

环保与安全 本栏目由中国化工防治污染技术协会协办

废旧塑料分选技术

王 晖 顾帼华 邱冠周

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 废旧塑料的回收包括 3 个阶段: 收集、分选、加工或再生等步骤。只有清洁的废旧塑料才能生产高质量的产品, 这需要有效的塑料分选方法。评述了光选、电选、风力分选、密度分选、浮选等废旧塑料分选技术, 指出浮选在废旧塑料分选方面具备独特优势。

关键词: 废旧塑料; 塑料分选; 塑料浮选; 回收

中图分类号: X783.2

文献标识码: A

Technology for separation of waste plastics

WANG Hui, GU Guo-hua, QIU Guan-zhou

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Waste plastics recycling has three phases of activity: collecting, separating and processing or regenerating. An effective separation of mixed waste plastics is necessary because only clean, homogeneous resins can produce recycled plastics products of high quality. Separation technologies including optical separation, electrostatic separation, air classifiers separation, density separation, and flotation separation are efficient methods. And froth flotation has been proved to be the most useful one.

Key words: waste plastics; plastics separation; plastics flotation; recycling

在塑料消费中, 热塑性塑料是主体, 占 82.6%, 热固性塑料占 16.9%, 其他塑料占 0.5%^[1]。在热塑性塑料中, 消费又集中在聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)等几种上(占 93%), 其中低密度聚乙烯(LDPE)占 22%, 高密度聚乙烯(HDPE)和 PVC 分别占 18%, PP 占 15%, PS 占 13%, PET 和 PBT 占 4%, ABS 占 3%, 另外聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、尼龙(Nylon)、橡胶各占 1%, 其他如酚醛树脂(PF)和聚氨脂(PU)等占 3%。

1 废旧塑料的再生利用

废旧塑料的回收包括 3 个阶段: 收集、分选、加

工或再生。目前对于废旧塑料的加工或再生, 已经开发出了燃烧取热、热解转化、回收化学产品及简单再生等工艺。1998 年日本废塑料量达到 984 万 t, 其中 32% 采取燃烧热能利用的方式加以回收^[2]; 热解转化技术主要针对废旧聚烯烃类塑料, 通过催化裂解将塑料转化成低分子物质, 生产的燃料油与用原油生产的燃料油在产品品质方面基本相同, 而且不含铅、氨等有害物质^[3]; 回收化学产品多集中在废旧 PS、PP、PET 及 PMMA 等方面; 而废旧 PE、PP、PS、PVC、PET 和尼龙等均已开发出一般性简单再生途径。文献中报道的废旧塑料再生利用情况列于表 1 中^[3~11]。

在废旧塑料再生利用过程中, 遇到的突出问题有以下几点: ①燃烧取热过程中的二次污染及对设备的腐蚀^[2,7,12], PVC 燃烧过程中会产生氯化氢、氰

收稿日期: 2002-04-27

基金项目: 全国优秀博士学位论文作者专项资金资助(200145)

作者简介: 王晖, 男, 1968 年, 博士生, 讲师, 主要从事矿物加工及塑料浮选等研究工作; 邱冠周, 男, 1949 年生, 教授, 主要从事资源加工研究。

化氢、NO_x 等有害气体,同时氯化氢会对设备造成严重的腐蚀;PS 燃烧时会产生大量有害气体与黑烟;②催化裂解过程中的催化剂失效^[6],废塑料导热性能较差,裂解生产燃料油时,其中混入的部分不可热解物质造成催化剂表面结焦失活,同时 PVC 热解过程产生的氯化氢会造成催化剂中毒;③回收化学产品或简单再生前废旧塑料的分选^[6,7]。熔融再生时,聚烯烃类塑料与 PVC 难以混熔;PS 改性回收化学产品遇到的真正障碍是 PS 与其他塑料的分离问题。

表1 废旧塑料再生利用情况

塑料	回收方法	状况
PE	熔融造粒、再生;催化裂解生产燃料油;加工成类似木材的复合材料	工业化
PVC	熔融、挤压、造粒 裂解回收氯乙烯	工业化 试验
PP	挤出塑化、再生;催化裂解生产燃料油 加热分解制取苯、甲苯、二甲苯	工业化 试验
PS	破碎、切粒、再生;改性生产胶黏剂、快干漆、防水涂料 热解制备苯乙烯单体	工业化 试验
PET	造粒、再生;采用乙二醇/甲醇分解生产对苯二甲酸二甲酯	工业化
PMMA	加热解聚制取单体	工业化
Nylon	造粒、再生;在催化剂作用下解聚回收 ε-己内酰胺	工业化
PF	热解后生产活性炭	试验
PU	用胶黏剂回收,压塑再利用	试验

因此,在现阶段真正制约废旧塑料回收利用的瓶颈环节不是最后的加工或再生阶段,而是废旧塑料的分选。如果说只有优质再生才是回收废旧塑料的必由之路,那么首先就要分选,因为在二次加工过程中,必须采用高品质的原料才能生产出高品质的产品。有研究表明要实现热塑性塑料的优质再生,回收塑料的纯度至少应达到 99% 以上^[13]。

2 废旧塑料的分选

废旧塑料混合物的分选技术可分为干法和湿法两种,通常认为,湿法比干法更易获得较高的分选精度。光选、电选、风力分选、密度分选、浮选等在废旧塑料分选方面均得到了不同程度的应用,其中浮选表现出了独特优势。

2.1 干法分选

(1) 光选

不同塑料具有不同的红外光谱,如 PVC 的红外光谱特性与 PET、PP 等存在差别^[2];X 射线能检测出 PVC 中的氯^[5]。当红外光谱或 X 射线照射在皮带运输机上的块状塑料混合物时,如果探测器获得的是 PVC 的信息,喷管喷出气流将其吹出,用这种方法可以分选多种塑料。光选法适合于块状塑料混合物中部分塑料的分选,对于破碎后的细粒塑料,由于光谱中的某些波段会发生位移^[14],分选过程难以完成,此外光谱法难以分离黑色塑料。

(2) 电选

电选分为静电分选和摩擦带电分选,即利用电晕放电或摩擦带电使研究对象带电,依次来分选带不同电性和电量的塑料颗粒。塑料由带负电到带正电的顺序为: PVC, PET, PP, PE, PS, ABS, PC^[1,2]。I. I. Inculet 等人^[15]采用电选技术分离了 PMMA、PE、PVC 和尼龙,产物纯度达到了 95% 以上,回收率达到了 98%。

由于塑料带电的差异不是十分明显,特别是对于实际的塑料废物,其带电性质与纯净塑料存在差别,而且电选受附着水分及湿度的影响较大,因此电选技术分选废旧塑料存在诸多局限。

(3) 风力分选

风力分选是利用塑料颗粒在空气流中因粒径、形状、密度等差异予以分离,适合于密度差较大的物料之间的分选。其设备可以分为风力分选筒和风力摇床等几种^[2],除了风力因素外,还利用了颗粒摩擦系数的差异。总体而言,风力分选更适用于金属与塑料的分选,用于废旧塑料之间分选的效率不高,同时风力摇床还存在处理能力不高的缺陷。

2.2 湿法分选

(1) 密度分选

如果能够选择一种合适密度的介质,使得二种塑料中的一种漂浮而另一种下沉,就可以实现二者的分离。由于废旧塑料往往用阻燃剂、增强剂等处理过,同一名称的塑料,其密度也往往存在差别。图 1 示出不同研究者测出的多种塑料的密度范围,其中 POM 为聚甲醛,PA 为聚酰胺,实点表示不同选材的实测结果^[1,16~20]。

通常用于分选的介质是水、饱和 NaCl 溶液(密度 1 200 kg/m³)、饱和 CaCl₂ 溶液(密度 1 500 kg/m³)、丙酮与四溴乙烷的混合物(不同比例混合可以得到密度为 2 000、2 500 以及 3 000 kg/m³ 的介

质)。张仲燕等人^[19]在水中依据密度差分离 PET 和 HDPE; Zhang Shunli 等人^[21]采用重介质 (NaCl + 水、CaCl₂ + 水、丙酮 + 四溴乙烷、四溴乙烷) 分选技术成功地从塑料中分离出金属, 从玻璃强化树脂中分离出轻塑料 (ABS、PS、PVC), 以及从重金属中分离出铝。

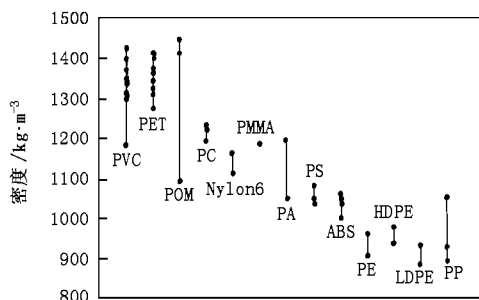


图 1 废旧塑料的密度范围

(2) 水力旋流器分选

日本塑料处理促进协会通过特制的水力旋流器按密度差分离塑料获得了成功^[5], 能有效地将密度小于水和大于水的塑料分离开来, 尤其是厚度大于 0.3 mm、密度差为 500 kg/m³ 左右的塑料, 一次分离率可达 99.9% 以上。如果采用多级旋流器或同一旋流器的多次反复分离, 则可以分离密度更为相近的塑料。

(3) 浮选

浮选是矿物加工过程中获得高质量精矿的最有效手段, 其作用机制是建立在待分离颗粒对气泡选择性固着的基础上。在自然状态下, 大多数塑料是疏水的, 即可浮的, 但通过控制液气界面张力^[22]、等离子体处理^[13, 23]、表面活性剂的吸附^[13, 14, 16, 17, 20, 24 ~ 29]等技术可以实现待分离塑料各组分的选择性润湿。

浮选能够胜任密度相近、荷电性质相近的废旧塑料之间的分选, 而且能够达到很高的分选精度。通过多年研究, 人们在实验室通过等离子体表面改性(物理调控)和添加润湿剂(化学调控)两种方法实现了 ABS/PC/PPO、PVC/PS、PP、PE、Nylon、PVC/PMMA、PVC/PET、PVC/PC/POM 以及 ABS/PS/PA 等体系混合塑料的浮选分离, 详细情况列于表 2 和表 3 中。而且在德国已经完成的半工业试验证明^[13], 采用等离子体物理调控技术或者采用添加适当润湿剂的化学调控技术均可以浮选分离吸尘器、仪表盘、汽车门中所含的废旧塑料, 回收塑料的纯度达到了 99% 以上, 回收率达到 92% ~ 98%。

表 2 采用等离子体技术浮选分离 ABS、PC、PPO^[23]

老化时间/天	浮选 pH 值	浮选温度/°C	上浮物	下沉物
不老化	中性	19	无	ABS、PC、PPO
8	中性	19	ABS	PC、PPO
20	中性	19	ABS	PC、PPO
20	碱性	19	ABS	PC、PPO
20	酸性	19	ABS、PC	PPO
20	中性	41	无	ABS、PC、PPO

表 3 塑料的化学调控浮选

塑料混合物	润湿剂(抑制剂)	上浮物		下沉物		文献
		纯度/回收率/%	率/%	纯度/回收率/%	率/%	
PVC + PS* + PP* + PE* + Nylon*	木质素磺酸钠 + 明胶 + 司盘	98.9	98.9	95.9	95.9	[24]
PVC + PMMA*	木质素磺酸钠	92.0	91.0	80.0	82.0	[25]
PVC* + PET	NaOH、褐煤蜡	100	100	100	100	[26]
PVC* + PET	NaOH、月桂醇	93.5	97.6	97.5	93.3	[27]
PVC* + PET	木质素磺酸钠	99.3	98.9	98.9	99.3	[28]
PVC* + PET	明胶	—	—	99.8	75.0	[29]
PVC + PC*	木质素磺酸钠	99.5	74.0	79.3	99.6	[20]
PVC + POM*	木质素磺酸钠	90.8	96.7	96.5	90.2	[20]
PVC + POM*	木质素磺酸钠	96.0	95.0	92.0	97.0	[17]
PVC* + POM	山梨聚糖	90.7	95.0	96.0	80.0	[17]
PC + POM*	司盘 + OT (乳化剂)	87.6	99.2	90.3	83.6	[20]
ABS + PS*	水玻璃	97.0	96.0	—	—	[29]
ABS* + Nylon	HCl	86.5	96.6	99.4	89.0	[29]
PS* + Nylon	水玻璃	100.0	92.5	—	—	[29]

注: 塑料名称上带*者为上浮物。

参考文献

- [1] Shen Huiting, Pugh R J, Forsberg E. A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1999, 25(2): 85 ~ 109
- [2] 大井英节. 废塑料的干式分选[J]. 国外金属矿选矿, 2001(6): 2 ~ 5
- [3] 周炳炎. 废塑料的处理处置技术[J]. 环境保护, 2000(3): 20 ~ 22
- [4] 戚雅珠. 废旧塑料回收与利用进展[J]. 塑料科技, 1995, 107(3): 54 ~ 56
- [5] 邹盛欧. 废旧塑料的分离与回收利用[J]. 化工环保, 1994, 14

- (3):151~154
- [6] 聂亚峰,薄文福,张晋华.废塑料处理技术进展与展望[J].城市环境与城市生态,2001,14(1):18~20
- [7] 周卫平,龙正宇.塑料污染及其治理对策[J].现代化工,2000,20(6):1~4
- [8] 李青山,王慧敏,蔡传英.塑料再生与利用的新进展[J].化学通报,2000(3):17~21
- [9] 李万海,张松滨,王红.废聚苯乙烯泡沫塑料制取涂料[J].环境保护,2000(7):44~45
- [10] 杨震.废聚苯乙烯塑料热分解生产苯乙烯单体的研究[J].环境科学,1997,18(2):43~45
- [11] 邹盛敏.塑料解聚技术[J].塑料科技,1998,126(4):54~57
- [12] 李慧,马正先.废旧塑料的粉碎[J].中国塑料,2001,15(4):86~90
- [13] Stückrad B T O, Löhr K, Vogt V. Sorting of waste plastic mixtures by flotation[A]. In: Hoberg H, von Blottnitz. Proceedings of the XX international mineral processing congress [C]. Aachen, Germany. GMD B Clausthal-zellerfeld, 1997. 307~318
- [14] Guern C L, 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
- [15] Inculet I I, Castle G S P. Tribo-electrification of commercial plastics in air[J]. Institute of Physics Conference Series, 1991, 118: 217~222
- [16] Shen Huiting, Forssberg E, Pugh R J. Selective flotation separation of plastics by particle control[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2001, 33(1): 37~50
- [17] Singh Bimal P. Wetting mechanism in the flotation separation of plastics [J]. Filtration and Separation, 1998, 35(6): 524~527
- [18] Pascoe R D, Hou Y. Investigation of the importance of particle shape and surface wettability on the separation of plastics in a larcodems separator[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(4): 423~431
- [19] 张仲燕,赵根妹,梁璇琪.聚酯(PET)废塑料分离回收方法研究[J].环境科学,1994,15(3):26~29
- [20] Shibata J, Matsumoto S, Yamamoto H, et al. Flotation separation of plastics using selective depressants[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 48: 127~134
- [21] Zhang Shunli, Forssberg Eric. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap [J]. Resources, Conservation and Recycling, 1997, 21: 247~269
- [22] Buchan R, Yarar B. Application of mineral-processing technology to plastic recycling[J]. Mining Engineering, 1996, 48(11): 69~72
- [23] Stückrad Björn, Löhr Karsten. Method for sorting plastics from a particle mixture composed of different plastics[P]. US, 5566832. 1996-10-22
- [24] Sumio Izumi, Hiroshi Tanaka. Method for separation of mixture of plastics[P]. US, 3925200. 1975-12-09
- [25] Sumio Izumi. Flotation method for separation of mixture of plastics[P]. US, 3926790. 1975-12-16
- [26] Günther Deiringer, Gerhard Edelmann, Bernhard Rauxloh. Process for the separation of plastics by flotation[P]. US, 5248041. 1993-09-28
- [27] Sisson Edwin A. Process for separating polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride[P]. US, 5120768. 1992-06-09
- [28] Gisela Ablas Marques, Jorge Alberto Soares Tenório. Use of froth flotation to separate PVC/PET mixtures[J]. Waste Management, 2000, 20: 265~269
- [29] Valdez E G, Wilson W J. Separation of plastics by flotation[P]. US, 4167477. 1979-09-11 ■

(上接第45页)

4.3 通讯模块

通讯模块是保证上下位机通讯可靠性及实时性的关键。我们采用主从式通讯结构方式,利用自行开发的通讯转换板和 RS-485,定义了适用本系统的网络通讯协议,将协议程序和上下位机的相关程序密切配合,保证上下位机之间的一对一通讯(本系统下位机之间设计成不通讯)。

5 运行结果

该系统已正常运行一年多,安全可靠,没有出过问题,效益明显。根据厂方提供的数据,吨氨耗煤量下降 4.25%,吨氨耗蒸汽量下降了 23.7%;氨氮比控制在 2.7 左右,误差限制在 ± 0.2 以内,原来手动氨氮比控制的合格率只有 70%,现在稳定在 93% 以

上。大大提高了控制精度,稳定了生产工况;此外,由于计算机代替了老式仪表盘,不但检测准确控制可靠,而且系统的工作状态 94 个工况参数都显示在屏幕上。方便了操作,减小了劳动强度。

笔者认为化工生产的好坏在于合理的生产工艺,合理的生产工艺离不开先进的检测与控制手段,旧设备采用计算机检测控制也能生产出高质量的产品。对于这种间歇式生产过程控制,常规 PID 算法以及所谓的高级算法,如最优控制、Kalman 滤波及状态反馈控制等都得不到满意的结果,而采用模糊控制^[1]、仿人智能控制反而能得到明显的效果。分析其原因,关键是这种间歇式生产过程太复杂了,通常使用的二阶模型与这种系统相差太远,因此,一般算法或高级算法很难奏效。我们采用仿人智能算法,抗干扰能力强、运行稳定。■