还原气体提供了溢出通道,保持了球团物理结构的稳定,有利于还原剂与铁氧化物的充分接触。徐迎铁等^[68]提供了一种用于电弧炉冶炼不锈钢过程中制造发泡球的方法。发泡球主要原料为:氧化铁皮(粉)30%~50%、焦碳粉8%~12%、废钢屑25%~45%、铁粉5%~15%和废塑料1%~3%,破碎后的废塑料在球团热压过程中,熔化并弥散到球团组分的缝隙中起到黏接作用,球团外部包裹一层以水泥熟料为原料的硬质层,这种方法得到的发泡球具有很高的强度,可以从高位料仓直接加入而不会摔碎,在熔池中可以造出良好的泡沫渣。

8 能源转化功能材料

废塑料碳化后的材料还可以作为电池的电极材料。FONSECA等^[69]研究了在700℃高压条件下,将咖啡店回收的PS瓶碳化成为无定形碳,这种碳材料表现出很好的可逆存储钠离子的电化学性能,80次循环后可逆容量高达 $116 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。魏凌志^[70]开发了一种在超临界CO₂体系中处理废弃塑料制备锂离子电池电极材料的工艺,在650℃反应3h,PET、PP和PE得到的碳微球的产率分别为28.0%、42.0%和43.5%;在电流 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,电压0.010~2.000V的条件测试碳微球的电化学储锂性能,PET制备的碳微球首次放电容量为 $504.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,充电容量 $258.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[71],PP制备的碳微球首次放电容量为 $449.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,充电容量 $240.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,预计在高温石墨化处理产物储锂性能可得到进一步提升^[70]。

9 结论与展望

高分子废弃物主要涵盖废弃塑料、废弃橡胶和废弃纺织品等,这类废弃物具有品种繁多、废弃量大、附加值低和生物难以降解等特点,材料化再生循环利用是优先选择的处理途径。迄今以废弃高分子聚合物为主要原材料开发的环境功能材料主要包括声学材料、吸水材料、多孔材料、吸附材料、催化材料、黏结材料、还原材料和能源转化材料等,这些材料在环境治理和工程应用中均具有良好的产业化应用前景。采用废弃高分子材料制备功能材料可以减少高分子废弃物造成的污染,同时还能提供廉价的功能性产品,具有良好的环境效益和经济价值。

目前,使用废弃高分子材料制备环境功能材料一般局限于研究和示范阶段,面临着诸多问题和困难,主要由于采用的原材料是各种废弃物,在原料的加工和产品的使用等方面受到许多限制,具体包括:1)原材料种类复杂,所含杂质多,需要多种分选工艺分离不同组分并去除杂质;2)所制备的材料力学性能普遍下降,需要添加相容剂、补强剂、骨料来提升材料的抗压、抗弯、抗拉伸等力学性能;3)产品往往由于成分混杂等原因只能降级使用,需要开发新的功能来拓展材料的应用领域;4)由于有些功能材料的制备需要采用化工手段,在生产和使用的过程中容易造成污染,使得该产业的发展受到一定的限制;5)许多地区垃圾分类和处理能力有限,造成了废弃高分子材料回收难度大、回收成本高的困境。

迄今高分子废弃物循环利用产业尚未形成回收、分选、清洁、加工、制造、销售和流通的完善体系,不具规模。今后,应当结合高分子废弃物的特点,根据城市建设、交通、化工、矿山和园林等领域的实际需求,如“海绵城市”“一带一路”“矿区复垦”“荒漠治理”等对材料的要求,开发价格低廉的适用性功能材料,使高分子废弃物的材料化利用真正实现产业化。

参考文献

- [1] MURUGAN D, VARUGHESE S, SWAMINATHAN T. Recycled polyolefin-based plastic wastes for sound absorption[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2006, 45(7): 885-888
- [2] GUZMAN A D M, MUNNO M G T. Design of a brick with sound absorption properties based on plastic waste & sawdust[J]. *IEEE Access*, 2015, 3: 1260-1271
- [3] D'ALESSANDRO F, ASDRUBALI F, BALDINELLI G. Multi-parametric characterization of a sustainable lightweight concrete containing polymers derived from electric wires[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 68: 277-284
- [4] GARCIA-VALLES M, AVILA G, MARTINEZ S, et al. Acoustic barriers obtained from industrial wastes[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(7): 1098-1102
- [5] TAAFFE J, O'SULLIVAN S, RAHMAN M E, et al. Experimental characterisation of polyethylene terephthalate (PET) bottle eco-bricks[J]. *Materials & Design*, 2014, 60: 50-56
- [6] TIUC A E, VERMESAN H, GABOR T, et al. Improved sound absorption properties of polyurethane foam mixed with textile waste[J]. *Energy Procedia*, 2016, 85: 559-565
- [7] LOU C W, HSU Y H, LI T T, et al. Effect of fiber fineness on acoustic absorption property of nylon 6/low-melting PET/recycled PET nonwoven[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 496: 464-467
- [8] HUANG C H, LI T T, CHUANG Y C, et al. The primary study on PP/sawdust/PU sound-absorbing plank[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 557: 1045-1048
- [9] GANDOMAN M, KOKABI M. Sound barrier properties of sustainable waste rubber/geopolymer concretes[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2015, 24(2): 105-112
- [10] KOSEMUND K, SCHLATTER H, OCHSENHIRT J L, et al. Safety evaluation of superabsorbent baby diapers[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009, 53(2): 81-89
- [11] XIE L H, LIU M Z, NI B L, et al. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167(1): 342-348
- [12] YI J Z, ZHANG L M. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(7): 2182-2186
- [13] JUSTS J, WYRZYKOWSKI M, BAJARE D, et al. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 76: 82-90
- [14] MA Z, LI Q, YUE Q, et al. Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2853-2858

- [15] IRANI M, ISMAIL H, AHMAD Z. Hydrogel composites based on linear low-density polyethylene-g-poly(acrylic acid)/kaolin or halloysite nanotubes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(8): 1-11
- [16] IRANI M, ISMAIL H, AHMAD Z, et al. Synthesis of linear low-density polyethylene-g-poly(acrylic acid)-co-starch/organo-montmorillonite hydrogel composite as an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 27: 9-20
- [17] IRANI M, ISMAIL H, AHMAD Z. Preparation and properties of linear low-density polyethylene-g-poly(acrylic acid)/organo-montmorillonite superabsorbent hydrogel composites[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(3): 502-512
- [18] GROSSI V C, DE OLIVEIRAJARDIM E, DEARAJÓM H, et al. Sulfonated polystyrene: A catalyst with acid and superabsorbent properties for the esterification of fatty acids[J]. *Fuel*, 2010, 89(1): 257-259
- [19] LIU P S, LI L, ZHOU N L, et al. Waste polystyrene foam-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(4): 2341-2349
- [20] CHAUKURA N, GWENZI W, BUNHU T, et al. Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2016, 107: 157-165
- [21] ZHANG Y, WU F, LIU L, et al. Synthesis and urea sustained-release behavior of an eco-friendly superabsorbent based on flax yarn wastes[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2013, 91(1): 277-283
- [22] BAZARGAN A, HUI C W, MCKAY G. Porous Carbons from Plastic Waste[M]//LONG T E, VOIT B, OKAY O. *Porous Carbons-Hyperbranched Polymers-Polymer Solvation*. Berlin Heidelberg, Springer, 2015: 1-25
- [23] ZHANG M, HOU Y G, YAN G J. Preparation and electrochemical hydrogen storage of mesoporous carbons by degradation of polyethylene in supercritical water[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(4): 1376-1381
- [24] LIAN F, XING B, ZHU L. Comparative study on composition, structure, and adsorption behavior of activated carbons derived from different synthetic waste polymers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360(2): 725-730
- [25] BEKRI-ABBES I, BAYOUDH S, BAKLOUTI M. Converting waste polystyrene into adsorbent: Potential use in the removal of lead and cadmium ions from aqueous solution[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2006, 14(3): 249-256
- [26] GONG J, MICHALKIEWICZ B, CHEN X C, et al. Sustainable conversion of mixed plastics into porous carbon nanosheets with high performances in uptake of carbon dioxide and storage of hydrogen[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(12): 2837-2844
- [27] MUI E L K, CHEUNG W H, VALIX M, et al. Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 130(1/2/3): 287-294
- [28] 高国龙, 李登新, 孙利娜. 废棉布制备活性炭影响因素与机理研究[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(2): 637-640
- [29] NAHIL M A, WILLIAMS P T. Surface chemistry and porosity of nitrogen-containing activated carbons produced from acrylic textile waste[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 228-237
- [30] JIANG W, JIA X, LUO Z, et al. Supercapacitor performance of spherical nanoporous carbon obtained by a CaCO₃-assisted template carbonization method from polytetrafluoroethylene waste and the electrochemical enhancement by the nitridation of CO(NH₂)₂[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 147: 183-191
- [31] WEN Y, LIU J, SONG J, et al. Conversion of polystyrene into porous carbon sheets and hollow carbon shells over different magnesium oxide templates for efficient removal of methylene blue[J]. *RSC Advances*, 2015, 127(5): 105047-105056
- [32] WANG Z, BAI R, TING Y P. Conversion of waste polystyrene into porous and functionalized adsorbent and its application in humic acid removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(6): 1861-1867
- [33] LIN C H, GUNG C H, WU J Y, et al. Cationic dye adsorption using porous composite membrane prepared from plastic and plant wastes[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 51: 119-126
- [34] ARENA U, MASTELLONE M. L, CAMINO G, et al. An innovative process for mass production of multi-wall carbon nanotubes by means of low-cost pyrolysis of polyolefins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(4): 763-768
- [35] WU B, TAYLOR C. M, KNAPPE D R, et al. Factors controlling alkylbenzene sorption to municipal solid waste[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(22): 4569-4576
- [36] TEUTEN E L, ROWLAND S J, GALLOWAY T S, et al. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22): 7759-7764
- [37] TEUTEN E L, SAQUING J M, KNAPPE D R, et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, 364(1526): 2027-2045
- [38] SAQUING J M, SAQUING C D, KNAPPE D R, et al. Impact of plastics on fate and transport of organic contaminants in landfills[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6396-6402
- [39] KLIKA K D. Waste plastic and pharmaceuticals, could an integrated solution help? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10111-10112
- [40] GONG J, LIU J, CHEN X, et al. Converting real-world mixed waste plastics into porous carbon nanosheets with excellent performance in the adsorption of an organic dye from wastewater[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(1): 341-351
- [41] WU Z, KONG L, HU H, et al. Adsorption performance of hollow spherical sludge carbon prepared from sewage sludge and poly-

- styrene foam wastes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015,3(3):552-558
- [42] GUPTA V K, GANJALI M R, NAYAK A, et al. Enhanced heavy metals removal and recovery by mesoporous adsorbent prepared from waste rubber tire[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012,197:330-342
- [43] SAN MIGUEL G, FOWLER G D, SOLLARS C J. Adsorption of organic compounds from solution by activated carbons produced from waste tyre rubber[J]. *Separation Science and Technology*, 2002,37(3):663-676
- [44] HAMADI N K, SWAMINATHAN S, CHEN X D. Adsorption of paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004,112(1):133-141
- [45] TANTHAPANICHAKOON W, ARIYADEJWANICH P, JAPTHONG P, et al. Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires[J]. *Water Research*, 2005,39(7):1347-1353
- [46] MANCHÓN-VIZUETE E, MACÍAS-GARCÍA A, GISBERT A N, et al. Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005,119(1):231-238
- [47] ALEXANDRE-FRANCO M, FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ C, ALFARO-DOMÍNGUEZ M, et al. Adsorption of cadmium on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011,92(9):2193-2200
- [48] ALONSO-FAGÚNDEZ N, LASERNA V, ALBA-RUBIO A C, et al. Poly-(styrene sulphonic acid): An acid catalyst from polystyrene waste for reactions of interest in biomass valorization[J]. *Catalysis Today*, 2014,234:285-294
- [49] CAMPOS-MOLINA M J, CORRAL-PÉREZ J J, MARISCAL R, et al. Silica-poly(styrenesulphonic acid) nanocomposites as promising acid catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2016,279:155-163
- [50] 蒋海斌. 聚合物/Raney 催化剂复合材料的制备及其催化性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2014
- [51] 吴敬忠. 用于脱硫脱氮的多孔塑料催化过滤材料:CN102824786A[P]. 2012-12-19
- [52] GONG J, LIU J, JIANG Z, et al. Converting mixed plastics into mesoporous hollow carbon spheres with controllable diameter[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014,152:289-299
- [53] BESTUZHEVA V V, SIROTINKIN N V, TOKAREV A V. Adhesive compounds based on polyurethane waste[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007,80(7):1120-1125
- [54] JASIUKAITYTE-GROJZDEK E, KUNAVER M, KUKANJA D, et al. Renewable (waste) material based polyesters as plasticizers for adhesives[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2013,46:56-61
- [55] KAJAKS J, REIHMANE S, GRINBERGS U, et al. Use of innovative environmentally friendly adhesives for wood veneer bonding[J]. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2012,61(3):207-211
- [56] SHAO D W, XU M, CAI L P, et al. Fabrication of wood-rubber composites using rubber compound as a bonding agent instead of adhesives[J]. *Materials*, 2016,9(6):469
- [57] NOMURA S. Use of waste plastics in coke oven: A review[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2015,1(1):85-93
- [58] KATO K, NOMURA S, UEMATSU H. Waste plastics recycling process using coke ovens[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2003,5(2):98-101
- [59] 廖洪强, 钱凯, 汤长庚, 等. 利用废塑料提高冶金焦炭强度的方法及系统:CN1502675[P]. 2004-06-09
- [60] 刘霞, 廖洪强, 张振国, 等. 利用废橡胶提高冶金焦炭产物质量的研究[J]. *钢铁*, 2006,41(6):17-21
- [61] SEKINE Y, FUKUDA K, KATO K, et al. CO₂ reduction potentials by utilizing waste plastics in steel works[J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2009,14(2):122-136
- [62] SAHAJWALLA V, RAHMAN M, KHANNA R, et al. Recycling waste plastics in EAF steelmaking: Carbon/slag interactions of HDPE-coke blends[J]. *Steel Research International*, 2009,80(8):535-543
- [63] DANKWAH J R, KOSHY P, SAHA-CHAUDHURY N M, et al. Reduction of FeO in EAF steelmaking slag by metallurgical coke and waste plastics blends[J]. *ISIJ International*, 2011,51(3):498-507
- [64] DANKWAH J, KOSHY P, SAHAJWALLA V. Reduction of FeO in EAF steelmaking slag by blends of metallurgical coke and end-of-life polyethylene terephthalate[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2014,41(6):401-409
- [65] SAHAJWALLA V, ZAHARIA M, RAHMAN M, et al. Recycling rubber tyres and waste plastics in EAF steelmaking[J]. *Steel Research International*, 2011,82(5):566-572
- [66] FARZANA R, RAJARAO R, SAHAJWALLA V. Synthesis of ferrosilicon alloy using waste glass and plastic[J]. *Materials Letters*, 2014,116:101-103
- [67] 孟庆民, 李家新, 龙红明, 等. 一种废塑料为碳源的铁基含碳球团及其制备方法:CN104073630A[P]. 2014-10-01
- [68] 徐迎铁, 陈兆平, 刘涛. 用于电弧炉冶炼不锈钢过程造泡沫渣的发泡球及制造方法:CN102719605A[P]. 2012-10-10
- [69] FONSECA W S, MENG X, DENG D. Trash to treasure: transforming waste polystyrene cups into negative electrode materials for sodium ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015,3(9):2153-2159
- [70] 魏凌志. 在超临界二氧化碳体系中处理废弃塑料制备碳材料的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2012
- [71] WEI L, YAN N, CHEN Q. Converting poly(ethylene terephthalate) waste into carbon microspheres in a supercritical CO₂ system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010,45(2):534-539