

溶剂法回收 PVDF 氟碳油漆废渣 技术研究

路风辉¹, 陈满英^{3*}, 丘子范², 陈纪文³

(1. 顺德职业技术学院, 广东佛山, 528300; 2. 佛山市思曼化工有限公司, 广东 顺德 528300;
3. 广东产品质量监督检验研究院, 广东 广州 510330)

摘要: 氟碳树脂优异的化学键能在常温下很难被外力破坏, 在环境中难于处理。目前国内 PVDF 氟碳废渣没有成熟的提取和回收技术。笔者利用氟碳树脂和其他组分溶解性质不同的原理, 采用两步溶剂法, 将 PVDF 氟碳树脂和油漆其他组分有效分开。1 kg 粒径 20 μm 氟碳废渣回收 PVDF 树脂的最佳试验条件为: 温度为 100℃, 时间为 4 h, 二甲基甲酰胺用量为 2 L, 回收率能达到 60% 左右。

关键词: 氟碳废渣; PVDF 树脂; 溶剂法; 回收技术

中图分类号: TQ630.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0118-03

Recycling PVDF fluorocarbon resin from waste paint by solvent method

LU Feng-hui¹, CHEN Man-ying^{3*}, QIU Zi-fan², CHEN Ji-wen³

(1. Shunde Polytechnic, Fuoshan 528300, China; 2. Fuoshan Yisiman Chemical Co., Ltd., Shunde 528300, China;
3. Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Guangzhou 510330, China)

Abstract: PVDF fluorocarbon coatings are widely used in the industry field. However, this kind of fluorocarbon resin is difficult to be damaged by the external force at room temperature because of their excellent chemical bond energy, which causes lots of PVDF fluorocarbon slag. At present, the recovery technology of the PVDF fluorocarbon slag is not mature in China. Based on the different dissolution properties of fluorocarbon resin and other components in solvents, a two-step solvent method is used to separate fluorocarbon resin from other components effectively. The effects of temperature, time, solvent dosage and particle size are studied. The optimal separation conditions are shown as follows: 100 °C of the temperature, 4 hour of the time and 2 L of DMF. The recovery rate can reach 60%.

Key words: fluorocarbon resin slag; PVDF resin; solvent method; recycling technologies

氟碳树脂中氟元素电负性大, 碳氟键能强, 具有很强韧性, 低摩擦系数, 阻燃性、耐腐蚀性强, 耐老化性、耐气候、防潮、耐酸碱性、耐辐照性能好等特点, 在工业领域应用广泛^[1-2]。主要成分聚偏二氟乙烯树脂(PVDF)、改性丙烯酸树脂和各种颜料的 PVDF 氟碳油漆在实际喷涂施工中的利用率在 50% 左右, 其他部分成为氟碳油漆废渣。PVDF 优异的化学键能决定着其在常温下很难被外力破坏, 工业垃圾氟碳油漆废渣具有较大的处理难度^[3-4], 废渣若深埋或堆积于自然界中, 不易老化腐烂, 也不易降解, 占用更多的土地资源。前期研究中有对油漆废气(溶剂)回收的工艺方法^[5-6], 油漆废水回收工艺^[7-8], 涉及油漆废渣回收树脂方法的较少^[9-11]。但没有 PVDF 氟碳废渣的相关报告。笔者重点介绍两步溶

剂法回收氟碳树脂, 解决目前氟碳树脂回收面临的难题。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

氟碳油漆厂提供的废弃 PVDF 氟碳废渣, 主要成分是氟碳树脂、丙烯酸树脂和无机填料。

1.2 试验方法和流程

将 PVDF 氟碳油漆废渣经过分类遴选、脱水等预处理。将预处理后的氟碳废渣进行两步溶剂分离: 第 1 步用甲苯分离丙烯酸树脂; 第 2 步用二甲基甲酰胺回收 PVDF 树脂。检测回收的 PVDF 氟碳树脂氟含量, 制粒, 过筛进行均匀度控制, 配方调整后, 制备成为氟碳清漆、面漆和底漆。工艺流程如图 1

收稿日期: 2014-12-04

基金项目: 顺德区产学研项目(2013CX009)

作者简介: 路风辉(1978-), 男, 博士, 主要从事工业分析和应用研究, heroress@sina.com; 陈满英(1974-), 女, 博士, 工程师, 研究方向为涂料化工工业分析和应用研究, 通讯联系人, 103427809@qq.com。

所示。

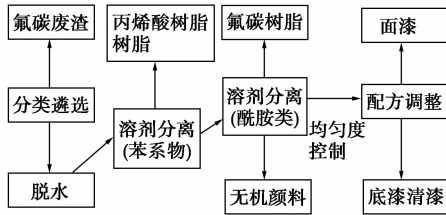


图1 PVDF氟碳油漆工艺流程

1.2.1 废渣分类及脱水等预处理

根据氟碳废渣均匀度、外观有无杂色和有无结块先对PVDF油漆废渣进行分类。然后进行无三废化真空脱水,将废渣中水分气化掉。

1.2.2 溶剂分离

溶剂分离分为两步:第1步,将预处理后的PVDF氟碳油漆废渣置于能分离丙烯酸树脂的溶剂芳香烃内,将溶解物经后处理获得丙烯酸树脂,笔者采用甲苯;第2步:将不溶物置于二甲基甲酰胺中,能溶解PVDF树脂,将溶解物经后处理获得PVDF树脂,剩余不溶物主要为颜料。在第1步试验中,随着试验温度的升高,PVDF氟碳废渣溶解加快,但由于甲苯为易挥发性物质,温度过高,挥发出的甲苯属大气污染物且对人体有致癌作用,所以选择80℃水浴加热。在80℃的条件下,首先用4L甲苯分2次分离PVDF树脂和丙烯酸树脂。笔者重点考查第2步的试验温度、时间、溶剂用量和粒径对PVDF树脂收率的影响。

1.2.3 均匀度控制及氟质量分数的检测

将脱水后废渣的细度加工到能达到油漆级别的细度,粉碎后再利用筛网进行过滤。平均粒径达到做油漆的要求后,还要对其进行氟碳质量分数的检测。以氟质量分数的回收率为氟碳回收的参照指数。根据标准HG/T 4199—2011测试氟质量分数。

$$\text{PVDF 氟碳的回收率 } R_{w_i} \% = \frac{(F_i \times W_i) / (F_0 \times W_0) \times 100\%}{}$$

式中, W_0 为称取氟碳油漆废渣的质量(kg); W_i 为回收后PVDF树脂的质量(kg); F_0 为氟碳油漆废渣的氟质量分数(%); F_i 为回收后PVDF树脂的氟质量分数(%)。

1.2.4 配方调整

根据面漆、底漆和清漆的质量要求,回收后的PVDF树脂(调整氟质量分数)中添加合适助剂(优化性能)和颜填料(改观颜色),制备成面漆、底漆和清漆。

2 实验结果与讨论

2.1 试验时间对PVDF氟碳树脂产率的影响

称取氟质量分数为48%且粒径为20 μm的PVDF氟碳废渣1 kg,在试验温度为100℃,二甲基甲酰胺体积为2 L的条件下,研究搅拌时间(0.5~6 h)对PVDF树脂回收率的影响,结果如图2所示。从图2中可看出,随着搅拌时间的延长,PVDF氟碳树脂的收率增加。4 h后,PVDF氟碳树脂的产率达到60%以后,增加速率缓慢,基本保持在60%~65%水平。综合考虑加热条件和经济因素,确立4 h为最佳反应时间。此时,可获得氟质量分数为59% PVDF氟碳树脂0.58 kg,收率为62%。

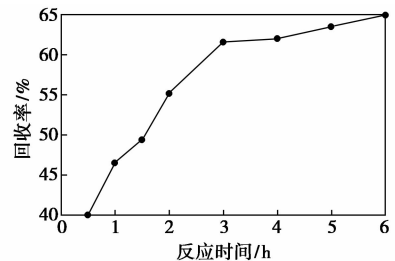


图2 反应时间对PVDF树脂回收率的影响

2.2 试验温度对环氧树脂产率的影响

称取氟质量分数为48%且粒径为20 μm的PVDF氟碳废渣1 kg,在试验时间为4 h,二甲基甲酰胺体积为2 L的条件下,考察试验温度(40~100℃)对PVDF树脂回收率的影响,如图3所示。从图3可以看出,随着温度的增加,PVDF氟碳树脂的收率增加。但在加热过程中,一氧化碳和鱼腥味二甲胺浓度增加。二甲基甲酰胺具有鱼腥味是因为其含有二甲基胺的不纯物,温度升高异味增加。二甲基甲酰胺在空气中加热至350℃以上时即分解,生成一氧化碳和二甲胺。考虑到能耗和空气质量的原因,选择在100℃为佳。

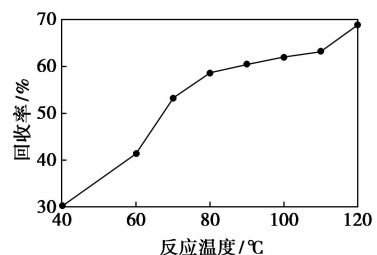


图3 反应温度对PVDF树脂回收率的影响

2.3 二甲基甲酰胺用量对PVDF氟碳树脂产率的影响

称取氟质量分数为48%且粒径为20 μm的

PVDF 氟碳废渣 1 kg, 在试验温度为 100℃, 时间为 4 h 的条件下, 考察二甲基甲酰胺用量(1 ~ 3 L) 对 PVDF 氟碳树脂产率的影响, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在其他试验条件不变的情况下, 二甲基甲酰胺体积增加, PVDF 氟碳树脂的试验量不断增加, 但当 PVDF 氟碳树脂的析出量达到饱和后, PVDF 氟碳的溶解质量再增加, 但萃取出的 PVDF 氟碳树脂的质量不再增加。这是由于大量的二甲基甲酰胺溶解了 PVDF 氟碳废渣中的其他物质, 但对于 PVDF 氟碳树脂影响不大, 为了避免实验用品的浪费和对环境的污染, 实验结果选取最佳用量为 $m(\text{氟碳废渣}): V(\text{二甲基甲酰胺}) = 1 \text{ kg}: 2 \text{ L}$ 。

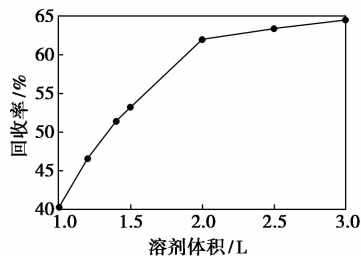


图 4 溶剂体积对 PVDF 树脂回收率的影响

2.4 废渣粒径对 PVDF 氟碳树脂产率的影响

称取氟质量分数为 48% 的 PVDF 氟碳废渣 1 kg, 在试验温度为 100℃, 时间为 3 h 的条件下, 考察废渣粒径对 PVDF 氟碳树脂产率的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 在其他试验条件不变的情况下, 废渣粒径减少, PVDF 氟碳树脂的溶解能力增加。废渣粉碎到粒径在 20 μm 以下, 可以达到收率为 60% 的预期目标。在粒径为 20 μm 时, 可以获得氟质量分数为 59% 的 PVDF 氟碳树脂 0.57 kg, 收率为 61.6%。

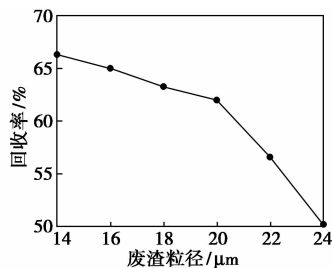


图 5 废渣粒径对 PVDF 树脂回收率的影响

3 PVDF 氟碳树脂的技术指标

最佳实验条件下, 通过对 PVDF 油漆废渣进行脱水、造粒、溶解、研磨、检测、调节配方包装等一系列工序, 使得回收后的树脂和应用到清漆、底漆和面

漆产品具有优异耐候性, 颗粒均匀, 涂层变薄, 防腐性能、质量均能达到原产品的技术指标, 符合客户的要求。回收树脂的技术指标如表 1 所示。

表 1 回收树脂的技术指标

技术指标	指标	测试方法依据
熔点/℃	156 ~ 161	ASTM D3418—2012
熔体流动速率/[g·(b·min) ⁻¹]	0.8 ~ 2.6	ASTM D1238—2010
相对密度	1.75 ~ 1.77	GB/T 4472—2011
含水率/%	≤0.5	GB/T 2386—2006
氟质量分数/%	59.0 ~ 60	HG/T 4199—2011
热分解温度/℃	382 ~ 393	ISO 11358—1997

4 结论

采用两步溶剂法从 PVDF 氟碳废渣中得到 PVDF 氟碳树脂的方案可行。回收 PVDF 氟碳树脂的最佳试验条件: 废渣粒径为 20 μm, 试验温度为 100℃, 试验时间为 4 h, $m(\text{氟碳废渣}): V(\text{二甲基甲酰胺}) = 1 \text{ kg}: 2 \text{ L}$ 。PVDF 氟碳废渣可以获得 PVDF 氟碳树脂, 回收率达到 60% 左右。

参考文献

- [1] De witte J, Piessens C, Dams R. Fluorochemical intermediates, surfactants and their use in coatings[J]. Surface Coatings International, 1995, 78(2): 58-64.
- [2] 徐龙贵, 刘娅莉. 氟树脂油漆的研究动向[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(4): 30-34.
- [3] 管从胜. 氟树脂油漆及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] Moore G W, Zhu D-W, Pellenite M, et al. Water-borne cross linkable fluorochemical coatings[J]. Surface Coatings International, 1995, 78(9): 377-379.
- [5] 车磊. 含有有机溶剂的染料油漆废物的溶剂回收方法及回收装置: 中国, CN 102058991B[P]. 2014-08-20.
- [6] 彭志伟. 一种集装箱油漆多组分回收溶剂的处理剂及其使用方法: 中国, CN 103289466B[P]. 2014-07-30.
- [7] 东莞玖龙纸业股份有限公司. 涂料废水回收工艺及系统: 中国, CN 2014102730691[P]. 2014-10-01.
- [8] 四川金网通电子科技有限公司. 热塑性涂料废漆渣的回收方法: 中国, CN 101134186[P]. 2009-05-20.
- [9] 广州市博兴化工科技有限公司. 一种将回收的固体聚氨酯材料制备聚氨酯丙烯酸酯液态树脂的方法: 中国, 2012102591577[P]. 2014-04-09.
- [10] 沈阳化工大学. 一种利用回收环氧树脂制备的环氧树脂砂浆漆: 中国, 2014103250386[P]. 2014-10-15.
- [11] 左伏根. 一种资源化处理油漆渣废料方法: 中国, 2014100832879[P]. 2014-05-28. ■