

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.011

浮选法分离废旧 ABS 和 PS-HI 中 pH 值的影响^{*}

王萌¹, 杜拴丽¹, 李迎春², 宋晶晶², 贺茂勇²

(1. 中北大学化工与环境学院, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 在对比甲醇与乙酸浮选分离丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 和高抗冲聚苯乙烯 (PS-HI) 的基础上, 研究了乙酸、氢氧化钠、盐酸调节单宁酸-松油醇-水体系的 pH 值对 ABS 和 PS-HI 浮选的影响, 并通过测量接触角对吸附机理进行了分析。实验结果表明, pH 值会改变废旧 ABS, PS-HI 的亲/疏水性; 要达到最佳分离效率, 最适 pH 值在酸性范围内; 不同 pH 调节剂对 ABS, PS-HI 的亲/疏水性影响不同, 用乙酸调节 pH 值时 PS-HI 的疏水性变化较小, 最适 pH 值为 3~4; 用盐酸调节 pH 值时 ABS 的亲水性基本保持不变, 最适 pH 值为 4~5.5。吸附机理表明, H^+ 在单宁酸和塑料之间起桥梁作用, 且 H^+ 对 ABS 的抑制性更强。

关键词: 浮选; 废旧塑料; pH 值; 亲/疏水性

中图分类号: TQ050.4+25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0048-05

Effect of pH on Separation of Waste ABS and PS-HI by Flotation

Wang Meng¹, Du Shuanli¹, Li Yingchun², Song Jingjing², He Maoyong²

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The separation of waste acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) and high impact polystyrene (PS-HI) by flotation in methanol and acetic acid were compared. On this basis, effect of pH of tannic acid-terpineol-water system on flotation behavior of ABS and PS-HI adjusted by acetic acid, sodium hydroxide and hydrochloric acid were investigated. Then, adsorption mechanism was analyzed through measuring contact angle. The experiment results show that hydrophilic/hydrophobic of ABS and PS-HI will be changed by pH and the optimum pH is in acidic range to attain the optimum separation efficiency. Different pH regulator has different influence on hydrophilic/hydrophobic of ABS and PS-HI. With using acetic acid to adjust pH, there is little change on hydrophobic of PS-HI and the optimum pH is in 3~4, while the hydrophilic of ABS remain about the same and 4~5.5 is the optimum pH when using hydrochloric acid. Through adsorption mechanism, H^+ plays the role of a bridge between tannic acid and the plastics. Moreover, there is a stronger depression on ABS than PS-HI.

Keywords: flotation; waste plastic; pH; hydrophilic/hydrophobic

近年来,浮选法分离废旧塑料得到了国内外学者的广泛关注和研究^[1-3]。作为具有高分离效率和低回收成本等优点的分选方法之一,浮选法特别适用于密度相近的废旧塑料之间的分选^[4]。浮选分离的目的是把表面亲水的物质与表面疏水的物质分离开,当在合适的条件下且存在气泡时,亲水性物质选择性下沉,疏水性物质会粘附气泡选择性上浮^[5]。但是,塑料浮选的最大困难在于塑料表面性质的相似性^[4],由于所有的塑料均具有自然可浮性^[6],在气泡存在时塑料会迅速上浮,因此,有必要选择性润湿仅使其中一种塑料亲水。

强碱和强酸会改变塑料的疏水性,如强碱溶液可以改变聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的疏水性而对聚氯乙烯 (PVC) 影响较小^[7-8],从而达到浮选分

离的目的。溶液的 pH 值对废旧塑料浮选的影响非常重要。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS)、高抗冲聚苯乙烯 (PS-HI) 是浮选分离中较难分离的两种塑料,笔者在对比甲醇与乙酸浮选分离 ABS 和 PS-HI 的基础上,研究了乙酸、NaOH、盐酸调节单宁酸-松油醇-水体系的 pH 值对 ABS 和 PS-HI 浮选的影响,并通过测量接触角对吸附机理进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

废旧 ABS、废旧 PS-HI,均来源于废旧电视机

^{*} 国家科技支撑资助项目 (2014BAC03B00)

联系人: 杜拴丽,副教授,主要从事高聚物合成研究

收稿日期: 2014-10-27

壳,材料的性能如表 1 所示。对回收的废旧塑料进行处理:①挑选出厚度均一、表面平整的块状塑料,将其裁剪为 10 mm×10 mm×2 mm 左右的片状,用于接触角测量;②直接用破碎机破碎至直径约为 3~5 mm 的不规则片状,用于浮选实验。处理后的塑料均用自来水清洗 6 次,用蒸馏水清洗 4 次,室温下晾干,备用。

表 1 实验所用废旧塑料的性质

塑料名称	外观	密度/(g·cm ⁻³)
废旧 ABS	乳白色片状	1.056
废旧 PS-HI	黑色片状	1.080

浮选的化学试剂包括润湿剂单宁酸,起泡剂松油醇, pH 调节剂乙酸、盐酸、氢氧化钠,表面张力调节剂甲醇。用于接触角测量的检测液体包括二次蒸馏水、甘油、甲酰胺、二碘甲烷和乙二醇。

单宁酸:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

松油醇、甘油、甲酰胺、二碘甲烷、乙二醇:分析纯,天津市光复精细化工研究所;

乙酸:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

盐酸:分析纯,天津市化学试剂供销公司;

氢氧化钠:分析纯,天津市大陆化学试剂厂;

甲醇:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

蒸馏水:自制。

1.2 主要仪器与设备

空气压缩机: $P_{\max}=0.5$ MPa, $Q_{\max}=80$ L/min,浙江武义广利机电有限公司;

气源处理器二联件:WL 组合 AFR80+AL80 型,日本 CKD 公司;

空气流量计:LZB-3 型,余姚市银环流量仪表有限公司;

浮选玻璃柱:直径为 100 mm,高为 500 mm,砂芯为 4[#],孔径约 9 μ m,自制;

电动搅拌器:JJ-1 型,常州奥华仪器有限公司;

表面张力仪:JZ-200A 型,承德精密试验机有限责任公司;

表面张力仪:K100 型,德国 Kruss 公司;

酸度计:PHS-3C 型,上海越平科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

(1) 实验过程。

称取废旧 ABS, PS-HI 各 10 g,取一定量的试剂;把试剂加入浮选柱内,加蒸馏水至 750 mL,混

合均匀后放入 ABS, PS-HI,搅拌调整 10 min。打开空气压缩机,通过空气流量调节阀调节空气流量为 0.1 L/min,通气浮选,浮选时间 15 min。浮选过程中,空气经压缩由浮选柱底部的砂芯产生大量微小气泡并与物料接触。实验结束后,收集上浮物和下沉物,晾干,称重。收集过程中,上浮物和下沉物分别按塑料颜色人工分拣计算纯度和回收率。

松油醇在使用前需加入少量的蒸馏水超声波乳化 10 min,其余试剂可直接加入。

(2) 表面张力测定。

使用 JZ-200A 型表面张力仪在常温下测定表面张力。

(3) pH 值测定。

使用酸度计在常温下测定溶液的 pH 值。pH 值测定包括测量实验中配制好的溶液 pH 值和调节实验所需溶液 pH 值至指定值。

(4) 接触角测量及固体表面能参数计算。

采用吊片法在常温下测量接触角,所用的测量仪器为 K100 型表面张力仪;采用 Lifshitz-Vander Waals/Acid-Base 法计算废旧塑料固体表面能参数。

2 结果与讨论

2.1 在甲醇、乙酸中浮选分离 ABS 和 PS-HI

在浮选中,甲醇与乙酸最显著的区别在于它们对溶液 pH 值的影响。浮选不添加润湿剂和起泡剂,改变甲醇与乙酸的体积分数,考察二者对 ABS 和 PS-HI 浮选的影响。并测定相应溶液的表面张力和 pH 值。图 1、图 2 分别为甲醇体积分数、乙酸体积分数对 ABS 和 PS-HI 浮选行为的影响。

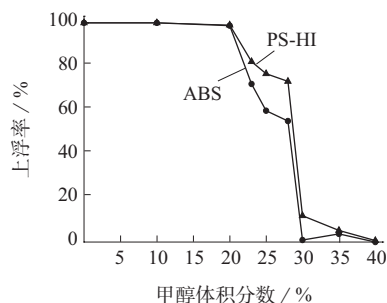


图 1 甲醇体积分数对 ABS 和 PS-HI 浮选行为的影响

从图 1 可以看出,甲醇体积分数低于 20% 时,ABS, PS-HI 上浮率均为 100%;当甲醇分数高于 20% 时,对 ABS, PS-HI 抑制作用逐渐增强,上浮率开始降低,两者的趋势基本相同。甲醇分数为 28% 时,ABS 上浮率 55.2%, PS-HI 上浮率 73.3%,上浮

率相差最大。

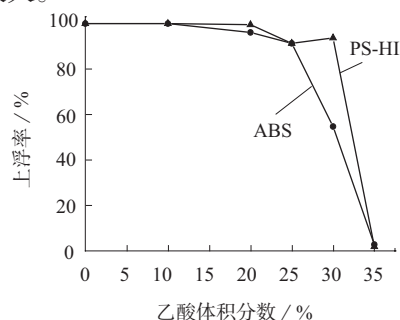


图2 乙酸体积分数对 ABS 和 PS-HI 浮选行为的影响

从图2可以看出,乙酸的体积分数为10%~25%时,ABS, PS-HI 上浮率接近100%;当乙酸体积分数大于25%时,乙酸抑制作用逐渐增强,分离效率先增大后减小。乙酸体积分数为30%时,PS-HI 的上浮率为93.7%,ABS 的上浮率为54.7%,其中PS-HI 的纯度达到63.14%。当上浮物PS-HI 的上浮率高,而下沉物ABS 的上浮率低(即下沉率高)时,此时上浮物PS-HI 和下沉物ABS 的纯度都相对高。当PS-HI 上浮率非常低时,如果此时ABS 不上浮,上浮物PS-HI 的纯度会达到100%,而ABS 的纯度会很低。

选取图1与图2的分离效率最佳点,测量其表面张力与pH值得知,甲醇体积分数为28%时,溶液的pH值为7.48,表面张力为49.83 mN/m;乙酸体积分数为30%时,溶液pH值为1.04,表面张力为48.63 mN/m。在这两点表面张力相近而pH值相差较大,而乙酸的浮选效果优于甲醇,乙酸的较佳pH值为酸性,甲醇较佳pH值为弱碱性。由此可见,pH值可以改变ABS, PS-HI 的亲/疏水性,从而影响ABS 和 PS-HI 的分离效率,即存在最适pH值使浮选体系的分离效率达到最佳,而且最适pH值可能在酸性范围内。

2.2 乙酸调节pH值对ABS 和 PS-HI 浮选分离的影响

当单宁酸浓度为200 mg/L,松油醇浓度为20 mg/L时,用乙酸调节单宁酸-松油醇-水体系的pH值,研究pH值对ABS, PS-HI 塑料的浮选影响。图3为乙酸调节pH值对ABS 和 PS-HI 浮选行为的影响。由图3可以看出,乙酸调节pH值会改变ABS, PS-HI 的亲/疏水性,对ABS 亲/疏水改变的影响大于对PS-HI 的影响。在强酸和弱酸时,ABS, PS-HI 疏水性均较强,二者的上浮率差异不大;当pH值在3~4之间时,ABS 表现出较强的亲水性,

PS-HI 疏水性较强,分离效果较好。

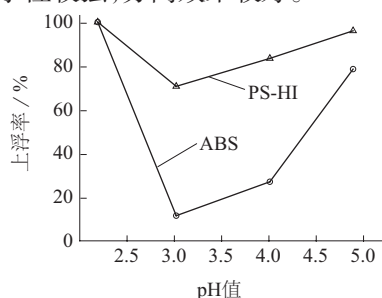


图3 乙酸调节pH值对 ABS 和 PS-HI 浮选行为的影响

乙酸调节pH值为3.02时与未调节pH值的最佳分离效果对比见表2。

表2 乙酸调节pH值与原始pH值条件下浮选结果的对比 %

pH	产物	产率	纯度		回收率	
			PS-HI	ABS	PS-HI	ABS
乙酸调节 pH=3.02	上浮物	41.05	85.99	14.01	70.60	11.50
	下沉物	58.95	24.94	75.06	29.40	88.50
原始 pH=6.62	上浮物	15.15	99.51	0.49	0.15	30.15
	下沉物	84.85	41.09	58.91	99.85	69.85

图3、表2证实了酸性溶液对ABS、PS-HI 的浮选分离会产生较大的影响,采用乙酸调节pH值提高了浮选分离效率。由于乙酸在溶液中部分电离,溶液中存在 CH_3COOH , CH_3COO^- , H^+ ,为了减少离子的影响,采用盐酸调节pH值。

为了验证碱性溶液对ABS, PS-HI 的影响,用NaOH调节pH值分别为8和10。实验结果表明,当pH为8时,ABS, PS-HI 基本上全部下沉,当pH值为10时,ABS, PS-HI 全部上浮。因此,碱性环境使得ABS, PS-HI 处于相同的亲/疏水状态,无法达到浮选分离的目的。

2.3 盐酸调节pH值对ABS 和 PS-HI 浮选分离的影响

当单宁酸浓度为200 mg/L,松油醇浓度为20 mg/L时,用盐酸调节单宁酸-松油醇-水体系的pH值,研究pH值对ABS, PS-HI 塑料的浮选影响。图4为盐酸调节pH值对ABS 和 PS-HI 浮选行为的影响。

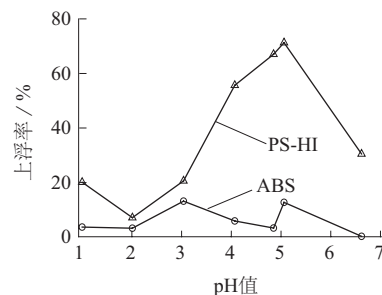


图4 盐酸调节pH值对 ABS 和 PS-HI 浮选行为的影响

由图 4 可以看出,溶液的 pH 值对 PS-HI 亲 / 疏水性改变较大, PS-HI 在强酸时亲水性最强,酸性对 ABS 亲水性影响不大。强酸条件会使 ABS, PS-HI 都亲水,二者的上浮率均很低;在较弱酸范围时, ABS 亲水而 PS-HI 部分疏水,二者分离效率较高。

用盐酸调节单宁酸-松油醇-水体系的 pH 值,当 pH 值为 5.06 时,分离效果最佳,浮选结果见表 3。

表 3 盐酸调节 pH 值时的浮选结果

pH	产物	产率	纯度		回收率	
			PS-HI	ABS	PS-HI	ABS
盐酸调节	上浮物	47.65	86.78	13.22	82.70	12.60
pH=5.06	下沉物	52.35	16.53	83.47	17.30	87.40

对比表 3 与表 2 可知,盐酸调节 pH 值提高了浮选分离效率,浮选效果比乙酸调节 pH 值略有提高。

对比图 3 和图 4,在单宁酸-松油醇-水体系中加入不同 pH 值调节剂对 ABS, PS-HI 的影响不同: ① pH 值会改变 ABS, PS-HI 的亲 / 疏水性,不同体系的最适 pH 值不同。要使得 ABS 亲水性强而 PS-HI 疏水性强,需用乙酸调节 pH 值为 3~4,盐酸调节 pH 值为 4~5.5。②用乙酸调节 pH 值时 PS-HI 的疏水性变化较小,用盐酸调节 pH 值时 ABS 的亲水性基本保持不变。其可能是两种 pH 值调节剂中离子的不同引起的。

无论用盐酸还是乙酸调节 pH 值都证实,在酸性范围内可以找到一个合适的 pH 值,使得浮选分离达到较佳效果。

2.4 废旧塑料的表面能参数

由测量接触角获得的数据,采用 Lifshitz-Vander Waals / Acid-Base 法计算出的 ABS 和 PS-HI 表面能参数如表 4 所示。

表 4 ABS 和 PS-HI 的表面能参数

塑料品种	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-
PS-HI	27.51	21.20	2.45	7.94
ABS	26.15	17.70	3.66	11.10

注: γ_s : 固体的表面能; γ_s^{LW} : 固体表面能的 Lifshitz-van der Waals 分量; γ_s^+ : 固体表面能的 lewis 酸分量; γ_s^- : 固体表面能的 lewis 碱分量。

从表 4 可以看出, PS-HI 的 Lifshitz-Vander Waals 分量 γ_s^{LW} 大于 ABS, 表明其非极性强度于 ABS; 由于 ABS 受分子中 N 电负性原子 (因为 ABS 中含有一 $C \equiv N$, 腈基中的 N 呈电负性) 和芳香族非极性基的共同影响, ABS 的 lewis 酸分量 γ_s^+ 和碱分量 γ_s^- 大于 PS-HI, 其极性强度于 PS-HI。对于 ABS, 其 lewis 碱分量强于 lewis 酸分量, 给予电子的能力强

于得到电子的能力。

2.5 机理分析及吸附模型

ABS, PS-HI 浮选性能随 pH 值的变化与表面活性剂分子^[9]和塑料的表面能参数有关。ABS 的极性强度于 PS-HI 且给予电子的能力较强, 容易与阳离子基团结合; 当 H^+ 加入后主要吸附于 ABS 表面, 单宁酸中的酚羟基—OH 部分解离, 解离的阴离子与 H^+ 结合, 从而对 ABS 起到抑制作用; 而 PS-HI 会吸附少量的 H^+ , 所以它的上浮率达不到 100%。随着 pH 值减小, 大量的 H^+ 抑制了酚羟基的解离, 降低了表面活性剂的选择抑制性。因此, H^+ 在单宁酸和塑料之间起桥梁的作用。当 pH 值在碱性范围时, 强碱会与单宁酸反应使单宁酸失去选择抑制性。

对于盐酸调节单宁酸-松油醇-水体系的 pH 值, HCl 在溶液中完全电离, Cl^- 不会再次与 H^+ 结合, 只有部分解离的单宁酸与 H^+ 结合; 而对乙酸调节 pH 值, CH_3COOH 在溶液中部分电离, H^+ 不仅与解离的单宁酸结合, 而且会与 CH_3COO^- 结合, 这可能是两种 pH 调节剂对废旧 ABS, PS-HI 亲 / 疏水性影响不同的原因。

当只考虑溶液中的 H^+ 时, 单宁酸在废旧塑料表面的吸附模型如图 5 所示^[10-11]。

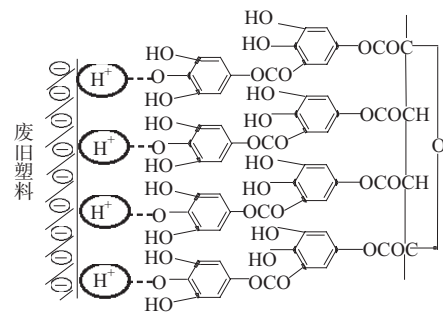


图 5 单宁酸通过 H^+ 在废旧塑料表面的吸附模型

3 结论

(1) 对比甲醇与乙酸对 ABS 和 PS-HI 浮选分离的影响发现, pH 值会改变 ABS, PS-HI 的亲 / 疏水性, 从而影响浮选分离效率。

(2) 乙酸与 NaOH 调节单宁酸-松油醇-水体系 pH 值的浮选实验对比说明, 对废旧 ABS 和 PS-HI 浮选试验, 能达到最佳分离效率的 pH 值在酸性范围内。

(3) 乙酸与盐酸调节单宁酸-松油醇-水体系 pH 值的浮选试验对比说明, 不同的 pH 调节剂对 ABS, PS-HI 的亲 / 疏水性影响不同。用乙酸调节 pH 值时 PS-HI 的疏水性变化较小, 最适 pH 值为 3

~4;用盐酸调节 pH 值时 ABS 的亲水性基本保持不变,最适 pH 值为 4~5.5。

(4) 结合废旧塑料的表面能参数,通过机理分析和吸附模型构建, H^+ 在单宁酸和塑料之间起桥梁作用。由于 ABS 的极性强于 PS-HI 且给予电子的能力较强,因此 H^+ 的加入对 ABS 的抑制性更强。

参考文献

- [1] Buchan R, Yazar B. Recovering plastics for recycling by mineral processing techniques[J]. JOM, 1995, 47(2):52-55.
- [2] Fraunholz N. Plastics flotation[D]. Delft: Delft University of Technology, 1997, 11-23.
- [3] 邱冠周,王晖. 塑料浮选[J]. 中国塑料, 2003, 17(1):95-99.
Qiu Guanzhou, Wang Hui. Flotation of plastics[J]. China Plastics, 2003, 17(1):95-99.
- [4] Wang Chongqing, Wang Hui, Wu Baoxin, et al. Boiling treatment of ABS and PS plastics for flotation separation[J]. Waste Management, 2014, 34(7):1 206-1 210.
- [5] Reddy M S, Okuda T, Kurose K, et al. Surface ozonation of polyvinyl chloride for its separation from waste plastic mixture by froth floatation[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2010, 12(4):326-331.
- [6] Shen H, Pugh R J, Forssberg E. Floatability, selectivity and flotation separation of plastics by using a surfactant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 196(1):63-70.
- [7] Guney A, Poyraz M I, Kangal O, et al. Investigation of thermal treatment on selective separation of post consumer plastics prior to froth flotation[J]. Waste Management, 2013, 33(9):1 795-1 799.
- [8] Marquesa G A, Tenorio J A S. Use of froth flotation to separate PVC / PET mixtures[J]. Waste Management, 2000, 20(4):265-269.
- [9] Pascoe R D. The use of selective depressants for the separation of ABS and HIPS by froth flotation[J]. Minerals engineering, 2005, 18(2):233-237.
- [10] Wang Hui, Wang Chongqing, Fu Jiangang, et al. Wetting behavior and mechanism of wetting agents on low-energy surface[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 424:10-17.
- [11] Le Guern C, Conil P, Houot R. Role of calcium ions in the mechanism of action of a lignosulphonate used to modify the wettability of plastics for their separation by flotation[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(1):53-63.

欢迎订阅 2015 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2015 年定价 15 元/期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2015 年定价 15 元/期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2013 年底共 41 卷 290 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2013 年底

共 22 卷 96 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位:济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>