



国家自然科学基金项目

Plastics Flotation 塑料浮选

王 晖 顾帼华

著

中南大学出版社
Central South University Press



国家自然科学基金资助项目

塑料浮选

Plastic Flotation

王 强 王 强 著

①

中国环境出版社
China Environment Publishing House

Plastics Flotation



国家自然科学基金项目

Plastics Flotation 塑料浮选

王 晖

顾帼华

著

中南大学出版社

Central South University Press

图书在版编目(CIP)数据

塑料浮选/王晖,顾帼华著. —长沙:中南大学出版社,2007.1
ISBN 7-81105-450-7

I. 塑... II. ①王... ②顾... III. 塑料—浮选法
IV. TQ320.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 151202 号

塑 料 浮 选

王 晖 顾帼华 著

☐ 责任编辑 肖梓高 陈应征

☐ 责任印制 汤庶平

☐ 出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-8876770

传真:0731-8710482

☐ 印 装 湖南大学印刷厂

☐ 开 本 850×1168 1/32 ☐ 印张 12.25 ☐ 字数 300 千字

☐ 版 次 2006 年 12 月第 1 版 ☐ 2006 年 12 月第 1 次印刷

☐ 书 号 ISBN 7-81105-450-7/TB·002

☐ 定 价 28.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内 容 提 要

以表面制备、表面表征、表面能检测以及界面相互作用自由能计算为主要手段,从静电力、Lifshitz-van der Waals 力、Lewis acid-base (AB) 相互作用力(疏水引力或水化斥力)、氢键等微观力学方面系统研究塑料浮选体系中低能表面与水之间的相互作用、低能表面与浮选药剂之间的相互作用、塑料颗粒间相互作用、塑料颗粒与气泡间相互作用等界面相互作用,以界面相互作用自由能及其势能曲线为主要判据,详细讨论塑料的自然可浮性、起泡剂调整可浮性以及润湿剂调整可浮性 3 类浮选与分离行为,从而建立以固/液/气三相界面相互作用为核心的塑料浮选理论框架,为塑料浮选的产业化发展打下基础。

本书可以作为从事循环经济、资源循环政策、法令、法规研究以及从事固体废弃物资源化、界面相互作用、高分子材料生产与加工、表面改性、矿物浮选等领域研究的科研工作者的参考书。

前 言

大量生产、大量消费、大量废弃是当今社会经济活动的一大特征，这一特征保证了经济活动的快速增长和繁荣，同时也造成了资源的极大浪费及严重的环境污染，因此，“循环经济”、“资源循环”、“再生材料”等已经成为国际社会共同关心的重要议题。

就人类已经或者将来必须利用的资源而言，包括天然矿物资源、非传统矿物资源、二次资源以及非矿物资源 4 大部分。其中矿物资源的消耗逐年增加，面临极其短缺的局面；对非传统矿物资源的利用程度受到现有技术条件的制约，在短时间内还难以大规模开发利用。在资源和环境双重压力下，人们不得不把目光瞄准到二次资源和非矿物资源的综合利用上。

在“十五”期间国家高技术研究发展计划(863 计划)课题申请指南中就资源环境技术领域专门设置了“固体废物处理处置及资源化技术与设备”专题，重点研究城市生活垃圾、危险废物以及废旧家电的处理处置及资源化综合利用技术。城市生活垃圾的组成通常包括纸张、玻璃、金属、塑料、橡胶、木材以及食品等；按危险废物环境管理与安全处置——《巴塞尔公约》的规定，危险废物包括废弃的溶剂、油污、塑料、电池、金属、轮胎、电容器以及阴极射线管等；废旧家电中包含了大量的如黑色金属、有色金属、贵金属及合金等无机材料，还包含了各种各样塑料成分的有机材料。

本书的研究重点是废旧塑料的分离,是城市生活垃圾、危险废物以及废旧家电资源化综合利用技术中必须共同面对的问题。在过去的几十年里,塑料工业以无可比拟的速度增长,1939年世界塑料产量是30万吨,2000年达到1.64亿吨,2007年、2020年的预测量将是2.1亿吨和3.8亿吨。有调查表明,大多数塑料的平均使用周期在10~15年,一些用于包装领域塑料的使用周期不到2年,塑料的大量生产、消费与较短的使用周期使得塑料废弃物的数量急剧增加,对废旧塑料的再生加工必须引起高度重视。

废旧塑料的再生包括3个阶段:收集、分选以及循环利用,循环利用一直是研究的热点,几乎每一个塑料品种都已经开发出一种甚至几种相应的循环利用方法,包括材料循环、化学循环或者能量回收。由于材料循环过程中必须解决高分子材料的相容性问题、化学循环过程中对塑料原料具有严格要求、能量回收过程中必须解决二次污染和设备腐蚀问题等,现阶段真正制约废旧塑料再生利用的瓶颈环节在于废旧塑料之间的分选,有研究表明,要实现热塑性塑料的优质循环利用,回收塑料必须达到相当高的纯度。

废旧塑料混合物的分选技术可分为干法和湿法两种,人们曾尝试过光选、电选、冷冻分选、浮沉分选、水力旋流器分选,超临界流体分选、选择性溶解分选等众多分选技术,但在适应性、实用性特别是分选精度等方面还难以满足塑料回收工业的需要,因此,研究废旧塑料经济高效的分选技术是塑料回收过程中遇到的挑战。

塑料浮选是泡沫浮选技术在废旧塑料分选领域的重要应用,起源于20世纪70年代,1975年Izumi Sumio等获得两项关于塑

料浮选的专利应被认为是塑料浮选研究的开端。英国 Materials Technology 杂志在 2003 年 3 月第 1 期中对废旧塑料的各项分选技术进行了技术经济分析,认为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,不仅表现出了很高的分选效率,而且具备成本效益,因此具有广阔的应用前景。不过,相对于传统泡沫浮选而言,塑料浮选是一全新的研究体系,尽管在废旧塑料分选领域已经表现出一定的优势,但是,整体而言,塑料浮选还是处于起步阶段,还必须进行大量的基础及应用基础研究。其中涉及的关键科学问题之一就是塑料浮选体系中颗粒与分选介质、与起泡剂、与润湿剂、与气泡以及颗粒与颗粒等界面之间的一系列物理相互作用,包括低能塑料表面与水之间的相互作用(低能表面的润湿行为)、低能表面与浮选药剂之间的相互作用(低能表面的吸附行为)、塑料颗粒间相互作用(颗粒间凝聚与分散行为)、塑料颗粒与气泡间相互作用(颗粒与气泡间碰撞与粘附行为)等,有关这些相互作用中的 van der Waals 力、疏水引力、水化斥力、静电力以及氢键等微观力学研究是值得关注的焦点。与此同时,这些界面相互作用控制着塑料的自然可浮性、起泡剂调整可浮性以及润湿剂调整可浮性等浮选行为,对 3 类可浮性行为的细致研究是实现多组分复杂体系废旧塑料的浮选分离的重要途径。

《塑料浮选》全书共分为绪论和 8 章。在绪论部分简要介绍了循环经济、资源循环、再生材料与资源加工等大家共同感兴趣的议题;第 1 章和第 2 章分别回顾了塑料浮选的研究背景以及塑料浮选的研究现状;第 3 章系统讨论了塑料浮选体系中的一系列界面相互作用,提出了研究目标与技术思路;第 4 章介绍实验材料与研究方法;第 5~7 章是全书的主要内容,分别阐述低能表面

的润湿行为与塑料的自然可浮性、低能表面的吸附行为与塑料的调整可浮性、颗粒间相互作用与塑料的浮选分离；最后在第8章中对全书进行了总结。

《塑料浮选》是正在筹划的有关循环经济、资源循环的系列著作之一，可以作为从事循环经济、资源循环政策、法令、法规研究的科研工作者的参考书，也可供从事固体废弃物资源化、界面相互作用、高分子材料生产与加工、表面改性、矿物浮选等领域研究的科研工作者参考。

本研究得到了国家自然科学基金(50574107)、湖南省自然科学基金(03JJY3092)项目以及湖南省杰出中青年专家科技专项计划基金(02JJYB007)的资助，借此书出版机会，谨向所有关心和支持此项研究的老师、专家们表示衷心的感谢和崇高的敬意。

由于时间仓促，水平有限，难免存在不足之处，真诚希望读者对本书提出批评、意见和建议。

作 者

2006年10月

目 录

绪 论	(1)
0.1 循环经济	(1)
0.2 资源循环	(6)
0.3 再生材料与资源加工	(17)
0.4 塑料浮选	(18)
参考文献	(21)
第1章 塑料浮选的研究背景	(25)
1.1 塑料生产与消费	(25)
1.2 塑料废弃与危害	(28)
1.3 废旧塑料的回收	(31)
1.3.1 废旧塑料循环利用的研究现状	(32)
1.3.2 废旧塑料回收过程中遇到的挑战	(37)
1.4 废旧塑料的分选	(42)
1.4.1 与分选有关的物理化学性质	(42)
1.4.2 废旧塑料分选的研究进展	(48)
1.4.3 塑料浮选	(59)
参考文献	(60)
第2章 塑料浮选的研究现状	(72)
2.1 塑料浮选的历史	(72)
2.2 塑料浮选的原理	(75)
2.2.1 塑料的 γ 浮选	(75)

2.2.2 塑料的物理调控浮选	(77)
2.2.3 塑料的化学调控浮选	(80)
2.3 塑料浮选药剂	(83)
2.3.1 塑料浮选起泡剂	(83)
2.3.2 塑料浮选润湿剂	(84)
2.4 未来研究的方向	(98)
参考文献	(100)
第3章 塑料浮选体系中的界面相互作用	(104)
3.1 固体的表面能及扩展的 DLVO 理论	(104)
3.2 低能表面的润湿行为与塑料的自然可浮性	(106)
3.2.1 低能表面与水之间的相互作用	(107)
3.2.2 塑料的自然可浮性	(107)
3.3 低能表面的吸附行为与塑料的调整可浮性	(108)
3.3.1 低能表面与表面活性物质之间的相互作用	(108)
3.3.2 塑料的起泡剂调整可浮性与润湿剂调整可浮性	(110)
3.4 塑料颗粒间相互作用	(111)
3.5 塑料颗粒与气泡间相互作用	(112)
3.6 研究目标与技术思路	(112)
参考文献	(114)
第4章 实验材料与研究方法	(117)
4.1 实验材料	(117)
4.1.1 高分子材料	(117)
4.1.2 化学试剂	(124)
4.2 研究方法	(125)
4.2.1 接触角、表面张力及动电位测量	(125)
4.2.2 表面能的检测与计算	(126)
4.2.3 界面相互作用自由能的计算	(130)

4.2.4 塑料粉碎与塑料浮选	(134)
参考文献	(135)
第5章 低能表面的润湿行为与塑料的自然可浮性	(138)
5.1 高分子树脂材料的润湿行为与自然可浮性	(138)
5.1.1 高分子树脂的结构及表面能	(138)
5.1.2 高分子树脂颗粒与水之间相互作用	(142)
5.1.3 高分子树脂颗粒与气泡间相互作用	(150)
5.1.4 高分子树脂颗粒的亲水指数	(159)
5.1.5 高分子树脂颗粒的自然可浮性	(162)
5.2 助剂对塑料润湿行为与自然可浮性的影响	(163)
5.2.1 组合表面的表面能及亲水指数	(163)
5.2.2 组合表面与水之间相互作用	(173)
5.2.3 组合表面与气泡间相互作用	(176)
5.2.4 组合表面上水化膜的厚度及气泡的粘附能	(181)
5.2.5 气泡、颗粒大小对水化膜厚度、粘附能的影响	(188)
5.2.6 塑料自然可浮性与亲水指数、水化膜厚度以及 粘附能之间的关系	(195)
5.3 废旧塑料的润湿行为与自然可浮性	(201)
5.3.1 废旧塑料的表面能及亲水指数	(201)
5.3.2 废旧塑料表面的水化膜厚度及气泡与颗粒之间的 粘附能	(205)
5.3.3 废旧塑料的自然可浮性及 $F - H_0 - G_{ad}$ 关系粘附能	(207)
参考文献	(210)
第6章 低能表面的吸附行为与塑料的调整可浮性	(212)
6.1 低能表面上起泡剂的吸附行为与塑料的起泡剂 调整可浮性	(212)

6.1.1	起泡剂的结构及表面能	(212)
6.1.2	起泡剂在低能表面上的吸附行为	(215)
6.1.3	塑料的起泡剂调整可浮性	(249)
6.2	低能表面上润湿剂的吸附行为与塑料的润湿剂 调整可浮性	(259)
6.2.1	润湿剂的结构及表面能	(259)
6.2.2	润湿剂在低能表面上的吸附行为及塑料浮选 润湿机理	(264)
6.2.3	塑料的润湿剂调整可浮性	(285)
	参考文献	(295)
第7章	颗粒间相互作用与塑料的浮选分离	(296)
7.1	高分子材料颗粒间相互作用	(296)
7.1.1	高分子树脂颗粒间相互作用	(296)
7.1.2	废旧塑料颗粒间相互作用	(307)
7.1.3	疏水引力与物质表面特性之间的关系	(316)
7.2	润湿剂对颗粒间相互作用的影响	(323)
7.2.1	润湿剂对同名树脂颗粒间相互作用的影响	(323)
7.2.2	润湿剂对不同树脂颗粒间相互作用的影响	(330)
7.2.3	润湿剂对颗粒间相互作用影响的综合分析	(335)
7.3	高分子材料的浮选分离	(339)
7.3.1	高分子树脂浮选分离的可能性	(341)
7.3.2	废旧塑料的浮选分离	(342)
第8章	结 论	(359)
附录	常用塑料英语缩略语	(370)

绪 论

0.1 循环经济

1. 循环经济的定义

大量生产、大量消费、大量废弃是当今社会经济活动的一大特征。这一特征保证了经济活动的快速增长和繁荣，同时也造成了资源的极大浪费及严重的环境污染，一方面人口增长、社会发展对资源的需求与日俱增，而天然资源日益紧缺，另一方面人类对环境问题越来越重视。因此，“人口、资源与环境”是 21 世纪国际社会共同关心的重要议题。

循环经济思想萌芽于 20 世纪 60 年代，直到 20 世纪 90 年代，特别是随着人类对生态环境保护和可持续发展的理论和认识深入发展，循环经济才得到越来越多的重视和快速的发展。迄今已经发表的关于循环经济的文章中，均或多或少地讨论了循环经济的定义，虽然还没有形成一个关于循环经济的公认定义，但对含有“资源—产品—再生资源”的物质反馈过程这一循环经济的实质，国内基本形成了共识^[1]。实际上，循环经济是国际社会推进可持续发展的一种实践模式，它强调最有效利用资源和保护环境，表现为“资源—产品—再生资源”的经济增长方式，做到生产和消费“污染排放最小化、废物资源化和无害化”，以最小成本获得最大的经济效益和环境效益^[2]。

金鉴明院士指出^[3]，从物质流动的方向看，传统工业社会的经济是一种单向流动的线性经济，即资源→产品→废物，线性经

济的增长,依靠的是高强度地开采和消耗资源,同时高强度地破坏生态环境。循环经济的增长模式是:资源→产品→再生资源,因此,循环经济是对物质闭环流动型经济的简称。

金涌院士认为^[4],循环经济也称为资源闭环利用型经济,在保持生产扩大和经济增长的同时,通过建立“资源→生产→产品→消费→废弃物再资源化”物质的清洁闭环流动模式,才能既提高人民生活水平,又避免由于对地球掠夺式开发所导致的自然生态的破坏。循环经济把清洁生产、资源综合利用、可再生能源开发、灵巧产品的生态设计和生态消费等融为一体,运用生态学规律来指导人类社会经济活动的模式。

钱易院士也认为^[5],所谓循环经济(Circular Economy),是对物质闭环流动型(Closing Materials Cycle)经济的简称。它倡导在物质不断循环利用的基础上发展经济,建立资源-产品-再生资源的新经济模式,以彻底改变资源-产品-污染排放的直线、单向流动的传统经济模式。循环经济的主要原则是:减少资源利用量及废物排放量(Reduce),大力实施物料的循环利用系统(Recycle),努力回收利用废弃物(Reuse)。显然,循环经济的实施将使资源和能源得到最合理和持久的利用,并使经济活动对环境的不良影响降低到尽可能小的程度。

左铁镛院士从生态学方面讨论循环经济的概念^[6],认为循环经济是按照生态学规律,模仿生态系统的物质流动和能量转化模式来指导人类社会的经济活动,并将经济系统和谐地纳入到自然生态系统的物质循环过程中。循环经济为人类社会的可持续发展提供了一条可行的道路。

2. 循环经济的科学基础

循环经济的根本目的就是保护日益稀缺的环境资源和提高环境资源的配置效率,以达到最优化配置。循环经济的实现具有坚实的自然科学基础^[7,8]。

热力学第一定律说明循环经济所倡导的通过物流、能流的重复利用和优化利用是可能的。物质无论在生产和消费过程之中还是在之后都没有消失,只是从原来“有用”的原料或产品变成了“无用”的废物进入环境中,形成污染,物质的总量始终保持不变。但“有用”和“无用”总是相对的,随着新技术、新工艺等的发明,一方面,生产和消费过程消耗的资源 and 产生的废物将不断减少,另一方面,大部分废物将重新成为原材料进入生产和消费过程,形成物质循环利用的循环经济系统。

热力学第二定律说明物质循环利用要付出代价,即物质和能量的品位会下降。热力学第二定律认为,空间能量的分布规律是随时间而趋于均匀,这种均匀的程度就是“熵”。在经济系统的生产和消费活动中,物质被使用、能量对外做功都是熵增的过程。物质和能量在使用以后,虽然在量上仍保持不变,但其质已经发生变化,变成无序增加的状态,物质和能量的可用程度降低。这些正熵耗被无限制地排放到与经济系统密切相关的生态环境中,引起生态环境系统无序度的增加,造成目前严重的环境污染问题。循环经济系统就是要使原本被弃置的处于高熵状态的物质,重新转变到低熵状态加以利用。这一过程必须要付出代价——负熵转化。

Prigogine 的耗散结构理论说明必须要引入负熵流,系统才能维持有序和发展,促进物质品位提升,从而得到重新利用,而且在适当的条件下,耗散结构的涨落效应可以使线性经济系统转变成成为结构和功能更为有序的循环经济系统。

近代信息学的发展可以通过对物流、能流、信息流的优化集成使总体系的效益优化增值。循环经济系统的发展和建立需要信息负熵的创造和利用,其中包括政策、技术、消费观念等方面的全面变革,包括系统内部信息的充分交流和生态工业园区内物流、能流、信息流、资金流的最佳集成优化。

在人类的可控核聚变技术最终成熟以前,太阳内部的核聚变能量是循环经济系统赖以存在的负熵流的主要来源。爱因斯坦的质能关系 $E = mc^2$ 揭示了这一负熵流的本质。如果地面没有任何生物体,太阳能流(普遍理解为一种负熵流)几乎全部转化为紊乱无序的分子热运动,使地面的熵增加很多;如果有生命存在,情况就大不一样了。利用宇宙中的负熵流产生或增加有序系统,这有利于维持良好的生态环境,有利于人类的可持续发展。在不同的历史时期,太阳能负熵流的存在形式和利用途径也不同:历史上的太阳能负熵流以煤、石油、天然气等化石能源的形式间接存在,既是目前的线性经济系统生产和消费过程的主要驱动力,也是早期循环经济系统的主要驱动力,但循环经济系统应当寻求更为清洁和有效的方式使作为能量载体的碳、氢等元素得到循环利用;当前的太阳能负熵流以太阳能、风能、水电能、潮汐能等形式直接或间接地存在,对目前人类的时间跨度而言是可再生的,是未来循环经济系统的主要驱动力。

3. 循环经济的内涵与特征

循环经济是由环境与资源危机而提出的,进而扩展到国民经济与社会整体的协调发展层面,其目标是实现资源合理利用和社会的可持续发展。因此,从指导思想来看,人类社会经济的可持续发展理念是循环经济运作方式的目标和归宿。可持续发展理念实际上是对整个人类社会处理人口、资源、环境与社会经济发展关系的一个总体指导体系。“可持续”指的是人类社会经济发展所依托的自然资源与人工资源的合理开发与保护。可持续发展理念的提出便是来自对资源的关注,其目的是实现物尽其用,资源在技术进步的前提下可以多次循环利用。可持续发展理念的进一步发展体现在两个方面,一是合理开发资源,包括开采、加工、形成产品、最终消费等各个环节的资源的节约和合理利用,二是将开发、加工过程与资源的循环利用相结合^[10]。