

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.11.010

半芳香族耐高温聚酰胺低废水生产工艺及其对树脂性能影响

韩澄光, 阎昆

(珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050)

摘要: 基于半芳香族耐高温聚酰胺生产废水中因氨氮浓度及化学需氧量(COD)高进而影响配套污水设备运行且生产存在胺类单体损耗大的现状, 针对聚对苯二甲酰癸二胺和聚对苯二甲酰己二胺系列, 采用酸碱滴定+电位突变等方法进行胺废水分析、测试和研究。建立了高效的胺水回用工艺, 实施该工艺后, 聚合废水中的氨氮浓度从实施前的830 mg/L降至329 mg/L, COD从实施前的8 000 mg/L降至3 700 mg/L, 降低了污水站的处理压力。通过对胺水回用工艺实施前后树脂的基本性能测试、热重分析、毛细管热稳定性分析, 发现胺废水回用工艺对产品品质无影响。实践表明, 以年产4万t树脂核算, 胺水回用工艺实施后, 每年可节省水资源约8 400 m³, 节省直接成本370万元, 具有显著的经济及环境效益。

关键词: 聚酰胺; 胺废水回用工艺; 氨氮; 化学需氧量

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)11-0061-06

Production Process of Semi-aromatic High-temperature Resistant Polyamide with Low Waste Water Discharge and Its Effects on Resin Performances

Han Chengguang, Yan Kun

(Zhuhai Vanteque Specialty Engineering Plastics Co., Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract : Based on the fact that the high ammonia nitrogen concentration and chemical oxygen demand (COD) in the semi-aromatic high-temperature resistant polyamide production wastewater affect the operation of the supporting sewage equipment, and amine monomer loss is high in the production process, the acid-base titration+potential mutation and other methods were used to analyze, test and study the amine wastewater for poly(p-benzoyl decanediamine) (PA10T) and poly(p-benzoyl hexanediamine) (PA6T) series. An efficient amine wastewater reuse process was established. After adopting the process, the ammonia nitrogen concentration in the polymerization wastewater is reduced from 830 mg/L to 329 mg/L, and the COD is reduced from 8 000 mg/L to 3 700 mg/L, reducing the treatment pressure of the sewage station. Through the basic performances analysis, thermogravimetric analysis and capillary thermal stability testing of the resin before and after amine wastewater reuse, it is found that the amine wastewater reuse process has no effect on the product quality. Practice shows that for a resin output of 40 000 t/a, after the implementation of the amine wastewater reuse process, about 8 400 m³ of water resources can be saved every year, and the direct costs saved is 3.7 million yuan, which has significant economic and environmental benefits.

Keywords : polyamide ; amine wastewater reuse process ; ammonia nitrogen ; chemical oxygen demand

现代社会,淡水资源的短缺是人类面临的重大问题。水资源成为了城市经济发展和人民生活改善的制约因素之一^[1-3]。

国家倡导化工行业高质量发展,而如何对水资源

源进行合理化回用是化工企业健康稳定持续发展亟待解决的问题之一^[4-5]。降低废水排放一方面可保护生态环境,另一方面能起到节能降耗的作用,为企业运营节省成本。

通信作者: 阎昆,高级工程师,主要从事特种聚酰胺研究

收稿日期: 2022-07-27

引用格式: 韩澄光, 阎昆. 半芳香族耐高温聚酰胺低废水生产工艺及其对树脂性能影响[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(11): 61-66.

Han Chengguang, Yan Kun. Production process of semi-aromatic high-temperature resistant polyamide with low waste water discharge and its effects on resin performances[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11): 61-66.

半芳香族耐高温聚酰胺既有苯环又有长碳链,既具有脂肪族尼龙低熔点、易加工等特性,又具有全芳香族尼龙较好的耐热性、力学性能、尺寸稳定性和耐溶剂性,成为应用广泛的特种工程塑料^[6-10]。为了制备高分子量的耐高温聚酰胺产物,通常需要排出聚合反应生成的副产物水,促使酰胺化反应向正向移动。然而,二胺单体通常具有较强的挥发性,在排水过程中,会随着副产物水一同排出反应釜,导致反应体系二胺单体流失,引发二胺和二酸单体物质的量比例失衡。所以,实际的生产中,二胺和二酸的物质的量比通常大于1,以弥补二胺单体排出带来的胺单体损失^[11-15]。但这种情况会导致聚酰胺生产过程产生的废水氨氮指标高[氨氮浓度均值830 mg/L,化学需氧量(COD)均值8 000 mg/L],超过污水站设计的进水技术指标(氨氮浓度均值≤700 mg/L,COD均值≤7 000 mg/L),导致污水站运行压力大,需要通过大量加药、加水稀释等手段才能勉强处理,提高环境压力及企业运行成本。

目前国内对耐高温聚酰胺废水回用技术尚未进行实践。故笔者针对半芳香族耐高温聚酰胺[包括聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)和聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)]产品,探究了胺废水回用的可能性,并建立了有效的胺水回用工艺。实践表明,胺水回用工艺能有效降低废水排放,具有降低企业运行成本及降低污染的双重作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

癸二胺:精制,纯度为99.99%,无锡殷达化工有限公司;

对苯二甲酸(PTA):精制,纯度为99.99%,扬子石化—巴斯夫有限责任公司;

己二胺、己二酸:工业级,纯度为98.5%,河南神马尼龙化工有限责任公司;

戊二胺:精制,纯度为99.99%,凯赛(乌苏)生物材料有限公司;

次磷酸钠、硬脂酸:分析纯,广州化学试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

黏度仪:JWC-32C₁型,上海思尔达科学仪器有限公司;

全自动电位滴定仪:795型,瑞士万通中国有限公司;

毛细管流变仪:Dynisco-LCR7000型,美国单尼

斯科公司;

热重(TG)分析仪:Netzsch-TG 209 F3型,德国Netzsch公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Netzsch-DSC200 F3型,德国Netzsch公司;

颜色测试仪:color-eye-7000 A型,美国爱色丽公司;

水质分析仪:orion Aquavate 8100型,美国赛默飞世尔公司。

1.3 耐高温聚酰胺生产工艺及胺水回用工艺

耐高温聚酰胺生产工艺采用“预聚合(工段1)+固相增黏(工段2)”聚合技术,预聚合反应基本过程如下:将过量的二胺、二酸、去离子水、催化剂和封端剂等加入预聚合反应釜中,低温成盐,升到预定温度后,开始排水以使聚合反应向正反应方向移动,排水结束后将釜内物料排出。预聚合结束后将物料进行造粒,然后进行固相增黏反应。根据生产工艺特点,预聚合及固相增黏过程将会产生废水,对各个胺废水工段进行分析,结果见表1,从表1可以发现,造成污水中氨氮及COD超标主要是工段1(预聚合反应)排出的水。

表1 各工段水质分析

分析项目	供应软水	自来水 国家标准	工段1 分析结果	工段2 分析结果
pH	7.8	6.5~8.5	8.1	7.9
电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	231		300	350
浊度/(NTU)	1	5	1.2	8
氯离子浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20	250	25	30
总磷浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.1	1	0.5	0.5
总铁浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.2	0.3	0.07	0.1
氨氮浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1	1	800	150
COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	55	60	7 000	9 000

由工段1排出的水浊度值与供应的软水相近,工段2(固相增黏反应)因增黏过程粉末影响浊度大,故考虑将工段1产生的胺废水进行回用。工段1排出的水为预聚合工段产生的胺废水,主要是胺类物质,为游离的癸二胺或者己二胺。对该水进行回用的可能性分析发现,回用一方面可减少高氨氮污水的产生,进而减轻污水站处理压力,另一方面可以高效利用聚合工段排出水中的胺,节省原料成本。将生产排出的胺废水至计量罐中,采用离心泵将计量罐中的85%的胺水加入溶剂罐体中,回用工艺流程详见图1。因回用溶剂中有胺,根据对应配方计算,对原料癸二胺/己二胺进行减量,可回收5.6~6.3 kg/t(废水),从而保证了体系内单体平衡,对预聚合

再次排放的废水可继续循环使用,实现半芳香族耐高温聚酰胺低废水排放工艺。

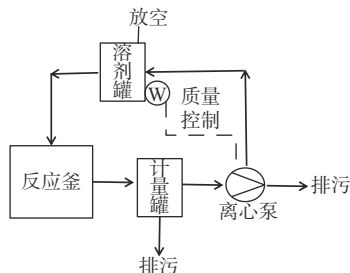


图1 耐高温聚酰胺胺水回用工艺流程图

1.4 测试与表征

相对黏度测试:采用黏度仪进行聚合物的相对黏度测试。在25℃的98%的浓硫酸中测量浓度为1 g/dL的样品相对黏度。

端基含量测定:采用全自动电位滴定仪测试聚合物的端基含量。称取0.05~0.5 g样品,加入苯酚/邻甲酚进行溶解,采用已标定的盐酸溶液/KOH-乙醇溶液进行滴定,测试聚合物的氨基含量。

毛细管流变性能测试:根据ISO 11443:2005测定聚合物在恒剪切速率和变剪切速率下的黏度变化。恒剪切速率下的测试条件为,剪切速率恒定1 000 s⁻¹,将树脂分别在320℃和325℃下热滞留一段时间,测试树脂黏度的变化(热滞留开始5 min属于树脂熔融时间,5 min后取7个时间点进行测试,树脂热滞留到第20 min后再取8个时间点进行测试,每个时间点间隔130 s);变剪切速率测试条件为,在320℃下测试剪切速率为100~5 000 s⁻¹时的树脂黏度变化。

TG分析:采用氮气氛围,流速为20 mL/min。以20℃/min速率升温至120℃,恒温0.5 h;然后以20℃/min升温至330℃,在330℃下恒温1 h;最后以20℃/min升温至650℃,测试聚合物的热滞留稳定性。

DSC测试:根据GB/T 19466-2004,利用DSC仪测试聚合物的熔点。

颜色测试:根据企业标准SEPB201 A.21/A:2020测试聚合物注塑色板的黑白亮度值L、红绿色指数a和黄蓝色指数b,对聚合物的颜色进行表征。

水质测试:根据GB/T 11839-1993进行水质测试。

胺废水测试:称(0.55±0.02) g的胺水样品,加50 mL乙醇,超声,用电位滴定仪采用酸碱中和及电位突变的原理滴定样品中的氨基含量^[15-16],得到胺水

的摩尔浓度。

2 结果与讨论

为保证预聚合工段胺水有效利用,避免造成品质波动,建立胺水浓度测试方法,确认胺水浓度批次内和批次间以及每条生产线的稳定性,以便对配方进行调整。

2.1 预聚合工段胺水分析

根据聚合产品特性,将耐高温聚酰胺产品分成两个系列,分别为PA10T系列和PA6T系列,每个系列分别取9批聚合工段胺水进行含量分析。详细结果见表2。

表2 预聚工段胺水测试结果汇总

系列	批号	胺水摩尔浓度/(mol·t ⁻¹)		批次内浓度差值/(mol·t ⁻¹)
		第1次测试	第2次测试	
PA10T	1	66	67	1
	2	66	67	1
	3	88	95	7
	4	75	71	4
	5	65	69	4
	6	66	67	1
	7	63	67	4
	8	68	64	4
	9	72	68	4
PA6T	1	88	99	11
	2	94	99	5
	3	114	116	2
	4	84	87	3
	5	104	99	5
	6	104	103	1
	7	88	94	6
	8	84	87	3
	9	110	98	12

(1)批次内均匀性。

由表2看出,对批次内胺水分别进行了2次测试,根据表2数据计算得到的胺水批次内均匀性评估数据见表3。由表2和表3可得出,PA6T系列胺水的最大摩尔浓度差为12 mol/t,即相应己二胺质量浓度差为0.69 kg/t,考虑单釜胺水进料量为每批500 kg,己二胺进料量为每批1 117 kg,则PA6T系列批次内己二胺最大质量浓度差值仅为己二胺进料量的0.03%。同样,可计算出PA10T系列胺水回用

表3 胺水批次内均匀性评估数据

系列	胺水摩尔浓度差极大值/(mol·t ⁻¹)	二胺质量浓度差极大值/(kg·t ⁻¹)	原料二胺每批进料量/kg	均匀性影响因子 ¹⁾ /%
PA6T	12	0.69	1 117	0.03
PA10T	7	0.60	1 300	0.02

注:1)均匀性影响因子=(胺水批次内的胺质量极大差值/单釜单体胺质量)×100%,下表同。

批次内癸二胺最大质量浓度差值仅为癸二胺进料量的0.02%。由此,可近似忽略该差值影响,认为胺水批次内是均匀的。

(2)批次间均匀性。

由表2看出,PA6T系列批次间的胺水最大摩尔浓度差为30 mol/t,即相应己二胺质量浓度差为0.87 kg/t,考虑单釜胺水进料量为每批500 kg,己二胺进料量为每批1 117 kg,则PA6T系列批次间己二胺最大质量浓度差值仅为己二胺进料量的0.08%。同样,可计算出PA10T系列胺水回用批次间癸二胺最大质量浓度差值仅为癸二胺进料量的0.10%。由于批次间的差值占比极小,可近似忽略该差值影响,即认为胺水批次间是稳定的。相应结果见表4。

表4 胺水批次间均匀性评估数据

系列	胺水摩尔浓度差极大值/(mol·t ⁻¹)	二胺质量浓度差极大值/(kg·t ⁻¹)	原料二胺每批进料量/kg	均匀性影响因子/%
PA6T	30	0.87	1117	0.08
PA10T	30	1.29	1300	0.10

通过表3和表4的均匀性影响因子计算发现,偏差值影响均不高于0.1%,可以认为批次间和批次内是稳定的。

根据PA6T及PA10T体系配方计算,PA6T系列胺水的胺质量浓度为5.6 kg/t,PA10T系列胺水的胺质量浓度为6.3 kg/t。

2.2 胺水回用前后环境指标效果分析

工艺投入实施后对污水站的运行影响较为明显,胺水回用前后的氨氮浓度及COD如图2所示。由图2可以看出,回用前COD平均指标为8 000 mg/L、氨氮浓度平均指标为830 mg/L,均高于污水站运行的设计值(COD均值7 000 mg/L、氨氮浓度均值700 mg/L),回用后COD平均指标低至3 700 mg/L,氨氮浓度平均指标低至329 mg/L,仅为污水站设计值的50%左右,缓解污水站的运行压力。同时回用后的COD和氨氮浓度指标也低于与污水站签订的

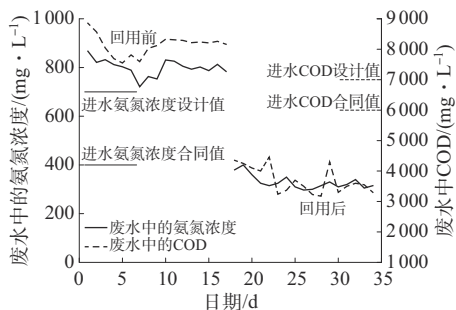


图2 胺水回用前后污水氨氮及COD指标情况

合同值(COD均值6 000 mg/L、氨氮浓度均值400 mg/L),为企业稳定运行及环境保护起至重要作用。

2.3 胺水回用前后聚合产品品质效果分析

(1)基本性能。

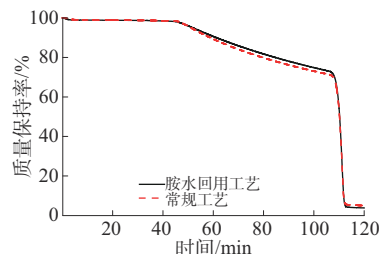
采用胺水回用工艺的半芳香族耐高温聚酰胺树脂(胺水组)在端基、熔点、颜色、黑点等品质方面与不采用胺水回用工艺的树脂(常规组)相差不大,均达到企业标准及行规要求,具体对比结果见表5。

表5 胺水回用前后聚合产品的品质对比(均值)

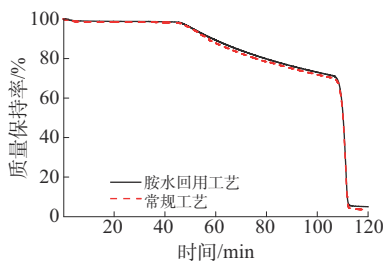
项 目	PA10T		PA6T	
	胺水组	常规组	胺水组	常规组
氨基含量/(mol·t ⁻¹)	50	57	48	46
黏度/(dL·g ⁻¹)	1.35	1.38	1.41	1.4
熔点/°C	316.1	316.2	305.1	304.6
黑点数量/[个·(250 g) ⁻¹]	6	5±3	5	5±3
L值	82.71	82.94	84.81	84.85
a值	-2.8	-3.15	-3.64	-3.62
b值	-2.52	-2.03	-2.73	-3.14

(2)TG热滞留稳定性。

图3是利用常规工艺及胺水回用工艺生产PA10T系列和PA6T系列的TG测试结果。通过图3可见,采用胺水回用生产的耐高温聚酰胺树脂失重率与常规工艺生产的几乎吻合,表明循环利用反应体系的胺废水对耐高温聚酰胺树脂的热稳定性无影响。



(a)



(b)

a—PA10T; b—PA6T

图3 常规及胺水回用工艺生产的PA10T及PA6T的TG测试结果

(3)毛细管热滞留稳定性。

图4为320℃下常规工艺及胺水回用工艺生产的PA10T和PA6T两个系列产品在不同剪切速率下

的热滞留情况,图5和图6为320℃和325℃下不同工艺生产的两个系列产品在恒剪切速率下的热滞留情况。由图4可以看出,两种工艺生产的PA10T和PA6T在不同剪切速率下的热滞留情况基本一

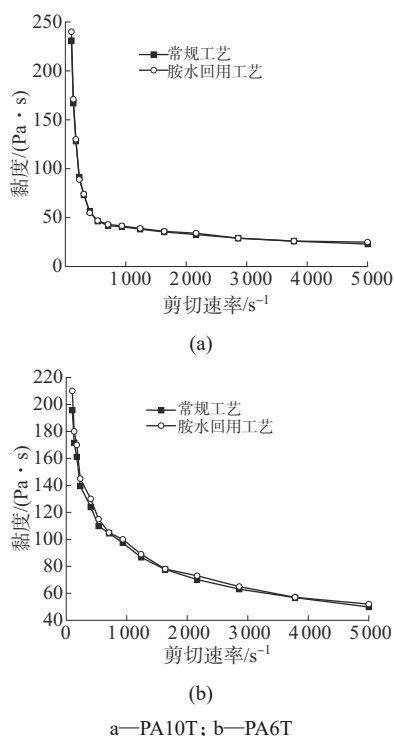


图4 320℃下常规及胺水回用工艺生产的PA10T及PA6T在变剪切速率下的热滞留情况

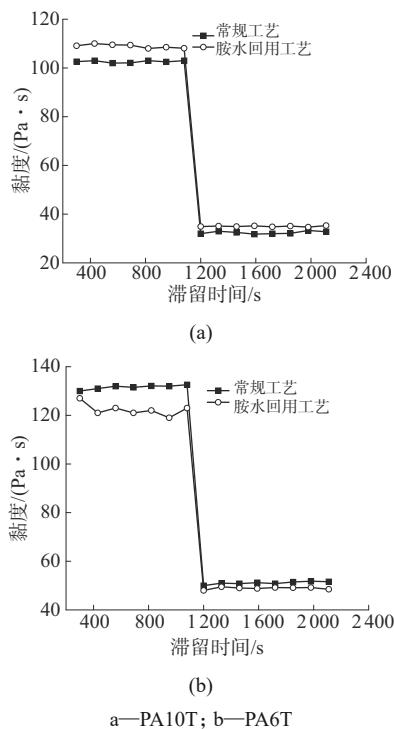


图5 320℃下常规及胺水回用工艺生产的PA10T及PA6T在恒剪切下的热滞留情况

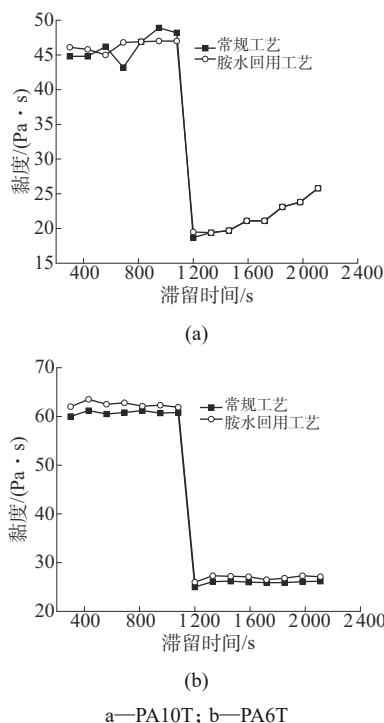


图6 325℃下常规及胺水回用工艺生产的PA10T及PA6T在恒剪切下的热滞留情况

致。由图5和图6可以看出,两个系列产品在相同剪切速率下,常规生产与胺水回用生产的树脂在320℃及325℃下滞留5 min及20 min的黏度保持率基本相当,320℃下PA10T系列保持率为31%,PA6T系列保持率为38%,325℃下PA10T系列保持率为42%,PA6T系列保持率为41.8%。以上结果表明,胺水的回用对产品热稳定性无影响。

2.4 胺水回用后效益分析

实施胺水回用工艺后,一方面回收了胺水里的胺,减少了脱盐水的用量,每年节省水资源约8 400 m³,另一方面降低污水量及污水中氨氮浓度及COD指标和污水站的运行压力。胺水回用工艺的实施具有较大的经济效益和环境效益。

(1)环境效益。

氨氮及COD进入污水站前有效地降低所带来最直观的效果是降低了设备的运行压力,减少了设备运行的能耗。另一方面,实施胺水回用工艺对环境具有间接效益,氨氮对环境的影响主要是游离的氨,因此实施胺水回用工艺可有效地降低氨氮含量,对水生动物的生存环境、生长能力及繁殖能力均具有促进作用。

(2)经济效益。

表6为年产4万t树脂经济效益评估。根据表6

数据,可估算实施胺水回用工艺后每年的节省直接成本=每年节省原料费用+每年节省污水量处理成本+每年节省脱盐水成本=302+62+6=370(万元)。

表6 年产4万t树脂经济效益评估

指标	数值	指标	数值
单吨产品对应废水量/t	0.24	废水中胺浓度/%	0.6
废水回用比例/%	86	胺单价/(万元·t ⁻¹)	6
单吨树脂对应可回收废水/t	0.21	尼龙胺水处理单价/(元·t ⁻¹)	73.34
脱盐水单价/(元·t ⁻¹)	7	一年可回收的废水/t	8 394
一年可回收的胺/t	50.5	节省原料成本/万元	302
节省的脱盐水成本/万元	6	节省污水处理成本/万元	62

3 结论

(1)通过对半芳香族耐高温聚酰胺生产过程的废水进行水质分析和测试研究,发现对于生产的胺废水,采用胺水回用工艺,能够实现分类回用。

(2)通过对胺水回用工艺生产的PA10T和PA6T与常规生产的相应树脂进行产品外观、基本物性参数、热稳定性的对比,发现胺水回用工艺既能保障产品品质稳定又能实现生产废水COD及氨氮浓度的降低,为国内聚酰胺聚合生成时的低废水排放工艺进行了有益的探索及实践。

(3)实施胺水回用技术后,每年节省水资源约8 400 m³,每年节省直接成本370万元,具有显著的经济及环境效益。

参考文献

- [1] 魏然.我国水资源现状及水土保持对策分析[J].山西农经,2017(8):1.
Wei Ran. Analysis on the Present situation of water resources and countermeasures for soil and water conservation in China[J]. Shanxi Agricultural Economy, 2017(8):1.
- [2] 李冰,赵乐军,邵林.我国城市中水回用于工业循环冷却水的现状及建议[J].工业水处理,2007,27(7):89-93.
Li Bing, Zhao Lejun, Shao Lin. Situation and proposal relating to urban regenerated water recycling to industrial circulating cooling water in China[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(7):89-93.
- [3] 赵宇男.制浆造纸废水特性及处理的相关问题[J].中国造纸,2010,29(9):41-46.
Zhao Yunan. Characteristics and treatment of pulping & papermaking effluent[J]. Chinese Paper Journal, 2010, 29(9):41-46.
- [4] 曹民,夏世勇.半芳香族聚酰胺及低废水排放量的制备方法:CN101463130[P]. 2009-06-24.
Cao Min, Xia Shiyong. Semi-aromatic polyamide and preparation method with low waste water discharge: CN101463130[P]. 2009-06-24.
- [5] 工业和信息化部,国家发展和改革委员会,科学技术部,等.关于“十四五”推动石化化工行业高质量发展的指导意见[EB/OL].

- [6] 李晓君.稳步推进高质量发展,加快迈向石化化工强国[N].中国石化报,2022-04-19(2).
Li Xiaojun. Steadily promote high-quality development, and accelerate to become a powerful petrochemical country[N]. China Petrochemical News, 2022-04-19(2).
- [7] 曾建平,金良文.一种使用混合溶剂合成半芳香族尼龙盐的方法:CN103613505A[P]. 2014-03-05.
Zeng Jianping, Jin Liangwen. A method for the synthesis of semi-aromatic nylon salts using mixed solvents: CN103613505A[P]. 2014-03-05.
- [8] 王配刚,顾雪萍.半芳香族尼龙合成工艺研究进展[J].合成技术及应用,2006,21(4):29-33.
Wang Peigang, Gu Xueping. Research progress on synthetic technology of semi-aromatic nylon[J]. Synthetic Technology and Application, 2006, 21(4):29-33.
- [9] 李小伟,种国双.耐高温尼龙的研究进展[J].化工新型材料,2009,37(8):38-40.
Li Xiaowei, Chong Guoshuang. Advance in research of heat resistant nylon[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8):38-40.
- [10] 易庆峰,张勇.耐高温尼龙聚酰胺研究进展[J].工程塑料应用,2009,37(11):80-82.
Yi Qingfeng, Zhang Yong. Research progress of high temperature resistant nylon polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):80-82.
- [11] 别群梅,张克杰,王洪斌,等.半芳香聚酰胺的合成及应用进展[J].广东化工,2012,39(14):66-67.
Bie Qunmei, Zhang Kejie, Wang Hongbin, et al. Investigation on the synthesis and application of semi-aromatic polyamides[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(14):66-67.
- [12] 何曼君,董西侠.高分子物理:修订版[M].上海:复旦大学出版社,2000.
He Manjun, Dong Xixia. Polymer physics: Revised edition[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2000.
- [13] Rhoades A M, Williams J L, Androsch R. Crystallization kinetics of polyamide 66 at processing-relevant cooling conditions and high supercooling[J]. Thermochimica Acta, 2015, 603:103-109.
- [14] 张传辉,麦堪成,曹民,等.高温尼龙研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(11):95-100.
Zhang Chuanhui, Mai Kancheng, Cao Min, et al. Research progress in heat-resistant nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):95-100.
- [15] 彭治汉,施祖培.塑料工业手册(聚酰胺)[M].北京:化学工业出版社,2001:50-150.
Peng Zhihan, Shi Zupei. Chemical Industry handbook (Polyamide) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001:50-150.
- [16] 张大伦.酸碱中和单点电位滴定法研究[J].武汉工程大学学报,1991,13(2):47-53.
Zhang Dalun. A Study on the single-point titration by acid-base neutralization[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1991, 13(2):47-53.