

文章编号:1673-9981(2012)01-0060-05

电子废弃物中玻璃纤维树脂与电子陶瓷粉浮选分离研究

尧应强^{1,2},徐晓萍²,邱显扬²

1.中南大学,湖南 长沙 410083; 2.广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

摘要:对纯试样电子陶瓷粉及玻璃纤维树脂进行浮选分离试验.试验结果表明:在pH=7.5~8.0及2号油用量为10 mg/L的条件下,捕收剂煤油、机油及柴油均可使玻璃纤维树脂回收率高达90%,电子陶瓷粉回收率约达20%;在矿浆pH=7.5、机油用量为16 mg/L及2号油用量为10 mg/L的条件下,六偏磷酸钠的抑制效果最佳,其用量为30 mg/L时,电子陶瓷粉和玻璃纤维树脂能有效地分离.人工混合样浮选分离试验结果表明,在捕收剂机油用量为16 mg/L、抑制剂六偏磷酸钠用量为30 mg/L、起泡剂2号油用量为10 mg/L及矿浆pH=7.5的条件下,可得到纯度为95.47%的玻璃纤维树脂及纯度为80.05%的电子陶瓷粉,二者的回收率分别达到94.22%和88.42%.

关键词:玻璃纤维树脂;电子陶瓷粉;浮选;捕收剂;抑制剂
中图分类号:X705 **文献标识码:**A

电子废弃物中含有大量铜、金、银等高价金属,以及可作为填料和化工材料的树脂及玻璃纤维,其综合回收利用价值高.电子废弃物经破碎-重选后,绝大多数金属可得到回收^[1].而电子陶瓷粉和玻璃纤维树脂的密度接近,重选难以有效分离,目前主要的处理方式 of 填埋或用于制备较低档次的建筑填料^[2-3].为使电子陶瓷粉和玻璃纤维树脂实现高价值利用,本研究通过对电子陶瓷粉及玻璃纤维树脂的可浮性的探索,对纯试样及人工混合样进行浮选试验,实现了电子陶瓷粉和玻璃纤维树脂的有效分离.

1 试验部分

试验试样为电子陶瓷粉和玻璃纤维树脂,它们分别取自电路板和电脑主板,其中电子陶瓷粉的纯度为96.1%,玻璃纤维树脂的纯度为97.4%.电子陶瓷粉试样经破碎后磨至粒度小于74 μm,然后用1%的

稀盐酸浸泡24 h,再经蒸馏水多次洗涤至中性,阴干备用.玻璃纤维树脂经剪碎磨至粒度小于74 μm,然后淘洗除去其中的金属,阴干备用.浮选机为XFGC II型挂槽式浮选机,其转速为1992 r/min,充气量为0.04 L/min,试验流程见图1.

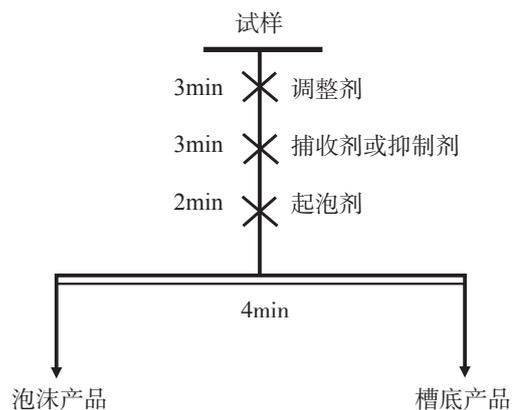


图1 试验流程图

Fig.1 Flowsheet of experiment

收稿日期:2012-01-18

作者简介:尧应强(1987-),男,江西抚州人,硕士研究生.

2 结果与讨论

2.1 自然可浮性

在不添加捕收剂及矿浆pH值较宽的条件下,对玻璃纤维树脂和电子陶瓷粉的自然可浮性进行研究. 试验中NaOH或HCl作为调整剂,以调节矿浆的pH值;2号油作为起泡剂,添加量为10 mg/L. 图2为试样自然可浮性与矿浆pH值的关系曲线.

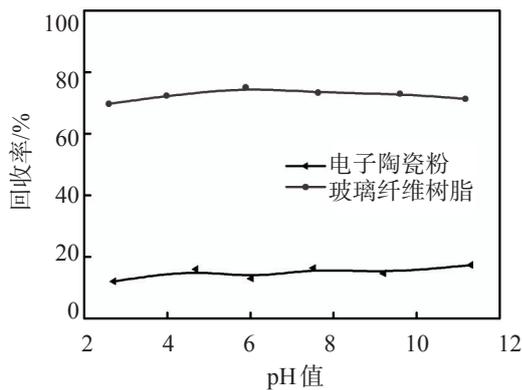
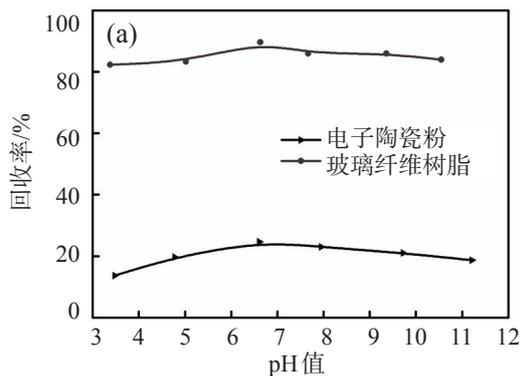


图2 试样自然可浮性与pH关系

Fig.2 Relationship of pH and flotation performance of sample

从图2可见:在较宽的pH值范围内,玻璃纤维树脂的回收率维持在73%左右,表明矿浆pH值对玻璃纤维树脂可浮性的影响较小,其自然可浮性好;而电子陶瓷粉的回收率维持在18%左右,表明自然



可浮性差. 为实现玻璃纤维树脂与电子陶瓷粉的浮选分离,通过添加适量的捕收剂以提高玻璃纤维树脂的回收率,或者添加适量的抑制剂以降低电子陶瓷粉的回收率,扩大两者的可浮性差异,从而实现两者的分离.

2.2 捕收剂

试验分别选择常用的烃油类柴油、煤油及机油作为捕收剂,研究三种捕收剂对玻璃纤维树脂和电子陶瓷粉可浮性的影响,以选择适宜的捕收剂及其用量.

2.2.1 柴油

在柴油用量为16 mg/L,2号油用量为10 mg/L条件下,考察矿浆pH值对试样可浮性的影响(图3(a)). 从图3(a)可见:当矿浆pH=3~12时,玻璃纤维树脂的回收率基本稳定在80%以上,在中性条件下可浮性最好;而电子陶瓷粉的回收率随pH值增加先升后降,但变化幅度不大为20%左右.

在矿浆pH=6.5和2号油用量为10 mg/L的条件下,进行柴油用量试验(图3(b)). 从图3(b)可见,随着柴油用量的增加,玻璃纤维树脂和电子陶瓷粉的回收率均呈上升趋势,当达到一定用量时回收率趋于稳定;当柴油用量为24 mg/L时,玻璃纤维树脂的回收率由75%增大至93%,电子陶瓷粉的回收率由17.33%增大至33%.

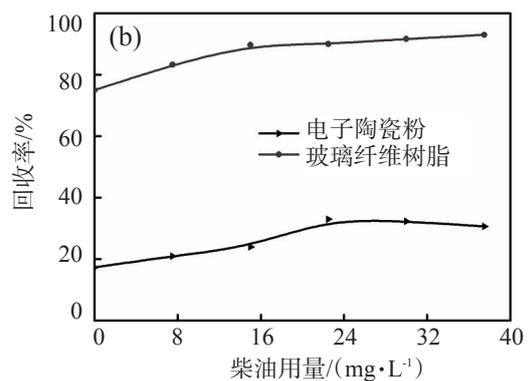


图3 pH值及柴油用量对试样可浮性的影响

Fig.3 Effect of pH and dosage of diesel on flotation performance of samples

2.2.2 煤油

在煤油用量为16 mg/L及2号油加入量10 mg/L的条件下,考察矿浆pH值对试样可浮性的影响(图4(a)). 从图4(a)可见:随着pH值的增加,电子陶瓷粉的浮选回收率呈现先升后降趋势,当pH=6.0~7.0时,回收率达到最高为38.67%;而玻璃纤维树脂回收率则随pH值的增加而升高,当pH=8.5时,回收率达到

最大为92%.

在矿浆pH=8.5及2号油加入量10 mg/L的条件下,进行煤油用量试验(图4(b)). 从图4(b)可见,随着捕收剂用量的增加,试样的回收率先增加后趋于稳定,当煤油用量为37.5 mg/L时,玻璃纤维树脂的回收率由75%增至94.67%,而电子陶瓷粉的回收率由17.33%增至36%.

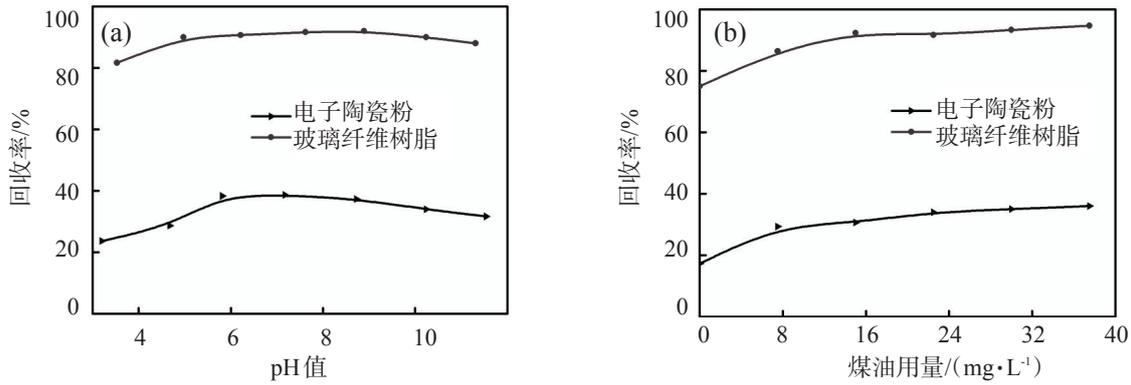


图4 pH及煤油用量对试样可浮性的影响

Fig.4 Effect of pH and dosage of kerosene on flotation performance of samples

2.2.3 机油

在机油用量为16 mg/L,2号油用量为10 mg/L条件下,考察矿浆pH值对试样可浮性的影响(图5(a)).从图5(a)可见:随着矿浆pH值的增加,电子陶瓷粉和玻璃纤维树脂的回收率均逐渐增加,当pH=7.5~8.0时,二者回收率均达到最大,分别为28%和91.67%;继续增大矿浆pH值,二者回收率均下降.

在矿浆pH=7.5及2号油用量为10 mg/L条件下,进行机油用量试验(图5(b)).从图5(b)可见,随捕收剂用量的增加,电子陶瓷粉和玻璃纤维树脂的回收率均逐渐增加,当机油用量为16 mg/L时,二者回收率均趋于稳定.

综合考虑,最终选择机油作为捕收剂,其适宜用量为16 mg/L,矿浆pH=7.5.

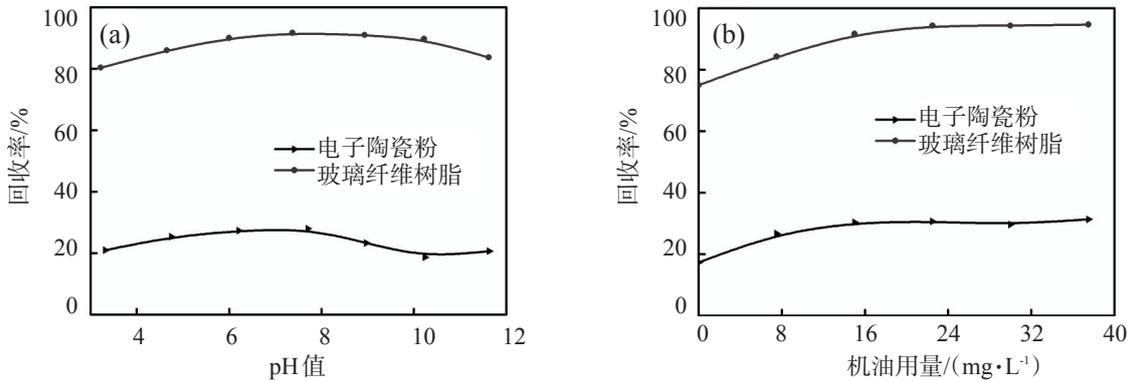


图5 pH及机油用量对试样可浮性的影响

Fig.5 Effect of pH and dosage of engine oil on flotation performance of samples

2.3 抑制剂

由于电子陶瓷粉的自然可浮率约为20%,使其难以与玻璃纤维树脂得到充分分离,因此有必要对电子陶瓷粉进行抑制试验.本文所选择的抑制剂分别为水玻璃、六偏磷酸钠、可溶性淀粉及腐植酸钠,在试验矿浆pH为7.5、机油用量为16 mg/L及2号油用量为10 mg/L的条件下,研究抑制剂对试样可浮性的影响.

2.3.1 水玻璃及六偏磷酸钠

图6为水玻璃用量对试样可浮性影响的曲线.从图6可见:随着水玻璃用量的增加,玻璃纤维树脂

可浮性逐渐下降.这是由于水玻璃在溶液中所形成的 HSiO^3 和 H_2SiO_3 吸附于试样表面,使试样表面的亲水性能增强,造成浮选回收率降低;而电子陶瓷粉的回收率变化不大,可能是水玻璃用量不足^[4].

图7为六偏磷酸钠对试样可浮性影响的曲线.从图7可见:当六偏磷酸钠用量增大到30 mg/L时,玻璃纤维树脂的回收率变化不大,而电子陶瓷粉回收率却降低至10%以下,二者回收率差值达到83%;继续增大用量,玻璃纤维树脂的回收率快速下降,而电子陶瓷粉的基本不变.这是由于在水中六偏磷酸钠所电离的 $(\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18})^{2-}$ 阴离子与玻璃纤维树脂中的 Ca^{2+} 离子反应生成稳定的络合物,使试样表面亲

水性增强,从而起到抑制效果;而对于电子陶瓷粉来说,六偏磷酸钠选择性地与试样表面上的铝发生

化学作用,进而实现抑制作用^[5].

2.3.2 可溶性淀粉及腐植酸钠

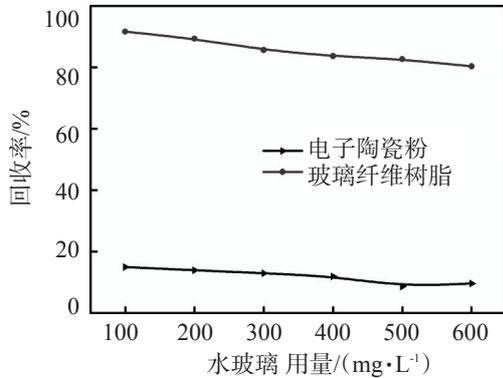


图6 水玻璃用量对试样可浮性的影响

Fig.6 Effect of sodium silicate dosage on flotation performance of samples

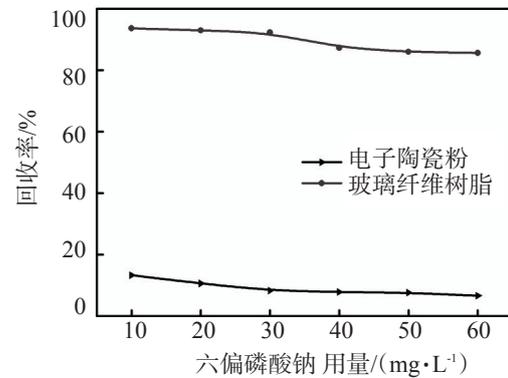


图7 六偏磷酸钠用量对试样可浮性的影响

Fig.7 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on flotation performance of samples

图8为可溶性淀粉用量对试样可浮性影响的曲线.从图8可见:电子陶瓷粉回收率随可溶性淀粉用量的增加而不断降低,当用量为150 mg/L时,回收率降到最低;玻璃纤维树脂在抑制剂用量小的情况下,回收率基本不变,当抑制剂用量持续增加后,回收率开始降低.这是由于可溶性淀粉罩盖在试样表面,淀粉分子中的极性基团羟基伸向介质,使试样表面亲水,从而起到抑制作用^[6].

的回收率急速降低,当用量达到12 mg/L时,其回收率降低至4%;而玻璃纤维树脂的回收率却是随着腐植酸钠用量的增加缓速减小,当用量为6 mg/L时,二者的回收率差值最大为77%.

图9为腐植酸钠用量对试样可浮性影响的曲线.从图9可见,随着腐植酸钠用量的增加,电子陶瓷粉

对比抑制剂试验的结果,最终选择六偏磷酸钠为抑制剂,用量为30 mg/L.捕收剂及抑制剂的试验结果表明,在捕收剂机油用量为16 mg/L、抑制剂六偏磷酸钠用量为30 mg/L、2号油用量为10 mg/L及矿浆pH=7.5的条件下,可实现玻璃纤维树脂与电子陶瓷粉的浮选分离.

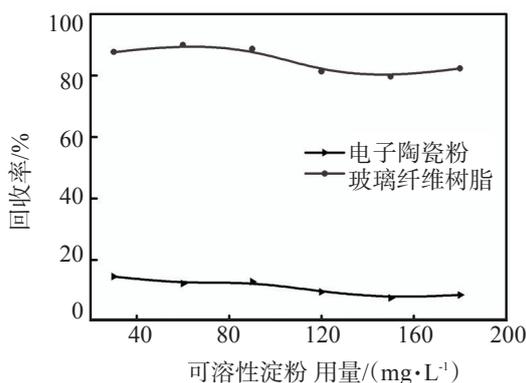


图8 可溶性淀粉用量对试样可浮性的影响

Fig.8 Effect of tragantine dosage on flotation performance of samples

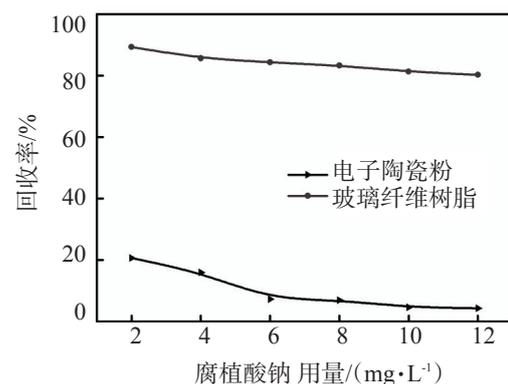


图9 腐植酸钠用量对试样可浮性的影响

Fig.9 Effect of sodium humate dosage on flotation performance of samples

3 人工混合试样浮选试验

基于以上纯试样的探索试验,为验证电子陶瓷

粉与玻璃纤维树脂分离效果,进行了人工混合试样试验,其中人工混合试样为w(电子陶瓷粉):w(玻璃纤维树脂)=3:7.在矿浆pH=7.5、捕收剂机油用量为16 mg/L、抑制剂六偏磷酸钠用量为30 mg/L及2

表1 人工混合试样浮选分离试验结果
Table1 Flotation result of artificial mixture sample

产品名称	产率/%	纯度/%		回收率/%	
		玻璃纤维树脂	电子陶瓷粉	玻璃纤维树脂	电子陶瓷粉
泡沫产品	66.33	95.47	5.32	94.22	11.58
槽底产品	33.67	11.54	80.05	5.78	88.42
给矿	100.00	67.21	30.48	100.00	100.00

号油用量为 10 mg/L 的试验条件下,进行了人工混合试样浮选试验,试验结果列于表 1.

由表 1 可知:浮选泡沫产品中玻璃纤维树脂的纯度达到 95.47%,回收率为 94.22%;槽底产品中电子陶瓷粉纯度为 80.05%,回收率为 88.42%. 结果表明,通过浮选方法可有效分离玻璃纤维树脂和电子陶瓷粉.

4 结论

(1)玻璃纤维树脂本身疏水性强,在不添加捕收剂的条件下其回收率可达 73%,天然可浮性好.

(2)浮选中捕收剂易吸附在玻璃纤维树脂和电子陶瓷粉的表面,试验证明添加少量六偏磷酸钠抑制剂,有助于电子陶瓷粉与玻璃纤维树脂的浮选分离.

(3)人工混合试样浮选分离结果表明:在捕收剂机油用量为 16 mg/L、抑制剂六偏磷酸钠用

量为 30 mg/L、起泡剂 2 号油用量为 10 mg/L 及矿浆 pH=7.5 的条件下,可得到纯度为 95.47% 的玻璃纤维树脂以及纯度为 80.05% 的电子陶瓷粉,它们的回收率分别为 94.22% 和 88.42%.

参考文献:

- [1] 殷进. 废弃印刷电路板破碎解离与气流分选研究[D]. 上海:同济大学,2006.
- [2] 李卉. 废弃印刷电路板基材资源化研究[D]. 上海:同济大学,2008.
- [3] 沈志刚. 废印刷电路板回收处理技术进展[J]. 新材料产业,2006(10):43-46.
- [4] 胡红喜. 白钨矿与萤石、方解石及石英的浮选分离[D]. 长沙:中南大学,2011.
- [5] 陈湘清. 硅酸盐矿物强化捕收与一水硬铝石选择性抑制的研究[D]. 长沙:中南大学,2004.
- [6] 孙传尧,印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京:科学出版社,2001.

Research on the flotation separation of electronic ceramic powder and glass fiber resin of electronic waste

YAO Yingqiang^{1,2}, XU Xiaoping², QIU Xianyang²

1. Central South University, Changsha 410083, China; 2. Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: The test of flotation separation was made on the pure sample electronic ceramic powder and glass fiber resin. The results showed that under the condition of pH 7.5~8.0 and pine camphor oil dosage of 10 mg/L, collectors like kerosene oil, diesel and engine oil could make the glass fiber resin recovery as high as 90% while electronic ceramic powder recovery rate was about 20%; with pulp pH 7.5, engine oil dosage of 16 mg/L and pine camphor oil dosage of 10 mg/L, sodium hexametaphosphate inhibition effect was at best. The appropriate dosage of sodium hexametaphosphate which was helpful for flotation separation was 30 mg/L. Artificial mixed sample flotation separation test results indicated that the purity of 95.47% for glass fiber resin and 80.05% for electronic ceramic powder as well as the recovery rate of 94.22% and 88.42% respectively were obtained under the conditions of engine oil dosage of 16 mg/L, sodium hexametaphosphate dosage of 30 mg/L, pine camphor oil dosage of 10 mg/L and pulp pH 7.5.

Key words: glass fiber resin; electronic ceramics powder; flotation; collectors; inhibitors