

从PTA残渣中回收醋酸钴和醋酸锰的研究

刘公召, 隋智通

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110006)

摘要:以对苯二甲酸生产装置中排放的废催化剂为原料, 采用萃取—结晶法回收其中的醋酸钴和醋酸锰。研究了操作条件对醋酸钴和醋酸锰回收率的影响, 实验结果表明: 在萃取温度 80°C , 萃取时间 $30\sim 45\text{min}$, 液固比 $9:1$, 结晶温度 5°C , 分三级萃取结晶的条件下, 醋酸钴和醋酸锰的回收率达 85% 。回收的醋酸钴和醋酸锰可以重复用作催化剂。

关键词:PTA 残渣; 醋酸钴; 醋酸锰

中图分类号:TQ209 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2001)03-0041-03

1 前言

醋酸钴和醋酸锰是二甲苯空气氧化制对苯二甲酸(PTA)的催化剂, 其加入量为反应原料的 $1\%\sim 2\%$ 。在工业生产过程中, 催化剂大部分随残渣排掉。PTA 残渣中除含有一定量醋酸钴和醋酸锰外, 还含有对苯二甲酸等有机物。排放到环境中不仅造成了严重的环境污染, 而且使十分匮乏的贵金属钴流失, 使工厂生产成本增加。由于目前国内外生产中, 催化剂没有回收利用^[1,2], 为降低催化剂消耗费用, 催化剂配比采用锰多钴少, 这将造成产品收率低和色泽差的不利影响。

根据调研, PTA 残渣排放量相当大, 以辽阳化纤公司为例, 每年排放残渣约 2000t 。全国有同类型装置 $9\sim 10$ 家, 可推测出全国每年排放量达 2万t 左右。从 PTA 残渣中回收醋酸钴和醋酸锰具有显著的经济效益和环保效益。目前, 国内外尚未见从 PTA 残渣中回收醋酸钴和醋酸锰的研究报道。本文以辽阳化纤公司 PTA 装置排放的残渣为原料, 采用萃取—结晶法从残渣中回收醋酸钴和

醋酸锰, 通过实验研究, 确定了合适的回收条件。

2 实验

2.1 PTA 残渣定性分析与定量分析

为找到处理 PTA 残渣的合适方法, 首先对残渣进行了定性分析, 从残渣中有机物红外谱图(见图1)可知, 残渣中的有机物主要有未分离净的产品对苯二甲酸, 此外还有生产过程中反应生成的副产物, 它们是: 苯甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、对甲基苯甲酸、对甲基苯甲醛、对苯二甲酸二甲酯、间甲基苯

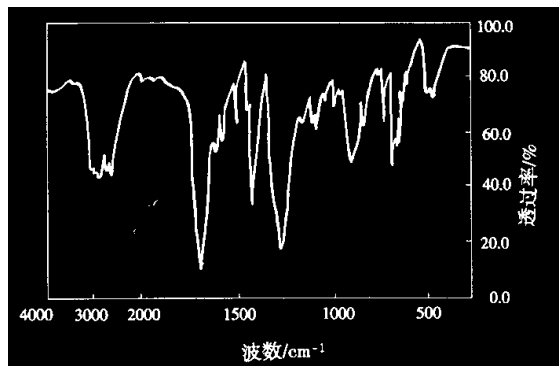


图1 PTA 残渣 IR 图

收稿日期: 2000-11-27

作者简况: 刘公召 (1963—), 男, 东北大学在读博士生, 主要从事二次资源综合利用工作, 已发表论文 20 余篇

甲酸等。PTA 残渣的定量分析结果见表 1, 其中醋酸钴和醋酸锰含量测定用 EDTA 容量法^[3]、水分测定用失重法、有机物含量测定用减量法。

表 1 PTA 残渣组成分析结果

成 分	醋酸钴	醋酸锰	有机物	水 分
含量/%	6.96	8.68	35.36	49.00

2.2 实验原理

根据 PTA 残渣中各组分在醋酸—水体系中溶解度不同, 可以通过萃取—结晶法将醋酸钴和醋酸锰从残渣中分离出来。即先在较高温度下用 溶剂萃取残渣的醋酸钴和醋酸锰, 再在较低温度下将溶解的少量有机物杂质结晶析出, 而得到纯净的醋酸钴和醋酸锰。残渣中各组分在溶剂中的溶解度数据见表 2。

表 2 残渣中各组分在溶剂中的溶解度^[1]

物 质	温 度 /℃			
	溶解度 /g · (100g) ⁻¹	0	25	80
邻二甲苯		0.040	0.29	1.77
间二甲苯		0.008	0.13	1.06
苯甲酸		0.17	0.34	2.75
苯甲醛		0.001	0.0019	0.07
对甲基苯甲酸		0.015	0.035	1.16
对甲基苯甲醛		/	0.0013	0.024
邻苯二甲酸		/	0.716	5.322
间苯二甲酸		/	0.013	0.27
对苯二甲酸二甲酯		/	0.0019	1.16
间甲基苯甲酸		/	0.098	1.54
醋酸钴		易溶	易溶	易溶
醋酸锰		易溶	易溶	易溶

2.3 实验步骤

将废催化剂与溶剂按一定比例在 50~80℃ 下萃取, 这时醋酸钴和醋酸锰进入溶剂中, 且少量有机物杂质也一起进入溶剂相。然后将其冷却到 5℃, 使有机物杂质结晶析出, 过滤洗涤, 滤液为醋酸钴和醋酸锰溶液, 再经蒸发、浓缩、真空干燥而得醋酸钴和醋酸锰产

品。

3 实验结果与讨论

3.1 萃取条件的确定

用溶剂萃取废催化剂时, 醋酸钴和醋酸锰从固相扩散进入溶剂相中。钴和锰的回收率与溶剂用量(用液固比表示)、萃取温度和萃取时间有关, 采取 L₃³ 正交试验法确定适宜的回收条件, 实验结果见表 3。从表 3 极差数据可知, 对回收率影响最大的因素为液固比, 其次是萃取温度, 而萃取时间的影响甚小, 可以忽略不计。从该表数据还可以看出回收率随液固比和萃取温度的增加而增加。

表 3 萃取条件正交试验结果

项目	液固比 /g · g ⁻¹	萃取时间 /min	萃取温度 /℃	回收率 /%
1	3 : 1	15	50	69.30
2	3 : 1	30	65	73.00
3	3 : 1	45	80	75.89
4	6 : 1	15	65	76.24
5	6 : 1	30	80	78.62
6	6 : 1	45	50	72.24
7	9 : 1	15	80	82.95
8	9 : 1	30	50	78.97
9	9 : 1	45	65	80.08
I	72.73	76.16	73.50	
II	75.70	76.86	76.44	
III	80.67	76.07	79.15	
极差	7.94	0.79	5.65	

3.2 萃取级数对回收率的影响

醋酸钴和醋酸锰从固相进入液相的速度与浓度差(C_s - C_l)成正比(C_s 为液固界面处浓度, C_l 为溶剂中的浓度), 为了保持较大的传质推动力, 可以采用多级萃取—结晶法, 以提高醋酸钴和醋酸锰的回收率。在总液固比为 9 : 1, 萃取温度为 80℃ 的条件下, 分三级萃取—结晶, 每级液固比均为 3 : 1, 萃取时间均为 30min, 实验结果见表 4。

从表 4 结果可见, 第二、第三级萃取回收率增幅依次递减, 萃取级数超过三级后, 对提高回收率的意义不大, 且使操作费用增加, 因

表 4 萃取—结晶次数对回收率的影响

萃取—结晶次数	1	2	3
回收率/%	75.10	82.08	84.55

此适宜的萃取级数应为三级。

3.3 产物质量分析

从 PTA 残渣中回收的醋酸钴和醋酸锰产物的红外谱图(见图 2)在 1600cm^{-1} 和 1400cm^{-1} 处分别出现了 $\gamma_{\text{as}}\text{COO}^{-1}$ 和 $\gamma_{\text{s}}\text{COO}^{-1}$ 的特征峰。而 $-\text{OH}$ 各吸收带消失,

表 5 产物化学组成分析结果

成分	醋酸钴	醋酸锰	水分	其他
含量/%	46.06	51.96	0.31	1.67

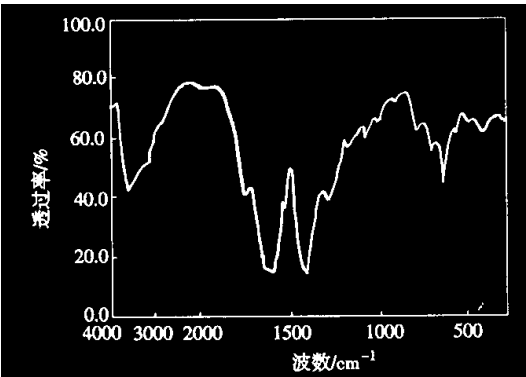


图 2 产物醋酸钴和醋酸锰的 IR 图

表明产品为醋酸盐^[4]。从产品的化学组成分析结果(见表 5)可知,其纯度已达到用作催化剂的使用要求。

4 结 论

1. 用结晶—萃取法可以从 PTA 残渣中回收醋酸钴和醋酸锰,回收产物可重复用作对二甲苯空气氧化制对苯二甲酸的催化剂。回收方法简便易行,回收过程中无废气排放,对环境无污染,具有良好的经济效益和社会效益。

2. 适宜的回收条件:萃取温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,萃取时间 $30\sim 45\text{min}$,液固比 $9:1$,结晶温度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,分三级萃取—结晶,产品回收率可达 85% 左右。

〔参 考 文 献〕

1 曹鸿林主编.合成纤维单体工艺学[M].北京:纺织工业出版社,1981,275~312
2 M. J. Hawkins, Recovering Cobalt from Primary and Secondary Sources, JOM October, 1998, 46~50
3 张宗杨编.涤纶生产分析检验[M].北京:纺织工业出版社,1979,51~55
4 施耀曾,等编.有机化合物光谱和化学鉴定[M].南京:江苏科学技术出版社,1988,109~112

Study on Recovery of Cobalt and Manganese Acetates from PTA Residue

LIU Gong-zhao, SUI Zhi-tong
(Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: The extraction—crystallization method was used to recover cobalt and manganese acetates from the waste catalyst in the PTA production process. The effect of operating conditions on the recovery of cobalt and manganese acetates was studied. The experimental results indicated that the recovery can arrive to 85% under the conditions of extraction temperature $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, extraction time $30\sim 45\text{min}$, liquid—solid ratio $9:1$ and crystallization temperature $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. The recovered cobalt and manganese acetates can be reused for catalyst.

Key words: PTA residue; Cobalt acetate; Manganese acetates