

包装废弃 PET 瓶的处理及再生资源化技术研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.03.003

周星 邢科 方长青
李亚光 李梦尧 宋婧

西安理工大学
印刷包装与数字媒体学院
陕西 西安 710048

摘要: 废弃 PET 作为生活与工业中随处可见的固体废弃物之一,因其具有稳定的物理化学特性而难以在自然界中降解,是目前需要回收处理的重要固体废弃物之一。概括了废弃 PET 主要有三种回收技术,即物理回收法、化学回收法和生物回收法,并分别简述三种回收法的原理、优缺点和研究现状。可见,回收废弃 PET 主要采用物理回收法,化学回收法作为辅助技术,生物回收法仍处于研究阶段。化学回收法能有效实现废弃 PET 资源的高效利用,因而我国在废弃物处理技术发展进程中的关键是通过化学回收法将废弃 PET 进行高效率降解转化,再将产物用于制备新型的高纯度化工原料,以提高废弃 PET 的再生资源化利用率,使利用率达到 90% 以上。

关键词: 废弃 PET; 再生资源化; 降解; 生物技术

中图分类号: X705; O633.14

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)03-0016-08

引文格式: 周星,邢科,方长青,等.包装废弃 PET 瓶的处理及再生资源化技术研究进展[J].包装学报,2019,11(3):16-23.

1 研究背景

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 是最早实现工业化的线型热塑性聚合物。PET 能在较宽的温度范围内保持优良的物理力学性能,耐疲劳性、耐摩擦性和耐老化性优异,电绝缘性优良,对大多数有机溶剂和无机酸稳定,且生产能耗低,加工性能良好,因而被广泛用于塑料包装瓶、薄膜及合成纤维等领域。

PET 瓶因具有质量轻、强度高、阻隔保鲜效果好、耐气候老化性好、携带方便等优点,在水及饮料包装领域得到广泛应用。然而,大部分 PET 制品都是一次性消费品,是最难回收利用的塑料之一,即难以通过热熔或者溶液处理进行资源化或者再成型循环利用。近年来,大量废弃 PET 制品污染环境日益突出,也成为世界各国环境保护面临的难题之一。依据欧睿信息咨询公司的《全球安装趋势报告》,2016 年,全球塑料瓶销量超过 4800 亿瓶,比 2004 年的

收稿日期: 2019-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51772243, 51802259), 陕西省自然科学基金资助项目 (2019JQ-510), 西安市科技计划引导基金资助项目 (201805037YD15CG21(18)), 西安理工大学博士创新基金资助项目 (310-252071501) 和博士启动基金资助项目 (108-451118001)

作者简介: 周星 (1989-), 男, 湖北武穴人, 西安理工大学副教授, 博士, 主要研究方向为绿色印刷包装新材料及其废弃物再生资源化, E-mail: zdxnlxaut@163.com

通信作者: 方长青 (1978-), 男, 安徽桐城人, 西安理工大学教授, 博士, 国家“万人计划”领军人才, 主要研究方向为包装新材料及包装废弃物回收处理, E-mail: fcqxaut@163.com

3000 亿瓶高出近 2000 亿瓶, 预计 2021 年塑料瓶销量将超过 5833 亿瓶, 如图 1 所示^[1]。2016 年全球回收的塑料瓶不到销量的一半, 大部分塑料瓶被投入垃圾填埋场或海洋。因此, 对废弃 PET 瓶及其它制品进行有效的回收, 高效实现再生资源化是当前多学科发展的未来方向之一, 也是解决固体废弃物污染、缓解资源能源紧缺的核心手段和重要途径。

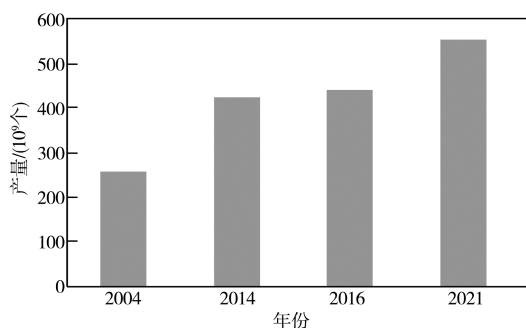


图 1 全球塑料瓶生产趋势示意图

Fig. 1 The global trend for plastic bottle production

欧洲塑料回收商协会对 2016 年欧洲投放的 PET 瓶和容器的回收利用率进行了调查, 调查结果显示, 欧洲 PET 瓶和容器的平均回收利用率接近 60%, 排前三的国家为德国、法国和意大利 (数据来源 <http://www.ccin.com.cn/detail/e65f18f05050549feffec9b8aac12899>)。据欧洲瓶装水行业协会 2018 年公布的数据, 欧洲各国瓶装水 PET 瓶的回收利用率差异较大, 有些国家 PET 瓶的回收利用率高于 90%, 而有些国家的不足 20%, 部分国家瓶装水 PET 瓶的回收利用率如图 2 所示 (数据来源 http://www.sohu.com/a/306889545_261013)。美国 PET 容器资源协会 (National Association for PET Container Resources, NAPCOR) 和塑料回收商协会 (The Association of Plastic Recyclers, APR) 2018 年发布的报告显示, 2017 年美国 PET 瓶的回收率为 29.2%, 相比 2016 年的 28.4% 略微有上升。根据日本 PET 瓶回收协会 (The Council for PET Bottle Recycling) 的统计数据, 2017 年日本 PET 瓶的回收利用率为 84.8%, 已高于欧洲和美国^[2]。我国是 PET 生产和消费大国。近几年, 为治理一次性塑料制品的使用和促进资源回收利用, 我国出台了一系列相关政策, 如《关于限制生产销售使用塑料购物袋的通知》《关于加快推进再生资源产业发展的指导意见》《生活垃圾分类制度实施方案》《禁止洋垃圾入境推进固体废物进口管理制度改革实施方案》等。目前, 我国

废弃 PET 的回收利用率较低, 且废弃 PET 的回收方法主要是物理回收法。因此, 本课题组对国内外废弃 PET 的回收方法进行了梳理, 并对我国废弃 PET 的回收提出建议。

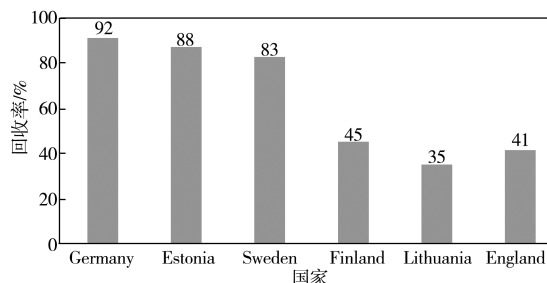


图 2 欧洲部分国家 PET 瓶和容器的回收情况

Fig. 2 The recycling of waste PET bottles and containers in some of European countries

2 废弃 PET 回收再利用方法

废弃 PET 回收利用方法主要可分为三大类: 物理回收法、化学回收法及生物回收法。物理回收法是将废弃 PET 回收后, 在不改变 PET 分子链结构的前提下, 与其他种类的塑料制品进行物理混合, 从而实现废弃 PET 的再利用, 但是此种方法利用废弃 PET 效率低, 而且因为 PET 与其他树脂的相容性较差, 使废弃 PET 物理回收利用的范围受限。化学回收法是通过改变 PET 的分子链结构, 即使大量的酯键发生断裂, 降低 PET 的分子量, 并使产生的低分子量产物具备一定的反应活性, 以制备新型的化工原料。生物回收法是采用生物技术对 PET 进行降解, 或者将 PET 作为生物的食物来源, 从而达到消灭废弃 PET 的目的。当前, 废弃 PET 回收利用的主要方法是物理回收法。

2.1 物理回收法

1) 粉碎后重新加工成塑料制品。废弃 PET 瓶经过收集、分类、清洗、粉碎之后, 有两种用途: 一是作为产品, 加入其他塑料制品中, 以降低生产成本; 二是经粉碎造粒后重新通过吹胀、拉伸加工成型工艺制成新的包装容器, 但用此类方法加工成型的包装容器存在安全问题, 因为聚酯在高温吹胀拉伸下易分解生成乙醛, 从而导致再生聚酯包装容器的乙醛含量超标, 乙醛超标会危害人体健康, 因而该包装容器不能用于包装食品、医药等产品。德国克朗斯公司成功开发了高质量的 PET 瓶循环再造系统, PET 瓶的年加工量可达 1.5 万 t, 且加工后的 PET 原料可直接制作

成其他 PET 容器, 生产成本大大降低。

2) 改性造粒直接生产纤维。废弃 PET 瓶再造粒及再加工的流程如图 3 所示。通过添加必要的助剂对废弃 PET 进行加工处理, 使其达到纺丝原料品质标准。这种再生聚酯料可以用熔融纺丝法制成短纤维, 再加工成纺织品或非纺织品, 如土工布、针刺地毯及汽车内装饰材料等。美国巴塔哥尼亚服装公司以再生聚酯料生产的纤维为原料制成户外运动衫。美国赫斯特公司推出了产品 Trevira II, 该产品是由再生聚酯短纤维和普通聚酯短纤维混合制成。我国东华大学纤维材料改性国家重点实验室的潘婉莲等^[3]用聚酯瓶片回收料纺制涤纶长丝, 实验结果表明, 该长丝满足纺织染色加工要求。位于安徽省淮南市的安徽南澳地毯有限公司生产废旧聚酯的再生纤维, 并将其用于汽车内饰材料、地毯生产中。

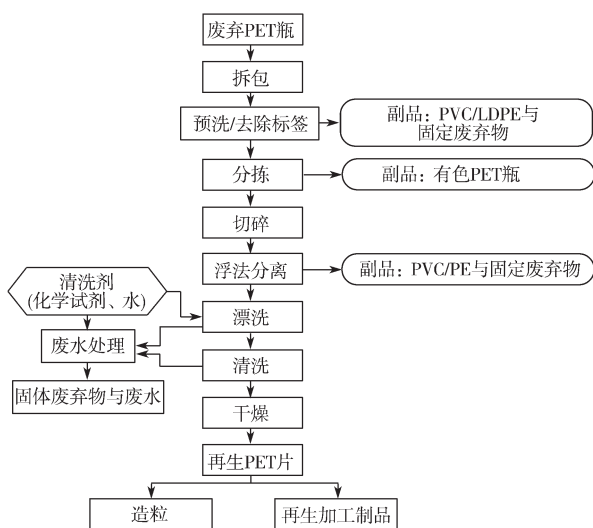


图3 废弃PET物理法回收处理流程图

Fig. 3 Scheme of recycling for waste PET by physical methods

物理回收法的特点是工艺流程简单、设备操作容易、投入费用低, 通过固态缩聚调节聚酯的特性黏度, 使最终的产品质量优良、稳定, 性能接近纯的化学品, 但该工艺对原料、分离和净化操作都有较严格的要求, 原料不能存在过多杂质如聚氯乙烯, 以免影响最终的产品质量^[4]。此外, 废旧聚酯经过熔融后, 其相对分子量会降低, 这使制品的柔韧性变差、脆性增大。

2.2 化学回收法

化学回收法, 又称化学循环法, 是指在热化学试剂的作用下将废弃 PET 全部解聚成具有反应活性

的单体, 或者部分解聚成某种低聚物或其他化学物质。产物经分离、纯化后, 可作为生产聚酯的单体, 或作为合成其它化工产品的原料, 以实现资源循环利用。化学回收法一般可以分为水解法、醇解法、氨解法以及其他方法^[5]。

2.2.1 水解法

水解法是指在不同 pH 值的水介质中将废弃 PET 解聚为多聚体和乙二醇 (ethylene glycol, EG)。由于直接用多聚体和 EG 合成 PET 聚酯的工艺愈加成熟, 水解法日益受到重视。按水解酸碱环境不同可以分为酸性水解法、碱性水解法和中性水解法。PET 的主要解聚反应如图 4 所示。

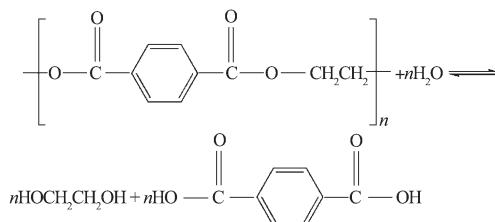


图4 废弃PET水解化学反应式

Fig. 4 The chemical process for hydrolysis of waste PET

1) 酸性水解法

酸性水解法一般指用酸性催化剂如浓硫酸、浓硝酸等, 在常压下催化 PET 降解。酸性催化剂在反应过程中可以加快 PET 的降解。其基本工艺为: 将浓硫酸溶液和废弃 PET 瓶片一同加入配有搅拌器和回流冷凝管的反应装置中进行加热反应; 反应完成后, 将产物过滤, 滤浆为对苯二甲酸 (terephthalic acid, TPA) 和未完全降解的 PET 混合物, 滤出液为硫酸溶液和 EG; 在滤浆中加入氢氧化钾溶液制得 PET 多聚体的二钾盐; 最后用强酸中和二钾盐即得纯净的废弃 PET 多聚体, 其反应式如图 5 所示^[6]。

2) 碱性水解法

碱性水解法是指用质量分数为 4%~20% 的氢氧化钠、氢氧化钾或呈碱性的碳酸盐溶液, 在一定温度、压力和时间下与 PET 发生反应, 得到产物对苯二甲酸二钾盐和 EG, 再通过加热蒸发回收 EG, 最后用强酸中和即得纯净 TPA, 其反应式如图 5 所示。碱性水解反应结束后的废碱液需要做适当处理, 以免对环境造成危害。Liu Z. D. 等^[7]得到碳酸盐溶液水解 PET 的最佳实验条件, 即催化剂碱式碳酸锌的质量分数为 0.75%、反应温度为 200 ℃、反应时间为 210 min, 此条件下, 废弃 PET 的转化率可达

89.63%。V. A. Kosmidis 等^[8]在 PET 饮料瓶的碱性水解反应中加入相转移催化剂季铵盐, TPA 的产率明显提高。日本月岛机械株式会社也发明了一种可从废聚酯瓶中高效回收对苯二甲酸和 EG 的新技术。在该工艺中, 将碳酸钠与废弃 PET 片材在一定条件下反应 40~60 min, 废弃 PET 被解聚成 EG 和对苯二甲酸, 在碱性盐溶液作用下对苯二甲酸形成对苯二甲酸钠, 但对苯二甲酸钠不溶于 EG, 因而通过过滤和蒸馏分离回收 EG; 将对苯二甲酸钠溶于水, 当温度刚好高于 90 °C 时分两步加入硫酸溶液, 以中和碱性溶液为硫酸钠溶液, 得到对苯二甲酸晶体, 其经过滤、洗涤等后处理工艺后, 即得高纯度的对苯二甲酸。

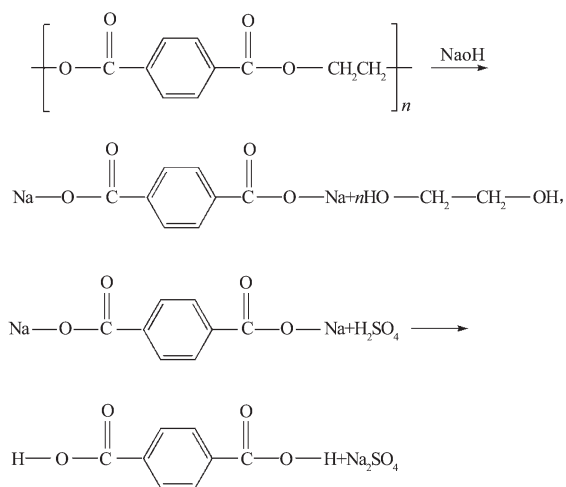


图 5 废弃 PET 碱性水解化学反应式

Fig. 5 The chemical process for alkali hydrolysis of waste PET respectively

3) 中性水解法

中性水解法主要是采用中性催化剂、水或水蒸气对废弃 PET 直接进行降解处理, 即利用水中活性羟基对废弃 PET 酯键进行解聚, 生成可以制备聚酯的单体。在水的作用下废弃 PET 降解不会产生酸碱废液, 该方法因环境友好且成本低而备受重视。其中, 使用超临界水对废弃 PET 进行快速降解的技术是近年来研究的热点之一。以超临界水为溶剂可快速将废弃 PET 分解为高纯度的对苯二甲酸单体以及乙二醇, 降解反应高效快速。日本神户制钢公司开发了以超临界水为媒介降解废弃 PET 装置, 使超临界水高效降解废弃 PET 工业化成为可能。该装置的原理是, 先将废弃 PET 加热熔融, 然后在反应釜中与超临界水混合反应, 并在固液分离器中分离生成产物, 得对苯二

甲酸单体和乙二醇。W. P. R. Deleu 等^[9]采用微波技术对 PET 表面进行处理, 通过水解过程制备金属-有机框架材料 (metal-organic frameworks, MOF), 实验结果表明, 废弃 PET 水解和 MOF 合成可以同步进行。中性水解法废弃 PET 通常需要在高温高压下进行, 增加了能耗, 并对反应容器的材料有较高的要求, 因此该方法应用范围较窄。

2.2.2 醇解法

1) 甲醇醇解法

PET 可以在一定的条件 (低压、中压、超临界) 下于甲醇中解聚, 生成产物 EG 和对苯二甲酸二甲酯 (dimethyl terephthalate, DMT), 将混合液冷却、离心、结晶沉淀, 得到产物 DMT, 再通过对残留物的精馏得到 EG, 其反应机理如图 6 所示。甲醇醇解法中, 可加入醋酸盐类作为催化剂, 以提高反应速度, 但当解聚反应结束后须让催化剂失活, 否则 DMT 与 EG 发生酯交换反应而导致产率下降。

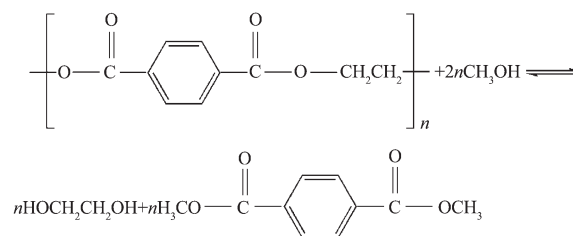


图 6 废弃 PET 甲醇醇解化学反应方程式

Fig. 6 The chemical process for alcoholysis of waste PET by methyl alcohol

2) 二元醇醇解法

二元醇醇解法是一种非常重要的醇解法。二元醇醇解剂主要包括 EG、丙二醇 (propylene glycol, PG)、二甘醇 (diethylene glycol, DEG)、1,4-丁二醇 (1,4-butanediol, BDO)、三甘醇 (triethylene glycol, TEG)、新戊二醇 (neopentyl glycol, NPG)、一缩二丙二醇 (dipropylene glycol, DPG) 等。其中, EG 的应用较为成熟, 其醇解法的基本原理是将 PET 瓶片与 EG 按一定比例混合, 并加入醋酸盐类作为催化剂, 在反应温度为 180~220 °C 下, 反应 1~4 h。如果完全醇解, 产物为双-对苯二甲酸羟乙酯 (bis(2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET) 及其低聚物, 通过分离提纯即得 PET 聚酯单体 BHET; 如果部分醇解, 产物为一些链较长的低聚物, 可作为中间体原料生产其他产品。二元醇醇解法的主要解聚反应式如图 7 所示。

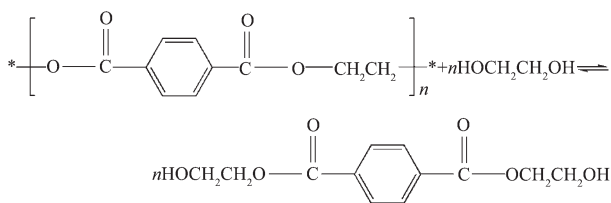


图 7 废弃 PET 二元醇醇解反应方程式

Fig. 7 The chemical process for alcoholysis of waste PET by dihydric alcohol

美国国家能源实验室的 Beckham 课题组^[10]对废弃 PET 二元醇醇解法进行了系统性的研究, 结果表明, 废弃 PET 在二元醇作用下可以生成纯度较高的 PET 低聚体, 然后将该低聚体与具备生物特性的酸性活性多官能度单体进行反应, 生成低聚物多元醇, 实现了废弃 PET 的高附加值再生资源化。笔者所在的课题组也对废弃 PET 在二元醇作用下降解生成新型化工原料开展了大量研究, 采用混合二元醇 (NPG 与 DPG 混合物) 对废弃 PET 进行降解, 并对其产物进行了成分结构分析, 研究结果表明, 在催化剂作用下废弃 PET 的降解温度能比常用方法降低约 20℃, 降解产物主要为 PET 的二聚体或三聚体, 以及 BHET 和 EG 等物质^[11]; 同时, 将二元醇低聚物 (如聚丙二醇) 作为醇解试剂, 对废弃 PET 降解行为进

行分析, 通过深入研究发现, 降解得到的产物能较好的应用于水性聚氨酯系列产品的合成^[12-13]。

2.2.3 胺解法

胺解法主要是氨中的氮原子进攻酰氧键上的碳原子, 使酰氧双键断裂, 产物为酰胺和醇。胺解温度比较低, 一般在 20~100℃, PET 可以与不同浓度胺水溶液反应, 生成对苯二甲酸二酰胺和 EG, 但由于胺解反应一般较慢, 而且有较多副反应发生, 目前尚未工业化应用。在纤维改性方面, 部分胺解能够有效改善纤维的性能。有研究表明, 在酸性催化剂作用下, 过量的乙醇胺和废弃 PET 聚酯能发生降解反应, 并可获得产率高达 91% 的二 (2-羟乙基) 对苯二甲酰胺 (bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide, BHETA)。M. E. Tawfik 等^[14]将二丁基氧化锡 (dibutyltin oxide, DBTO) 作为催化剂, 乙醇胺 (ethanolamine, EA) 作为醇解剂, 在 190℃、常压下对废弃 PET 进行胺解, 生成产物 BHETA, 反应式如图 8 所示。王明等^[15]采用乙二胺胺解废弃 PET, 结果表明, 在离子液体作用下, 废弃 PET 的亲水性大幅度提升, 乙二胺能有效促进 PET 上酯键的胺解, 其与羰基碳发生亲核取代反应, 使聚酯键断裂形成酰胺键。

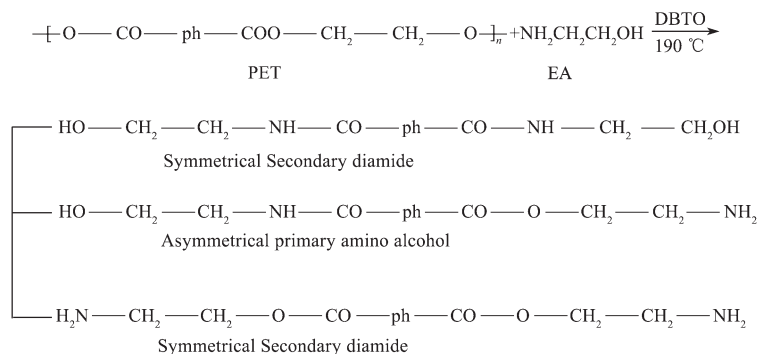


图 8 乙醇胺胺解废弃 PET 原理示意图

Fig. 8 The schematic diagram for aminolysis of waste PET by ethanol amine

2.3 生物回收法

物理回收法使 PET 分子链断裂, 分子量减少, 并伴有一定的杂质。化学回收法虽可以变废为宝, 但反应条件严格, 成本较高, 处理不当还会产生额外的污染物。而采用生物回收法 (如使用微生物或者降解酶) 将 PET 降解成组成分子, 再回收利用, 此法不但能解决 PET 废弃物的问题, 而且能回收 PET 合成

所需的原料。

PET 大分子无法进入微生物体内, 因此微生物降解 PET 时, 须先在体外分泌一些胞外降解酶, 将 PET 降解为小分子, 再吸入体内, 经体内酶进一步消化, 最终形成水、二氧化碳等小分子^[16]。微生物降解废弃 PET 的原理如图 9 所示。

M. Alisch 等^[17]发现酯酶作用于 PET 只能改善其

表面亲水性。而脂肪酶的水解活性较低, 因为其“盖子”结构覆盖了催化中心^[18-19]。随后, 科研人员通过微生物降解废弃 PET, 筛选了一些具有 PET 降解活性的微生物, 如特异腐质霉 (*Humicola insolens*)^[20]、腐皮镰孢菌 (*Fusarium solani*)^[21-22] 等真菌, 还有嗜热子囊菌 (*Thermobifida fusca*)^[23]、绿色糖单孢菌 (*Saccharomonospora viridis*)^[24] 等放线菌。上述菌株虽有一定的降解活性, 但其降解效率很低。与此同时, 科研人员也对微生物降解菌株中分离的降解酶进行了 PET 降解研究, 其中角质酶具有较高的降解能力。值得注意的是, 2016 年日本小田耕平教授发现了一种“吃”PET 的超级细菌 *Ideonella sakaiensis*, 该菌株与低结晶 PET 膜在 30 °C 下反应 6 h 后, PET 完全降解^[25]。此菌株能够附着在 PET 表面, 分泌一种新型的 PET 水解酶, 将 PET 降解成小片段, 再将降解后的产物运入体内进一步消化, 最终转化为乙二醇和对苯二甲酸两种结构相对简单的有机物^[26]。中国科学院天津工业生物技术研究所的郭瑞庭研究团队^[27] 成功利用 X 射线晶体学技术, 首次解析了高分辨率的 PET 水解酶结构, 更重要的是, 获得了 PET 水解酶与其底物/产物类似物的复合体结构, 这些研究成果对于了解 PET 水解酶如何识别底物具有重要的意义。

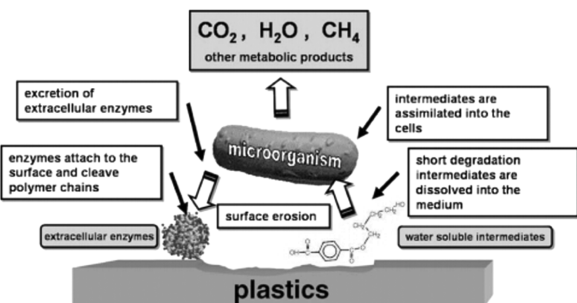


图 9 微生物降解废弃 PET 原理示意图

Fig. 9 The schematic diagram for microbial degradation of waste PET

3 结论

废弃 PET 瓶随着各类包装材料如饮料瓶的用量增加而迅速增长, 成为环境污染的一大公害, 对人类生存发展以及环境本身发展造成不利的影响。因而世界各国正在紧锣密鼓地对废弃 PET 瓶回收技术进行研究, 并取得较大的进展。目前, 废弃 PET 瓶回收技术主要有物理回收法、化学回收法和生物回收法。由于废弃 PET 瓶的特性较稳定, 因而在大规模处理

废弃 PET 塑料方面, 仍然以物理回收法即填埋、焚烧等方法为主, 化学法回收法为辅助手段。微生物降解 PET 的研究进展迅速, 其回收利用率得到了有效提高。

在我国, 人们逐渐意识到废弃塑料对人类生活环境与自然环境的污染。根据住房和城乡建设部规划的通知, 到 2020 年底, 包括北京、济南在内的 46 个重点城市要基本建成垃圾分类处理系统, 其他地级城市实现公共机构生活垃圾分类全覆盖。上海即将实施生活垃圾分类, 这标志着我国对废弃物的管理迈入全新阶段。废弃 PET 瓶作为重要废弃物之一, 我国对废弃 PET 瓶的处理不能仅仅停留于回收阶段, 还需对其进行高效率的再生资源化, 使其在工业中高效率的循环是未来主要发展方向之一。因此, 本课题组提出如下建议: 1) 将废弃 PET 瓶进行热回收以高效转化为能源; 2) 通过化学回收方法将其进行降解制备新型的高纯度化工原料, 以提高废弃 PET 瓶的再生资源化利用率, 使废弃 PET 瓶的有效转化率高于 90%; 3) 积极开发新型生物可降解塑料替代 PET 塑料, 也是我国在新型聚合物合成领域的主要任务之一。

参考文献:

- [1] LAVILLE S, TAYLOR M. A Million Bottles a Minute: World's Plastic Binge 'as Dangerous as Climate Change' [N]. The Guardian, 2017-06-28(2)[2018-09-28].
- [2] 中塑在线. 日本计划在 2030 年实现 PET 瓶 100% 回收 [J]. 橡塑技术与装备, 2019, 45(2): 59-60. China Plastics Online. Japan Plans to Achieve 100% Recycling of PET Bottles by 2030[J]. China Rubber/Plastics Technology & Equipment, 2019, 45(2): 59-60.
- [3] 潘婉莲, 胡盼盼, 刘兆峰, 等. 用聚酯瓶片回收料试纺涤纶长丝 [J]. 合成纤维工业, 2002, 25(3): 58-59. PAN Wanlian, HU Panpan, LIU Zhaofeng, et al. PET Filament Production with PET Bottle Scraps as Raw Material[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2002, 25(3): 58-59.
- [4] 涂定军. PET 降解及绿色改性的研究 [D]. 武汉: 湖北工业大学, 2017. TU Dingjun. Study on PET Degradation and Green Modification[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2017.
- [5] 王恩洪, 汪家宝, 韩琛, 等. 废 PET 瓶回收利用及

其再生料工程塑料化改性研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010(1): 28-33.

WANG Enhong, WANG Jiabao, HAN Chen, et al. Research Progress in Recycling Utilization of Waste PET Bottle and Engineering Plastics Modification of Its Recycled Materials[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2010, 8(1): 28-33.

- [6] CAKIĆ S M, RISTIĆ I S, CINCOVIĆ M M, et al. Glycolyzed Poly(Ethylene Terephthalate) Waste and Castor Oil-Based Polyols for Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Hexamethoxymethyl Melamine[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 357-368.
- [7] LIU Z D, ZHANG X, WANG M M, et al. Study on the Hydrolysis of PET Catalyzed by Carbonates Under Microwave Irradiation[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1078: 36-39.
- [8] KOSMIDIS V A, ACHILIAS D S, KARAYANNIDIS G P. Poly(Ethylene Terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid: Kinetics of a Phase Transfer Catalyzed Alkaline Hydrolysis[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2001, 286(10): 640-647.
- [9] DELEU W P R, STASSEN I, JONCKHEERE D, et al. Waste PET (Bottles) as a Resource or Substrate for MOF Synthesis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(24): 9519-9525.
- [10] RORRER N A, NICHOLSON S, CARPENTER A, et al. Combining Reclaimed PET with Bio-Based Monomers Enables Plastics Upcycling[J]. Joule, 2019, 3(4): 1006-1027.
- [11] ZHOU X, WANG C X, FANG C Q, et al. Structure and Thermal Properties of Various Alcoholysis Products from Waste Poly(Ethylene Terephthalate)[J]. Waste Management, 2019, 85: 164-174.
- [12] ZHOU X, FANG C Q, YU Q, et al. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Dispersion from Glycolyzed Products of Waste Polyethylene Terephthalate Used as Soft and Hard Segment[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 74: 49-56.
- [13] FANG C Q, LEI W Q, ZHOU X, et al. Preparation and Characterization of Waterborne Polyurethane Containing PET Waste/PPG as Soft Segment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(45): 1-15. DOI: 10.1002/app.42757.
- [14] TAWFIK M E, ESKANDER S B. Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste Using Ethanolamine: Sorting of the End Products[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(2): 187-194.

[15] 王 明, 赵 涛. 离子液体催化 PET 胺解反应的研究[J]. 印染助剂, 2015, 32(5): 12-15.

WANG Ming, ZHAO Tao. Study on the PET Aminolysis Catalyzed by Ionic Liquid[J]. Textile Auxiliaries, 2015, 32(5): 12-15.

- [16] MUELLER R J. Biological Degradation of Synthetic Polyesters: Enzymes as Potential Catalysts for Polyester Recycling[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(10): 2124-2128.
- [17] ALISCH M, FEUERHACK A, MÜLLER H, et al. Biocatalytic Modification of Polyethylene Terephthalate Fibres by Esterases from Actinomycete Isolates[J]. Biocatalysis and Biotransformation, 2004, 22(5/6): 347-351.
- [18] GUEBITZ G M, CAVACO-PAULO A. Enzymes Go Big: Surface Hydrolysis and Functionalisation of Synthetic Polymers[J]. Trends in Biotechnology, 2008, 26(1): 32-38.
- [19] EBERL A, HEUMANN S, BRÜCKNER T, et al. Enzymatic Surface Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) and Bis(Benzoyloxyethyl) Terephthalate by Lipase and Cutinase in the Presence of Surface Active Molecules[J]. Journal of Biotechnology, 2009, 143(3): 207-212.
- [20] RONKVIST Å M, XIE W C, LU W H, et al. Cutinase-Catalyzed Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate)[J]. Macromolecules, 2009, 42(14): 5128-5138.
- [21] BARTH M, HONAK A, OESER T, et al. A Dual Enzyme System Composed of a Polyester Hydrolase and a Carboxylesterase Enhances the Biocatalytic Degradation of Polyethylene Terephthalate Films[J]. Biotechnology Journal, 2016, 11(8): 1082-1087.
- [22] NIMCHUA T, EVELEIGH D E, SANGWATANAROJ U, et al. Screening of Tropical Fungi Producing Polyethylene Terephthalate-Hydrolyzing Enzyme for Fabric Modification[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2008, 35(8): 843-850.
- [23] THEN J, WEI R, OESER T, et al. A Disulfide Bridge in the Calcium Binding Site of a Polyester Hydrolase Increases Its Thermal Stability and Activity Against Polyethylene Terephthalate[J]. FEBS Open Bio, 2016, 6(5): 425-432.
- [24] HU X P, OSAKI S, HAYASHI M, et al. Degradation of a Terephthalate-Containing Polyester by Thermophilic Actinomycetes and Bacillus Species Derived from Composts[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2008, 16(2): 103-108.
- [25] YOSHIDA S, HIRAGA K, TAKEHANA T, et al. A

- Bacterium that Degrades and Assimilates Poly(Ethylene Terephthalate)[J]. Science, 2016, 351(6278): 1196–1199.
- [26] AUSTIN H P, ALLEN M D, DONOHOE B S, et al. Characterization and Engineering of a Plastic-Degrading Aromatic Polyesterase[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 115(19): E4350–E4357.
- [27] HAN X, LIU W D, HUANG J W, et al. Structural Insight into Catalytic Mechanism of PET Hydrolase[J]. Nature Communications, 2017, 8: 2106.

(责任编辑: 邓 彬)

Recent Research Progress in Reclamation and Recycling of Waste PET Bottles

ZHOU Xing, XING Ke, FANG Changqing, LI Yaguang, LI Mengyao, SONG Jing

(Faculty of Printing and Packaging Engineering, Xi' an University of Technology, Xi' an 710048, China)

Abstract: Waste PET bottle is one of the main solid wastes that can be found everywhere in daily life and industry. Owing to the stable physical and chemical properties of waste PET, it is difficult to degrade and is one of the wastes which needs recycling in nature. The current production of PET and the recycling of waste PET in several major countries were summarized into three main approaches as physical, chemical and biological methods. The principles, development status, advantages and disadvantages of the three main methods were briefly described. The results showed that the current method for large-scale treatment of waste PET was still the physical method. Chemical method was employed as an auxiliary technology, and biological method has still been undergoing research stage. Chemical method might realize the efficient use of waste PET resources. It was possible that the high-efficiency degradation of waste PET could be carried out to prepare new high-purity chemical raw materials according to chemical methods, so as to further improve the recycling resource utilization rate of waste PET up to over 90%. In future, it could be one of the key technologies in waste treatment technology in China.

Keywords: waste PET; recycling; degradation; biotechnology