

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.016

高锰酸钾联合润湿剂预处理对浮选分离 ABS 和 PS-HI 混合塑料影响

崔煜,李迎春,王文生,常磊,畅贝哲,蔡迪,安超

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:通过高锰酸钾联合润湿剂预处理的方法,不仅实现了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)与高抗冲聚苯乙烯(PS-HI)高质量的浮选分离,同时降低了润湿剂使用浓度。接触角测试结果和浮选结果证明,高锰酸钾预处理后ABS的接触角下降大于PS-HI,使ABS润湿性提升高于PS-HI,导致ABS的上浮率低于PS-HI。同时考察了高锰酸钾预处理后润湿剂浓度、润湿时间和起泡剂浓度对浮选结果的影响。结果显示ABS与PS-HI经过高锰酸钾预处理后,在润湿剂浓度为5 mg/L,润湿时间为4 min,起泡剂浓度为35 mg/L的条件下,ABS的回收率和纯度可以分别达到90.07%和95.34%,PS-HI的回收率和纯度可以分别达到95.48%和90.45%。

关键词:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;高抗冲聚苯乙烯;高锰酸钾;润湿剂;浮选分离

中图分类号: X783.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0082-05

The Effect of Potassium Permanganate Combined with Wetting Agent Pretreatment on Flotation Separation of ABS and PS-HI Mixed Plastics

Cui Yu, Li Yingchun, Wang Wensheng, Chang Lei, Chang Beizhe, Cai Di, An Chao

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Through the pretreatment of potassium permanganate combined with wetting agent, not only the flotation separation of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and high impact polystyrene (PS-HI) with high quality was realized, but also the concentration of wetting agent was reduced. The contact angle test and flotation results show that the contact angle of ABS after potassium permanganate pretreatment decreases more than PS-HI, so that the wettability of ABS is improved higher than PS-HI, resulting in the flotation recovery rate of ABS lower than PS-HI. At the same time, the effects of wetting agent concentration, wetting time and frother concentration on flotation results were investigated. The results show that after ABS and PS-HI are pretreated by potassium permanganate, under the conditions of the concentration of wetting agent is 5 mg/L, the wetting time is 4 min, the concentration of frother concentration is 35 mg/L. The recovery and purity of ABS can reach 90.07% and 95.34%, respectively, and the recovery and purity of PS-HI can reach 95.48% and 90.45%, respectively.

Keywords : acrylonitrile butadiene styrene ; high impact polystyrene ; potassium permanganate ; wetting agent ; floatation separation

随着经济的飞速发展,塑料制品在电子电器设备上的使用不断增加,其中丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)和高抗冲聚苯乙烯(PS-HI)的质量分数占比超过50%^[1]。但因为电子电器设备使用寿命短、更新换代快,产生了大量的废旧塑料,导致环境问题日益加重^[2]。废旧塑料若未经处理进入环境后,

因为塑料本身的生物降解性差,会破坏土壤的透气性,从而影响土壤质量及地表动、植物的生长。同时,塑料中添加的各种助剂组分会在地下渗流的作用下,向周围扩散,有污染地下水的潜在风险^[3-4]。目前废旧塑料的处理方式主要为填埋和焚烧,但两者不仅对环境 and 人体有害,也是对废旧塑料这种潜在

通信作者:李迎春,博士,教授,主要从事塑料的功能化和高性能化研究 E-mail: liyingchun@nuc.edu.cn

收稿日期:2021-03-15

引用格式:崔煜,李迎春,王文生,等.高锰酸钾联合润湿剂预处理对浮选分离ABS和PS-HI混合塑料影响[J].工程塑料应用,2021,49(5):82-86.

Cui Yu, Li Yingchun, Wang Wensheng, et al. The effect of potassium permanganate combined with wetting agent pretreatment on flotation separation of ABS and PS-HI mixed plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 82-86.

资源的浪费^[5-6]。所以对废旧塑料的回收利用迫在眉睫。

现在限制废旧塑料回收利用的原因主要是难以获得高纯度的废旧塑料^[7]。因为塑料具有不同的熔点及不相容性,若将不同类型的废旧塑料直接共混进行再加工处理,可能会产生降解和变色等问题,难以得到高质量的塑料样品^[8-9]。因此,通过分选得到高纯度的废旧塑料对再加工处理有重要意义。

ABS 和 PS-HI 密度相近,荷电性质相似,给分选带来了困难^[10]。使用密度分选、静电分选等分选方法难以经济高效地分离二者。而浮选是一种成本低廉,分选精度高,有着广大发展前景的分选方法^[11]。塑料浮选基于气泡对塑料表面有选择性的吸附来进行分离,而大多数塑料表面是低能表面,具有天然疏水的结构,可以吸附大量气泡。因此,要使废旧塑料能够有效分离,需要使待分离的塑料可以被选择性的润湿。近几年,浮选受到了大家的关注。Wang Chongqing 等^[12-13]采用氨水预处理结合浮选的方法,分离了废旧聚碳酸酯(PC)和 ABS 混合塑料以及 PC 和 PS 混合塑料。Guo Chenchao 等^[14]用次氯酸钠氧化法浮选分离 ABS 与 PS。王金龙等^[15]利用微波联合润湿剂的方法,研究了不同润湿剂使 ABS 从 PC 和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)混合塑料中浮选分离的工艺参数。但在针对浮选分离 ABS 与 PS-HI 的研究中发现,只使用单宁酸作为润湿剂浮选分离 ABS 与 PS-HI,不仅分离效果难以保障,而且润湿剂单宁酸用量较大,浓度在 200 mg/L 以上^[10,16]。

为了提高分离效率,减少单宁酸的使用,笔者通过高锰酸钾联合润湿剂预处理的方法对 ABS 与 PS-HI 进行处理,并以松油醇为起泡剂,对二者进行了浮选分离研究。考察了高锰酸钾预处理对浮选结果的影响,并通过接触角观察了高锰酸钾预处理前后 ABS 与 PS-HI 表面润湿性的变化。最后探究了润湿剂浓度、润湿时间、起泡剂浓度对浮选结果的影响,优化了浮选工艺。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

ABS:白色片状和块状,密度为 1.045 g/cm³,山西晋潞注塑科技集团有限公司的注塑残品;

PS-HI:黑色片状和块状,密度为 1.034 g/cm³,山西晋潞注塑科技集团有限公司的注塑残品;

高锰酸钾:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

松油醇:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

单宁酸:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

去离子水:自制。

1.2 仪器及设备

直读式密度测试仪:DH-300 型,东莞市宏拓仪器有限公司;

空气压缩机:LV3008A 型,浙江红五环机械股份有限公司;

气源处理器二联件:AW2000-02 型,浙江德川气动科技有限公司;

玻璃转子流量计:LZB-4WB 型,常州双环热工仪表有限公司;

磁力搅拌恒温水浴锅:HCH-6D 型,常州朗越仪器制造有限公司;

浮选柱:自制;

显微接触角测试仪:瑞典百欧林科技有限公司。

1.3 高锰酸钾预处理

使用高锰酸钾对塑料样品进行了预处理。用自来水配置浓度为 50 mM/L 的高锰酸钾溶液,放入磁力搅拌恒温水浴锅,然后加热高锰酸钾溶液至 50℃,加入筛选出的 ABS 和 PS-HI 各 5 g,预处理 30 min 后取出所有塑料样品,用自来水反复冲洗,直至洗涤干净。

1.4 润湿剂处理

使用单宁酸作为润湿剂,对高锰酸钾处理后的塑料样品进行润湿。用去离子水配置单宁酸溶液,加入高锰酸钾处理后的塑料样品,在常温下润湿一定时间,取出后进行浮选实验。

1.5 浮选实验

使用自制的浮选装置进行浮选实验。浮选装置包含空气压缩机、二联件、玻璃转子流量计以及含有砂芯的浮选柱。空气压缩机提供浮选时所需的气压;二联件可以调节浮选时的气压并且可以使气压稳定;玻璃转子流量计可以调节浮选时的气流;砂芯可以使气流变成均匀微小的气泡;在浮选柱中进行浮选实验。

在浮选装置中首先加入 4 L 自来水再加入起泡剂,起泡剂选用松油醇。起泡剂的加入可以使浮选时的气泡更加微小和稳定,细密稳定的气泡更容易吸附在塑料样品的表面。配制好浮选介质后,打开空气压缩机并调节二联件和玻璃转子流量计使通

气量稳定在 1.6 L/min。然后加入处理过的塑料样品,浮选 4 min。浮选完成后分别取出上浮物和下沉物,在大气中干燥。待塑料样品晾干后,分别称量上浮物和下沉物中不同颜色的塑料样品的质量,计算 ABS 和 PS-HI 的上浮率。上浮率(α)的计算公式如下式。

$$\alpha = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100\%$$

式中: M_1 ——上浮塑料样品的质量,g;

M_2 ——下沉塑料样品的质量,g。

1.6 接触角测试

将高锰酸钾预处理前后表面较为平整的塑料挑选出进行接触角测试。采用坐滴法测试塑料样品接触角,每次测量的液滴体积为 4 μ L,测量时间不超过 10 s,取 3 次测量结果平均值作为接触角结果。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾预处理对塑料样品接触角的影响

接触角是塑料样品表面润湿性变化的直观反映。对高锰酸钾预处理前后的 ABS 与 PS-HI 进行了接触角测试,观察了高锰酸钾预处理对 ABS 与 PS-HI 表面润湿性影响,测试结果如图 1 所示。

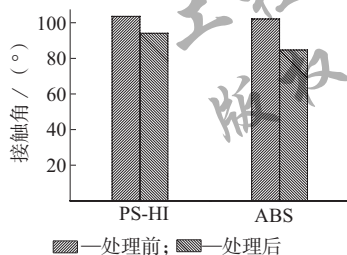


图 1 高锰酸钾预处理前后 ABS 和 PS-HI 的接触角

从图 1 可以看出,处理前的 ABS 与 PS-HI 的接触角分别为 102.16° 和 103.59°,表面的润湿性非常低,说明两种塑料均为疏水表面。在高锰酸钾预处理后,ABS 与 PS-HI 的接触角分别下降到 84.72° 和 94.12°。这说明 ABS 与 PS-HI 的润湿性均有提升,但是可以发现 ABS 的接触角下降更多,润湿性提升更高。接触角测试结果表明,在高锰酸钾预处理前 ABS 与 PS-HI 表面润湿性相近,没有明显差别。而在处理后,ABS 表面润湿性提升更大,ABS 与 PS-HI 表面润湿性产生了差异,这可能让二者的上浮率不同。

2.2 高锰酸钾预处理塑料样品对浮选结果的影响

为了验证接触角测试结果,在起泡剂浓度为 35 mg/L,通气量 1.6 L/min,浮选时间 4 min 的条

件下,对高锰酸钾预处理前后的 ABS 与 PS-HI 进行了浮选实验,研究了高锰酸钾预处理对 ABS 与 PS-HI 上浮率的影响,结果如图 2 所示。

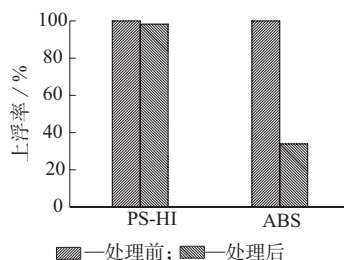


图 2 高锰酸钾预处理前后的上浮率

由图 2 可以看出,高锰酸钾预处理前 ABS 与 PS-HI 都具有非常好的可浮性,上浮率均达到了 100%。在高锰酸钾预处理后,PS-HI 的上浮率受到的影响非常小,仍然有 98.27%。而 ABS 的上浮率则受到了较大的影响,下降到了 33.96%。这说明经过高锰酸钾预处理 ABS 与 PS-HI 的上浮率产生了差值,达到了一定的分离效果,这也验证了接触角测试结果。

2.3 润湿剂浓度对浮选结果的影响

为了进一步提升 ABS 与 PS-HI 的分离效果,对高锰酸钾预处理后的 ABS 与 PS-HI 使用单宁酸为润湿剂进行了进一步处理。在润湿时间为 4 min,起泡剂浓度为 35 mg/L,通气量 1.6 L/min,浮选时间 4 min 的条件下,研究了润湿剂浓度对浮选结果的影响,结果如图 3 所示。

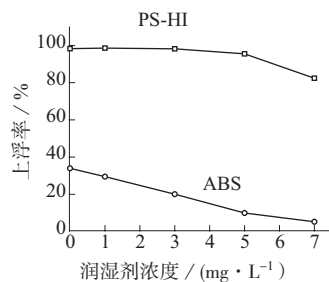


图 3 不同润湿剂浓度时的浮选结果

从图 3 可以看出,随着润湿剂浓度的增加,ABS 与 PS-HI 的上浮率都有不同程度的下降。这是因为润湿剂对 ABS 与 PS-HI 均有一定的抑制作用,但 ABS 受到的抑制作用更明显。在润湿剂浓度为 5 mg/L 时 PS-HI 仍然有着 95.48% 的上浮率,而 ABS 的上浮率下降至 9.93%,ABS 与 PS-HI 达到了比较理想的分离效果。虽然润湿剂浓度在 7 mg/L 时,ABS 的上浮率仅有 5.26%,但 PS-HI 的上浮率也下降到了 82.39%,ABS 与 PS-HI 的上浮率之差不如润湿剂浓度为 5 mg/L 时大,所以确定润湿剂

的最优浓度为 5 mg/L。

2.4 润湿时间对浮选结果的影响

随着润湿时间的增加,塑料表面的润湿程度会增强。所以在润湿剂浓度为 5 mg/L,起泡剂浓度为 35 mg/L,通气量 1.6 L/min,浮选时间 4 min 的条件下,研究了润湿时间对浮选结果的影响,结果如图 4 所示。

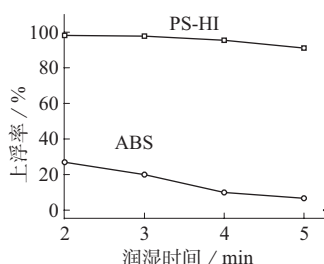


图 4 润湿时间对浮选结果的影响

由图 4 可以看出,润湿时间从 2 min 增加至 5 min, PS-HI 上浮率受润湿时间的影响非常小,即使在润湿 5 min 时, PS-HI 的上浮率仍然有 91.08%。而 ABS 的上浮率随润湿时间的延长逐渐下降。4 min 时 ABS 与 PS-HI 的上浮率之差达到最大,因此确定 ABS 和 PS-HI 浮选分离的最佳润湿时间为 4 min。

2.5 起泡剂浓度对浮选结果的影响

浮选分离需要气泡吸附在疏水表面,从而使表面疏水的塑料可以漂浮在浮选介质上,所以微小稳定的气泡对浮选分离有着重要意义。在润湿剂浓度为 5 mg/L,润湿时间 4 min,通气量 1.6 L/min,浮选时间 4 min 的条件下,研究了起泡剂浓度对浮选结果的影响,结果如图 5 所示。

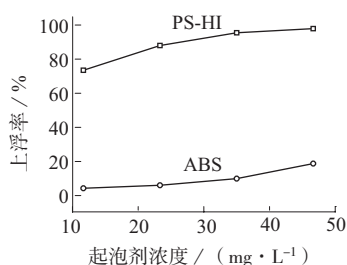


图 5 起泡剂浓度对浮选结果的影响

由图 5 可以看出,在起泡剂浓度较低时, PS-HI 与 ABS 的上浮率都非常低,这可以证明充足的起泡剂是浮选的必要条件。PS-HI 和 ABS 的上浮率随起泡剂浓度的增加都表现出不同程度的上升,这说明起泡剂浓度越高,气泡的细密性越好,粘着在塑料颗粒表面的气泡就越多。当起泡剂浓度为 35 mg/L 时, PS-HI 的上浮率达到 95.48%。当起泡剂浓度

从 11.66 mg/L 增加到 35 mg/L, ABS 的上浮率增加较少,因此确定 ABS 和 PS-HI 浮选分离的最优起泡剂浓度为 35 mg/L。

2.6 浮选结果

在润湿剂浓度为 5 mg/L,起泡剂浓度为 35 mg/L,润湿时间 4 min,通气量 1.6 L/min,浮选时间 4 min 的最优条件下,研究了高锰酸钾联合润湿剂预处理对浮选结果的影响,结果见表 1。

由表 1 可以看出,使用高锰酸钾联合润湿剂预处理后, ABS 的回收率和纯度分别达到了 90.07% 和 95.34%, PS-HI 的回收率和纯度分别达到了 95.48% 和 90.45%。这说明通过高锰酸钾联合润湿剂预处理可以有效浮选分离 ABS 与 PS-HI。

表 1 高锰酸钾联合润湿剂预处理后浮选分离 ABS 与 PS-HI 结果

原料	回收率 / %	纯度 / %
ABS	90.07	95.34
PS-HI	95.48	90.45

3 结论

采用了高锰酸钾联合润湿剂预处理的方法,对 ABS 和 PS-HI 混合塑料进行浮选分离研究。

(1) 接触角测试结果证明,经过高锰酸钾预处理 ABS 的接触角下降明显,润湿性提升,而 PS-HI 的接触角下降较少,仍然具有疏水表面。

(2) 经过高锰酸钾预处理 PS-HI 的上浮率受到的影响很小,但 ABS 的上浮率明显降低, ABS 与 PS-HI 产生了一定的分离效果,验证了接触角的测试结果。

(3) ABS 与 PS-HI 经过高锰酸钾预处理后,在润湿剂浓度为 5 mg/L,润湿时间为 4 min,起泡剂浓度为 35 mg/L 的条件下, ABS 的回收率和纯度可以分别达到 90.07% 和 95.34%; PS-HI 的回收率和纯度可以分别达到 95.48% 和 90.45%。

(4) 最终结果证明经过高锰酸钾预处理后润湿剂单宁酸的使用量显著降低。

(5) 此技术为废旧塑料的高值化回收利用提供了技术支持。

参考文献

- [1] Thanh T N T, Lee B K. Combining ZnO/microwave treatment for changing wettability of WEEE styrene plastics (ABS and PS-HI) and their selective separation by froth flotation[J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 746–752.
- [2] Lvarez-De-Los-Mozos E, Renteria-Bilbao A, Díaz-Martín F. WEEE recycling and circular economy assisted by collaborative

- robots[J]. Applied Sciences, 2020. doi:10.3390/app10144800.
- [3] 汤桂兰, 胡彪, 康在龙, 等. 废旧塑料回收利用现状及问题 [J]. 再生资源与循环经济, 2013, 6(1):31–35.
- Tang Guilan, Hu Biao, Kang Zailong, et al. Current status and problems on waste plastic recycling[J]. Recyclable Resources and Cyclular Economy, 2013, 6(1):31–35.
- [4] 张雪, 张承龙. 我国废旧塑料的资源再利用现状与发展趋势 [J]. 上海第二工业大学学报, 2014, 31(3):193–197.
- Zhang Xue, Zhang Chenglong. Waste plastics recycling and reuse technology situation and development trend in China[J]. Journal of Shanghai Second Polytechnic University, 2014, 31(3):193–197.
- [5] Li Yingchun, Wu Xiaolu, Song Jiangfeng, et al. Reparation of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene by pyromellitic dianhydride: Reparation performance evaluation and property analysis[J]. Polymer, 2017, 124:41–47.
- [6] 王晖, 顾帼华, 邱冠周. 废旧塑料分选技术 [J]. 现代化工, 2002, 22(7):48–51.
- Wang Hui, Gu Guohua, Qiu Guanzhou. Technology for separation of waste plastics[J]. Modern Chemical Industry, 2002, 22(7):48–51.
- [7] 王晖, 顾帼华. 塑料浮选 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006.
- Wang Hui, Gu Guohua. Plastics flotation[M]. Changsha: Central South University Press, 2006.
- [8] Truc N T T, Lee B K. Sustainable hydrophilization to separate hazardous chlorine PVC from plastic wastes using H_2O_2 /ultrasonic irrigation[J]. Waste Management, 2019, 88(4):28–38.
- [9] Gent M, Sierra H M, Menéndez M, et al. Evaluation of ground calcite / water heavy media cyclone suspensions for production of residual plastic concentrates[J]. Waste Management, 2018, 71:42–51.
- [10] 王萌, 杜拴丽, 李迎春, 等. 浮选法分离废旧 ABS/PS-HI 的研究 [J]. 塑料科技, 2014, 42(11):74–77.
- Wang Meng, Du Shuanli, Li Yingchun, et al. Investigation of selective flotation for separation of waste plastics ABS and PS-HI[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(11):74–77.
- [11] Davide S, Helga J, Floriana L M, et al. Using factorial experimental design to evaluate the separation of plastics by froth flotation[J]. Waste Management, 2018, 73:62–68.
- [12] Wang Chongqing, Wang Hui, Liu Qun, et al. Separation of polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene waste plastics by froth flotation combined with ammonia pretreatment[J]. Waste Management, 2014, 34(12):2656–2661.
- [13] Wang Chongqing, Wang Hui, Gu Guohua, et al. Ammonia modification for flotation separation of polycarbonate and polystyrene waste plastics[J]. Waste Management, 2016, 51:13–18.
- [14] Guo Chenchao, Zou Qiangpin, Wang Jianchao, et al. Application of surface modification using sodium hypochlorite for helping flotation separation of acrylonitrile-butadiene-styrene and polystyrene plastics of WEEE[J]. Waste Management, 2018, 82:167–176.
- [15] 王金龙, 戚玉珍, 赵双锋, 等. 微波联合润湿剂改性浮选分离 ABS 的研究 [J]. 环境科学与技术, 2018, 41(12):219–224.
- Wang Jinlong, Qi Yuzhen, Zhao Shuangfeng, et al. Combining wetting reagent modification and microwave pretreatment for separation of acrylonitrile-butadiene-styrene from polycarbonate and polyethylene terephthalate by froth flotation[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(12):219–224.
- [16] 李建波. 浮选法分离废旧 ABS/PS-HI 工艺研究与改进 [D]. 太原: 中北大学, 2018.
- Li Jianbo. Research and improvement on separation of waste and old ABS / PS-HI by flotation[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.