

聚苯硫醚树脂合成废渣中锂盐的回收工艺研究

陈仕全

(昊华西南化工有限责任公司技术中心,四川 自贡 643000)

摘要:研究了聚苯硫醚(PPS)树脂合成废渣中锂盐的回收工艺,提出了一种比较合理的回收工艺路线及工艺条件。实验中采用水为浸取剂将废渣分散并浸出其中的锂,用可溶性碳酸盐为沉淀剂将浸取液中的锂以碳酸锂沉淀形式予以回收,单次回收率可达80%以上。分离回收锂盐后的溶液返回PPS精馏系统,形成封闭的回收工艺技术路线,该工艺可使废渣中的助剂和溶剂得到最大程度的回收。

关键词:聚苯硫醚;精馏残液;锂盐;碳酸锂;回收

中图分类号:TE992.3;O614.11

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0075-02

Recovery of lithium salts from solid residue of polyphenylene sulfide resin synthesis

CHEN Shi-quan

(Technology Centre, Haohua Southwest Chemical Industry Company Ltd., Zigong 643000, China)

Abstract: The recovery process of lithium salts from waste solid produced by polyphenylene sulfide (PPS) resin synthesis is studied, a rational recovery process and its technological conditions have been provided. Water is adopted as extract agent to separate lithium from waste solid, and soluble carbonates as precipitant to recover lithium as deposit lithium carbonate from extract agent, the single recovery rate is above 80%. The solution after recovery process for lithium salts is returned to rectifying system to form a closed recovery technical route, which could recover assistant and solvent from the waste solid to the maximal degree.

Key words: polyphenylene sulfide; rectified raffinate; lithium salts; lithium carbonate; recovery

聚苯硫醚(PPS)是一种热塑性特种工程塑料^[1],现已发展成为工程塑料的第六大品种以及特种工程塑料的第一大品种。合成聚苯硫醚树脂的方法虽然很多,但国内外实现工业化的主要方法是加压法合成聚苯硫醚树脂。加压法合成工艺是采用硫化钠和对二氯苯为原料,氯化锂为催化剂,*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂,经在反应釜中加压缩聚反应后,分离出PPS产品,其滤液经精馏一塔脱水分离氯化钠后,再经精馏二塔回收大部分溶剂,塔底排除的黏稠性残液,冷却后可固化成黑褐色废渣。经分析,该残液(残渣)主要含有不能通过精馏回收的溶剂、催化剂、盐和少量低聚物或其炭化产物以及其他杂质。生产中如果将该残渣排放,势必造成环境污染,而其中的溶剂和催化剂价格昂贵,必须予以回收,以降低PPS的生产成本。

专利[2]报道了在类似的合成工艺中回收溶剂和催化剂的方法,它是在缩聚反应完成后,先用碳酸盐浸泡滤出的反应残留物,使其中的催化剂生成碳酸盐沉淀与溶液分离,滤饼在酸性条件下溶解以金属卤化盐形式予以回收,滤液去精馏工序回收溶剂。该方法不能很好地回收溶剂和助剂,尤其是助剂回

收率不高,只能达到50%~60%,且不能根本解决环保问题,精馏塔最终仍有较多废液排放,造成二次环境污染。

专利[3]公开了一种聚苯硫醚生产用溶剂的回收方法,主要是将聚苯硫醚合成过程中各种液体物料(水和溶剂等)全部收集,加入碳酸盐沉淀出锂渣后的滤液经精馏回收溶剂。该方法中沉淀物除含碳酸锂外,还共沉淀了大量低分子聚合物,既影响回收助剂的质量,又造成大量的低聚物无法回收利用,沉淀是在大量溶剂和水存在时进行的,反应体系庞大,沉淀效率低下。

四川大学李香杰等^[4]对PPS合成副产物浆料中溶剂、助剂和低聚物等的分离进行了研究,主要是采用四氢呋喃为添加剂将浆料分离,用无水乙醇对蒸馏溶剂和水后的残渣萃取,分离得到助剂氯化锂,实验表明其回收率大约只有40%。

笔者立足于对PPS合成工艺的分析,选定了对助剂含量最多的精馏残液(废渣)中的助剂和溶剂的回收问题进行研究,找到了几乎能完全回收精馏残液中助剂和溶剂等有用物质的途径。该研究所确定的封闭循环工艺路线,理论上可以使PPS合成

过程催化剂的回收率达到 95% 以上。

1 实验部分

1.1 实验原理

PPS 合成过程中,氯化锂在 NMP 中形成不太稳定的类似配合物的固溶体^[2],表现为能溶于 NMP 中。通过精馏回收大部分 NMP 后,氯化锂与少部分 NMP 及其他物质一起在精馏塔底部形成了黑褐色黏稠性残液,冷却后,该残液固化为黑褐色固体。实验利用了氯化锂在 NMP 中形成的配合物不稳定,氯化锂相比较更易溶解于水中形成氯化锂水溶液的特性,用水分散浸取该精馏残液,获得氯化锂水溶液,再以碳酸盐沉淀其中的锂并以碳酸锂的形式予以回收。

1.2 实验仪器、原料和试剂

1.2.1 实验仪器

各种型号和规格玻璃器皿、电动搅拌器、布氏漏斗、GZX-9023MBE 烘箱、AUY120 电子天平、电子分析天平(0.0001 g)、SHB-IV22A 循环水式多用真空泵、电炉等。

1.2.2 实验试剂、原料

实验试剂:HCl、NaOH、Na₂CO₃,公司自产工业级;Na₂C₂O₄、NaF、BaCl₂,外购化学纯。

原料:精馏残液(PPS 生产中精馏二塔底部排放的黑褐色黏稠性物质,冷却后固化为固体)取自国内某 PPS 生产企业,LiCl 平均含量为 50% (质量分数)。

1.3 实验流程及操作步骤

1.3.1 回收实验流程设计

考虑到该实验本身为生产中废物的处理过程,故在实验设计时考虑了与 PPS 合成主流程结合,确定了如图 1 所示的工艺路线。

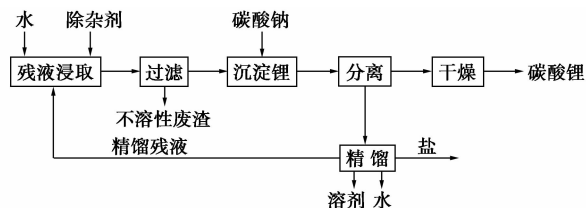


图 1 精馏残液中锂盐回收工艺流程

1.3.2 实验操作步骤

称取一定量精馏残液样品,用适量热水分散搅拌浸取,并加入相关除杂试剂,搅拌反应到一定时间后,过滤,在滤液中加入热的碳酸钠饱和溶液进行沉淀反应,反应完成后冷却过滤,滤饼转移至适量沸水

中洗涤,稍冷却后过滤,滤饼置 140℃ 下烘干后称重,计算单次浸取碳酸钠作沉淀剂沉淀时的锂回收率。

1.3.3 产品 Li₂CO₃ 主含量的测定

按照 GB/T 11075—2003 和 GB/T 11064.1—1989 标准进行测定。

2 实验数据及分析讨论

2.1 实验数据

采用上述实验方法和步骤进行实验,得到的实验数据如表 1。

表 1 碳酸锂回收实验数据

实验序号	原料质量/g	浸取水加入量/mL	Na ₂ CO ₃ 加入量/g	Li ₂ CO ₃ 产品量/g	折成 LiCl 质量/g	LiCl 回收率/%	产品中 Li ₂ CO ₃ 质量分数/%
1	78.0	230	44.0	27.3	31.3	80.2	98.46
2	87.5	220	49.2	31.0	35.6	81.4	98.38
3	97.0	250	55.8	33.5	38.4	79.2	98.53
平均	87.5	233	49.7	30.6	35.1	80.3	98.46

2.2 实验结果的分析与讨论

实验结果表明:

(1)水能有效地打破锂离子与 NMP 形成的配合物,使锂离子从精馏残液中被浸取出来,溶解在水中形成水溶液。

(2)可溶性碳酸盐能有效地使水、NMP 混合相中的锂沉淀出来,在本系统条件下,单次沉淀可以使 80% 以上的锂沉淀出来。所获得的沉淀碳酸锂品质可以达到国家工业级碳酸锂标准。

(3)浸取的用水量保持在水料质量比为 2.5 ~ 3.0 比较适宜。用水量小,不能使残渣有效分散,用水量太大,将造成系统膨胀,增大设备容积,在工程上将造成过滤和精馏负荷增加,同时也使溶液中锂浓度降低,不利于沉淀。

(4)碳酸钠加入量多,有利于碳酸锂的沉淀,可以提高一次性回收率,但过量的碳酸根随滤液返回 PPS 合成主系统后将造成在精馏系统沉淀出碳酸锂,造成锂的损失并可能堵塞设备。因此沉淀剂碳酸钠的加入量应以理论上完全沉淀锂的 90% 左右为宜。

(5)实验中分离碳酸锂后的滤液,主要是水、NMP 混合物,但仍含有部分锂及少量其他物质,该溶液直接排放将影响环境,需进一步回收利用。

为了解决此问题,在中间试验流程设计中,将该

(下转第 78 页)

新装置调试稳定后,每步结晶操作的情况就清楚了,但装置年生产能力是否达标并不能马上判断;同时,已运行装置在保证产品质量的情况下调整结晶工艺参数,装置产能潜力挖掘出多少更不容易很快确定。如何通过结晶工艺参数来计算分步结晶装置的生产能力则十分重要。

2 分析计算

以下以宝钢化工三期精萘装置为例,进行分步结晶装置生产能力的分析计算。

2.1 已知条件

当结晶系统开始平稳运行,就能知道浓缩二、浓缩一、提纯一、……、提纯五(对应下标 $i = 1, 2, 3, \dots, 7$)各步结晶操作的排放率、发汗率和排料率(质量分数),即 $w_{放i}$ 、 $w_{汗i}$ 和 $w_{料i}$,以及各步结晶操作运行的时间周期 T_i (单位为 h)了。

另外,已知结晶系统每组结晶器的物料容量为固定的 56 t;装置年开工天数按 330 d 计算,每组结晶器年运行时间为 7 920 h,结晶系统二组结晶器年总运行时间为 15 840 h。

2.2 分析

2.2.1 单元分析

任取分步结晶工艺中的 1 个结晶步骤作为研究对象,进行物料平衡分析,结晶物料平衡情况如图 2 所示。

为了便于表达和计算,分析计算过程中先假定一组结晶器装满进行操作的物料量为 1,则计算最

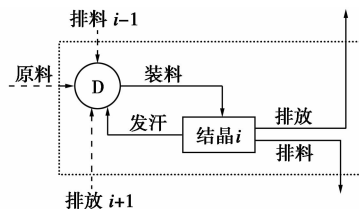


图2 单步结晶物料平衡示意图

终结果时,要在已算出的数据上乘上结晶器组物料容量 56 t,来得到最终结果。

这样,单个结晶步骤的处理能力、处理任务和运行次数 n_i ,分别如公式(1)、(2)和(3)所示。

$$\text{处理能力} = 1 - w_{汗i} \quad (1)$$

$$\text{处理任务} = n_{i+1} \times w_{放i+1} + n_{i-1} \times w_{料i-1} \quad (2)$$

$$n_i = (n_{i+1} \times w_{放i+1} + n_{i-1} \times w_{料i-1}) / (1 - w_{汗i}) \quad (3)$$

公式(3)可以转化为:

$$n_{i-1} = [n_i \times (1 - w_{汗i}) - n_{i+1} \times w_{放i+1}] / w_{料i-1} \quad (4)$$

2.2.2 工艺过程分析

具体工艺过程关系式如表 1 所示。

表 1 工艺过程关系式

工段 i	计算公式
提纯五	7 $n_{i-1} = n_i \times (1 - w_{汗i}) / w_{料i-1}$ (5)
提纯四	6 $n_{i-1} = [n_i \times (1 - w_{汗i}) - n_{i+1} \times w_{放i+1}] /$
提纯三	5 $w_{料i-1}$ (4)
浓缩一	2
浓缩二	1 $n_i = (n_{i+1} \times w_{放i+1}) / (1 - w_{汗i})$ (6)
提纯一	3 $m_{原料} = n_i \times (1 - w_{汗i}) - n_{i+1} \times w_{放i+1} -$ $n_{i-1} \times w_{料i-1}$ (7)

(上接第 76 页)

滤液返回到 PPS 合成主工艺流程中,与分离 PPS 后的滤液一起进入精馏系统进行精馏浓缩,首先分离其中的水分后再回收 NMP,使 PPS 合成主流程与助剂回收流程构成一个封闭的循环系统,既达到进一步回收锂盐和 NMP,提高回收效率,又避免了废液排放污染环境。在中间试验时按照该工艺流程进行试验,已经获得了良好的效果。

3 结论

(1)通过实验研究,获得了加压法聚苯硫醚树脂合成精馏残液中锂盐的回收工艺路线,该工艺路线考虑了最大限度地回收残液中的有用物质,又不造成对主流程的影响。

(2)通过实验,确定了回收聚苯硫醚树脂合成

精馏残液中锂盐的工艺条件是水料质量比为 2.5 ~ 3.0;沉淀剂碳酸钠的加入量为完全沉淀溶液中锂的理论量的 90%。

(3)比较完善地回收 PPS 合成精馏残液中的溶剂和助剂的工艺路线应该是本实验所形成的与 PPS 合成主流程相结合的闭合循环工艺路线。

参考文献

- [1] 万涛. 聚苯硫醚的合成与应用[J]. 弹性体, 2003, 13(1): 38 - 43.
- [2] 蒋岳. 聚苯硫醚生产中溶剂及催化剂回收技术: 中国, 1345892 [P]. 2002 - 04 - 24.
- [3] 彭布尔, 陈玉珊, 曾理康, 等. 聚苯硫醚生产用溶剂的回收方法: 中国, 1445266 [P]. 2002 - 03 - 20.
- [4] 李香杰, 朱丽, 顾爱群, 等. 聚苯硫醚副产物浆料分离及氯化锂的回收研究[J]. 化学研究与应用, 2009(7): 1056 - 1060. ■