

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

B01D 61/18



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92104394.5

[45]授权公告日 1997年9月3日

[11] 授权公告号 CN 1035746C

[22]申请日 92.5.6 [24]颁证日 97.6.14

[21]申请号 92104394.5

[30]优先权

[32]91.5.6 [33]US[31]695,863

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 R·G·布科雷 G·L·谟特伯恩

M·C·史密茨 B·R·布列思劳

S·P·坦塞

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 黄泽雄

[56]参考文献

US4160726

US4678477

US4888115

US4986918

审查员 晏 杰

权利要求书 4 页 说明书 28 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 从白水中回收聚合物胶乳的方法和设备

[57]摘要

利用超滤法从生产聚合物胶乳期间产生的白水废物流中回收聚合物。在足以使所说的白水乳液脱稳定化的剪切力条件下,使所说的白水物流以层流状态循环通过超滤系统,而且所回收的聚合物是一种可以在显著量下掺入到原聚合物胶乳中而不损害其性能的乳液形式。

权 利 要 求 书

1. 一种从白水乳液中回收聚合物胶乳的方法，其中使所说的白水胶乳与具有活性膜侧和多孔载体侧的超滤膜接触，在比所说的多孔载体侧压力更高的压力下，使所说的乳液以层流方式通过所说的活性膜侧，从所说的白水乳液中除去水，不向上述的聚合物添加附加的表面活性剂，其中所说的白水，是用水液稀释产物来制备聚合物胶乳产品时产出的一种副产物，而且这样回收的聚合物胶乳可以至少 5 重量%的量掺入产品中，而对所说产品的各种性能没有有害影响。

2. 一种从白水乳液中回收聚合物胶乳的方法，其中包括下列步骤：

(a)使所说的白水乳液与具有活性膜侧和多孔载体侧的超滤膜接触，以便在比所说的多孔载体侧压力更高的压力下，使所说的乳液以层流形式通过所说的活性膜侧，从所说的乳液中除去水，

(b)把^所说的乳液循环，使之以层流形式重复通过所说的活性膜侧，直到所说的乳液被浓缩到固体含量等于或大于 20 重量%为止；和

(c)将浓缩的乳液返回到所说的聚合物胶产品之中；

其中使所说的白水乳液受到足以使其脱稳定化的剪切力，而且所说的白水乳液是一种通过用水液稀释所说的聚合物胶乳产物形成的副产物。

3. 权利要求 2 的方法, 其中将经浓缩的乳液返送到所说的聚合物胶乳产物中, 使其浓度占所说聚合物胶乳产物的 1 重量% 或更高。

4. 权利要求 2 的方法, 其中将经浓缩的乳液返送到所说的聚合物胶乳产物中达所说聚合物胶乳产物的 5 重量% 或更高。

5. 权利要求 2 的方法, 其中将经浓缩的乳液返送到所说的聚合物胶乳产物中达所说聚合物胶乳产物的 10 重量% 或更高。

6. 权利要求 2 的方法, 其中将经过浓缩的乳液返送到所说的聚合物胶乳产物中达所说聚合物胶乳产物的 20 重量% 或更高。

7. 权利要求 2 的方法, 其中通过所说活性膜侧的所说乳液流动的雷诺准数约等于或小于 3000。

8. 权利要求 2 的方法, 其中通过所说活性膜侧的所说乳液流动的雷诺准数约等于或小于 2100。

9. 权利要求 2 的方法, 其中所说的超滤膜呈空心纤维构型。

10. 权利要求 2 的方法, 其中所说的空心纤维是聚砜空心纤维。

11. 权利要求 2 的方法, 其中用一种设备实施所说的方法, 所说的设备包括: (1) 超滤筒, 其中有所说的超滤膜以及白水入口, 白水出口和透过物出口, (2) 循环白水乳液用的泵送装置, (3) 白水源容器和 (4) 联接所说的白水源容器、泵送装置和超滤筒用的连接管道, 而且利用下列清洗步骤周期性地清洗所说的膜, 所说的步骤包括:

(c) 停止循环白水乳液,

(d) 放空所说的超滤筒和连接管道中的白水乳液, 以及

(e) 在无有机溶剂的条件下, 使水清洗液通过所说超滤膜的活性膜侧。

12. 权利要求11的方法, 其中至少在部分超滤膜两侧施加反向压差。

13. 一种浓缩白水乳液用的设备, 其中包括:

(a) 其中设置有一个或多个超滤筒, 筒中有一个或多个有活性膜侧的超滤膜; 所说的超滤筒还有按一定方式设置的白水入口和白水出口, 使得在所说的入口和出口之间流动的液体流动时在层流区与所说膜的活性膜侧接触; 而且所说的超滤筒还有一个透过物出口, 所说的膜将所说的透过物出口与在白水出口和白水入口之间流动的液体隔开,

(b) 流过液体用的白水入口管, 此管有一个排泄端和一个输入端, 所说的排泄端连接到所说超滤筒的白水入口上,

(c) 液体泵送装置, 所说的泵送装置有入口和出口, 所说泵送装置的出口连接到所说白水入口管的入口端, 而且所说的泵送装置的入口连接到白水源上,

(d) 由超滤筒的所说白水出口至所说泵送装置的入口之间连接的白水流动的回流管, 来自所说的泵送装置的入口的液体流通路依次经过所说的泵送装置和白水输入管, 自超滤筒的白水入口到白水出口间, 通过所说的超滤筒后, 再流经循环管道, 返回到所说输送装置的入口, 形成循环回路,

(e) 设置在所说的循环回路中, 处于所说的输送装置入口和所说超滤筒的白水入口之间的第一压力控制装置, 用于控制所说超滤筒的白水入口和白水出口之间的压力差, 以便使通过所说超滤筒的液流保持在层流区, 并且使全部设备中白水乳液的总剪切力保持在低于使所说的白水乳液脱稳定化的某个水平值之下。

14. 权利要求13的设备, 其中所说的第一压力控制装置是所说泵送装置的速度控制装置。

15 . 权利要求 13 的设备, 其中在所说的白水入口管路中设置过滤器, 以便过滤自所说的泵送装置到所说超滤筒的白水入口的液体流。

16 . 权利要求 13 的设备, 其中在所说的循环管路设置第二压力控制装置, 以便控制所说超滤筒的白水出口和大气之间的压力差。

17 . 权利要求 13 的设备, 其中在在所说的循环回路中设置冷却装置。

18 . 权利要求 13 的设备, 其中所说的超滤膜呈空心纤维构型。

19 . 权利要求 18 的设备, 其中所说的空心纤维是聚砜空心纤维。

从白水中回收聚合物胶乳的方法和设备

聚合物胶乳，又叫作聚合物乳液，在工业上得到广泛应用，其中包括油漆用粘合剂、印墨用粘合剂和无纺织物用粘合剂等以及纸用涂料等等。这些胶乳可以连续式或间歇式的方法制备。即在水、表面活性剂和影响制造工艺和胶乳性能的其它辅助剂存在下，使单体（通常是烯类不饱和化合物）聚合。

经济情况可能要求使用同一套釜、管道和其它设备来生产不同的胶乳，因此在生产不同的胶乳之间必须清洗所说的设备。即使按连续方式生产同一种胶乳时，也必须周期性地清洗所说的设备。

清洗操作通常包括用水洗涤设备，这样就造成大量的叫作白水的稀含水胶乳。以这种方式形成的白水，其固体浓度通常为大约5重量%或更少，但有时更高。这种固体浓度代表了原聚合物产物的乳液大小的颗粒。除了胶乳的这些亚微观聚合粒子之外，白水中还可能含有醇、或其它有机液体以及表面活性剂等。生产后，白水乳液中的固体浓度，与原聚合物胶乳内测得的固体含量（一般为40%或更高）相比低得多，但是却造成相当量的悬浮有机物，产生废物处理上的严重问题。

通常的白水可能含有聚合物的许多乳液大小的粒子，例如苯乙烯类、丙烯酸类如丙烯酸酯或甲基丙烯酸的酯的聚合物、丙烯腈、乙烯基聚合物如聚氯乙烯、以及两种或多种这些物质与交联剂或接枝剂，如丁二烯、二乙烯苯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯等的复杂共聚物。

在一般的制造工序中，将若干批不同类聚合物生产时产生的白水合并后，作为一种废物流处理这种合并的混合物。为了减小废物体积，时常在处理（一般利用化学絮凝或粗滤法，有时用超滤法）之前浓缩白水。然后将经浓缩或絮凝的废物（是一种各聚合物的混合物），有时连同生产设备，以及清洗剂和其它污物通常以废物埋填方式埋起来，或者用作沥青中的填料或路面灰尘控制剂使用。

半透膜过滤，尤其是超滤法已经用来浓缩聚合物乳液或胶乳。在超滤工艺中，将胶乳用泵送到空心纤维膜或者含几个这样的平行连接的纤维膜的筒的入口端，这些细管的管壁具有“半透性”，即它们允许低分子量物质通过管壁，而聚合物之类高分子量物质却不能透过。被泵送的胶乳平行于膜纤维壁通过它的空腔，这种流动叫做“交叉流动”。当胶乳穿过膜纤维的腔时，胶乳之中的水、盐、表面活性剂和其它低分子量物质则通过所说的膜壁。在每单位膜面积上通过膜壁的流动速率，是膜“通量”，而通过膜壁的液体叫做“渗透物”。聚合物和其它高分子量物质不能通过膜壁处于“截留物”中，截留物在泵压下由膜纤维或筒的排出端与一些水一起排出，并通过膜纤维或筒循环，至到达所希望的浓度为止。跨过膜的压力（即跨膜壁两侧的压力）一般为大约 $70 \sim 1400$ 千帕（KPa），更典型的是大约 $140 \sim 700$ KPa。流体动力学压力（即跨膜纤维或筒长度方向两端的压力）与操作温度下胶乳的粘度有关，其数值通常与跨过膜的压力范围相同。超滤工序的温度一般处于大约 $5 \sim 70$ ℃范围内，更典型的是在大约 $10 \sim 40$ ℃范围内。

上述的超滤作用基于构型呈空心纤维的超滤膜。超滤膜也可以呈大管或片状；片状超滤膜可以以单片或双片形式使用，以双片形式使

用时两片的活性膜互相面对，使欲处理的液体在其间流过；这种超滤片可以使用平片或者被绕成的螺旋管。其它的结构形式，是本领域中普通技术人员所熟知的。

当胶乳用泵输送经过所说的超滤系统时，胶乳受到剪切力作用。剪切源包括泵或用于驱动白水通过系统的其它设备和超滤筒本身；当白水在压力下受迫进入相当小的入口或筒中的数个入口时，膜壁阻碍白水流动，因而出现剪切作用。这种机械剪切现象有助于使胶乳和形成的凝固物脱稳定化或者使聚合的胶乳粒子聚集物去稳定性，这些物质使膜表面和孔堵塞，从而减小通过膜的通量速率。超滤过程还从所说的水相中除去一些水，并且从所说的聚合物胶乳中除去表面活性剂，这也有助于使胶乳脱稳定化。这种脱稳定化的胶乳并不保持其原始的性能，因而只能视为低级产品或废物。

因此，利用超滤作用浓缩白水过去的一些尝试由于许多胶乳经证明不适合于此工艺而取得了有限的成功。通量值在开始时还不错，但是由于上述的堵塞而迅速变坏。膜需要经常清洗，例如按US—3956114中所述方法用表面活性剂或溶剂清洗，以便消除所说的堵塞现象，至少部分恢复通量速率。这种经常性的清洗不仅使膜从运行的系统中除去，减少了通过该系统的总通量，而且这种经常性清洗仅部分有效，因而使膜过滤器的总寿命经常被显著缩短。

在US—4160726中提到形成凝固物（它与堵塞问题有关）的问题，而且通过在浓缩工序之前或浓缩期间向白水胶乳中加入表面活性剂使胶乳稳定化。这个方法虽然获得了部分成功，但是对全部白水胶乳来说却不一定有用，而且也没有提到残余胶乳性质上的变化。

本发明目的在于提供一种方法，通过这种方法可以将从白水中回收的聚合物胶乳再循环到高价值的产品之中，而不是作为低价值的废物或副产物对待。本发明的另一目的在于提供一种回收这种高价值产品的设备；又一目的是提供如此回收得到的高价值的聚合的产物。本发明的其它目的由说明书和后面的权利要求来看是显而易见的。

我们发现了一种用于从白水乳液中回收聚合物胶乳产物的工艺方法，其中包括下列步骤：

(a) 使白水乳液与具有活性膜侧和多孔载体侧的超滤膜接触，以便在此多孔载体侧压力更高的压力下使所说的乳液以层流形式通过活性膜侧，从所说乳液中除去水，

(b) 把所说的乳液循环，使之以层流形式重复通过所说的活性膜侧，直到所说的乳液被浓缩到其中固体含量等于或大于20重量%为止，并且

(c) 将经浓缩的乳液返送到所说的聚合物胶乳产品之中，其中使所说的白水乳液受到足以使其脱稳定化的剪切力，而且所说的白水乳液是通过用水液稀释所说的聚合物胶乳产物形成的一种副产物。用此法制成的浓缩液具有良好的质量，并且可以与产物流混合而不影响所说产品的性质。

我们还发现了由用水液稀释聚合物胶乳产物时形成的作为一种副产物的白水乳液中回收所说的聚合物胶乳产物的设备，如图1和2中所示，所说的设备包括：

(a) 设置一个或多个超滤筒，超滤筒中有一或多个具有活性膜侧的超滤膜，超滤筒还有白水入口和出口，在所说入口和出口之间流动的液流以层流方式流动，并与所说膜的活性膜侧接触，而且超滤

筒还有渗透物出口，所说的膜把在白水出口和入口之间流动的液流与渗透物出口隔开；

(b) 液体流动用的白水入口管：此管有出料端和进料端，出料端连到所说超滤筒的白水入口上；

(c) 液体泵送装置；所说的泵送装置有入口和出口，泵送装置的出口连到白水入口管的进料端上，而且泵送装置的入口连接到白水源上；

(d) 用于连接从所说超滤筒的白水出口到白水源、所说泵送装置的入口，或它们间连通的白水流动的回流管，液流路径是：从所说泵送装置的入口出发，经过泵送装置和白水入口管后，从超滤筒的白水入口到出口，经过超滤筒，然后再流经回流管返回白水源，泵送装置入口，或者将它们连通，形成循环回路。

(e) 在循环回路中泵送装置入口和超滤筒白水入口之间设置的第一压力控制装置，用来控制超滤筒的白水入口和出口间的压力差，以便使整个设备中白水乳液受到的总剪切力保持在低于使白水乳液脱稳定化所需的数值之下。

我们还进一步发现了从白水乳液中回收的一种聚合物胶乳，所说的白水乳液是在制备聚合物胶乳产物，用水液稀释产物时，以副产物形式产生的；所说的聚合物胶乳是按下法回收，使白水乳液与具有活性膜侧和多孔载体侧的超滤膜接触，因此，以层流状态流动的乳液，在比多孔载体侧更高的压力下通过活性膜侧，除去白水乳液中的水，而不向所说的聚合物中加入附加的表面活性剂，所说的聚合物胶乳具有与产生它的所说的聚合物胶乳产物基本相同的物理性能。

图1说明适于实施本发明工艺方法的设备的一种简单的具体方案，

其中包括：具有白水入口（6）、白水出口（7）和渗透物出口（8）的超滤筒（1），白水入口管（2），泵送装置（3）和白水源（4）。图中示出了两个超滤筒，但是设想中的本发明包括其它一些具体方案：其中仅用一个或多个超滤筒的方案，多个超滤筒并联（如图所示）、串联或并联超滤筒的串联构型的方案。

图2表示本发明设备一种优选的构型，其中在所说的白水入口管路中设置有预过滤器（9），优选一袋式过滤器或相当的过滤器，以便除去可能堵塞超滤膜筒的大颗粒物质；设循环管（5），使白水自超滤筒的白水出口至泵送装置入口循环，而且设有一个较小的辅助性白水源（10）。图中还示出了控制阀（11—22），可以使设备按下述方式操作。图中还示出了一条排出管（11），允许放出一些截留物（以便降低系统中的压力）返回到白水源贮罐之中。

我们建立了这样一种工艺方法，利用这种方法，通过超滤作用可以使初始含从大约1%或更少至大约20%聚合物固体（一批聚合物胶乳中的或多批单一一种聚合物胶乳中的）的白水胶乳得到分离和处理，以便将所说的聚合物浓缩到固体含量达到大约20~50%或者回收能使用的产物。本发明的一个十分重要的问题是小心控制所说超滤系统的剪切力，尤其是所说的白水乳液变浓和变得相当粘稠时更是如此。

打算借助本发明方法处理的白水，优选清洗制造单批单一聚合物胶乳或多批单一聚合物胶乳所用的设备时形成的。白水量最好尽量少（目的在于使所说的聚合物胶乳稀释度最小），方法是控制使用的漂洗水量，因为这有助于减小用本发明方法必须除去的水量，进而有助于减少所说的超滤过程所需要的总时间，以及在所说过程中施于白水之上的总剪切力。因此，所说白水的固体含量优选等于或大于大约5

重量%，更优选等于或大于约8重量%，最好等于或大于约10重量%。

所说聚合物胶乳的稀释度，也可以用所说的聚合物胶乳的固体含量百分数表示。所说聚合物胶乳的稀释度，优选应产出其固体含量约占所说聚合物胶乳固体含量的15重量%或更高的白水乳液，更优选应产出其固体含量约占所说聚合物胶乳固体含量20重量%或更高的白水乳液。

本发明方法中所用剪切力的临界值，是使白水乳液产生脱稳定化的数值。浓缩白水时，它受到来自泵和来自与膜壁接触而出现的剪切力。为了减小泵产生的剪切力，优选利用控制泵的速度来控制泵压力。控制泵速度的一种具体优选装置是频率变换器。也可以利用安装在所说泵之后管路中的排泄阀控制压力。控制泵压力的其它方法也可以采用，对于本领域中普通技术人员来说这些方法是易于想到的。

我们认为，为了避免乳液脱稳定化造成的有害影响，应当通过保持穿过超滤膜的流动（优选在层流区）使剪切力减到最小，换句话说通过膜的液流应当是层流流动。表达所希望的这种层流流动的条件的方式是：通过膜的白水流动的雷诺准数约为3000或更少，优选约2100或更少。虽然所属领域中普通技术人员一般都知道，当雷诺准数约等于或小于2100时，液流处于层流区，但是当雷诺准数直到大约3000时，层流和湍流之间的转化并不明显，而且能量向白水乳液中的输入仍然低，在本发明中这仍然被视作处于层流区。在层流区保持白水的交叉流动，将使向白水总能量输入减小，并且以比已有技术方法更为温和的方式处理白水，因而使白水乳液保持稳定。

在本发明的这种优选方案中，使用空心纤维膜，对更温和的处理白水有进一步帮助。这种优选的空心纤维膜，其腔直径约等于或小于 3 mm，这就使表面积与液体体积之比相当高，因而在单次通过膜时，可以从乳液中除去更多的水，减少为达到给定的固体含量所需要的循环次数，因而进一步降低向白水乳液中输入的总能量。

用本发明方法回收的可用产品，可以掺回到原来曾是一种废物的副产物 的所说聚合物胶乳产品之中，掺入量约 5 % 或更高。优选约 10 % 或更高，更优选约 20 % 或更高。在一些情况下，用本发明方法得到的物质，具有与原聚合物胶乳许多相同的有益性质；这样的物质必然意味着是从白水中回收的原产物。可以直接销售回收的产物或以高比例将其掺回到原聚合物胶乳中，反映出在制造所说聚合物胶乳的工艺方法产率上具有显著的经济益处，减少了必须作为废物处理的固体物质或浓胶乳的数量，并且降低了水处理设备上有机物质的负荷。

本发明的超滤系统详细说明如下。

超滤膜

交叉流动过滤

有效的超滤作用部分地依赖于相对于所说活性膜表面平行方向上存在的高交叉流动速度。聚合物或其它固体在所说膜壁上的集聚，使通过膜的水通量降低。因为透过膜的失水作用，在靠近膜壁处形成浓度梯度，这个效应叫做浓差极化。因主流体中溶质浓度增高，在膜壁处溶质浓度达到极大值，形成凝胶层。所说凝胶层的厚度随着溶质主体浓度的增加而继续增加。与死端式 (dead - ended) 过滤不同，横向流有利于扫过膜表面，清除溶质，而且使所说凝胶层的影响减至最小。

在超滤筒长度方向上压力降不变的条件下，随着白水的超滤，聚合物固体逐渐被浓集，使粘度增高。粘度的增高使交叉流动速度减小，因此使膜壁处溶质层逐渐加厚，阻力增大。所以，渗透物的通量与聚合物固体浓度有关。

膜

适于超滤过程使用的半透膜，可以用各种材料制造。虽然无机膜，例如陶瓷膜以及复合材料（将陶瓷膜载于有机材料上或者将有机膜载于无机结构上），都处于设想中的本发明范围之内，但是优选的膜是用合成的聚合材料或天然的聚合材料制成的。这些优选膜包括：其中的多孔载体与所说的膜层成一整体的膜，以及将所说的膜层浇铸在或涂在多孔载体上的膜。特别适于本法中作为半透膜用的，是这样一些合成的聚合物，它们可以被浇铸、纺成或挤压成的半透膜，而且是耐温和耐溶剂的。

其它适用的膜材料取决于方法，包括（但不限于）聚酰胺，如尼龙和芳族聚酰胺、聚苯氧，烯烃树脂如聚丙烯、聚乙烯等；砜如聚砜、聚醚砜等；纤维素如乙酸纤维素、硝酸纤维素、混合的乙酸—硝酸纤维素等；磺化的聚合物，如磺化聚砜、磺化聚醚砜等。所选出的半透膜材料，应优选适于常规膜制备工艺的，也就是说，这种材料应当能由熔化物或在适当溶剂中，作为薄层浇铸在适宜的载体材料上，或者挤压成或纺成管、空心纤维或其它适用的结构，或者被其它方式制成膜。利用两种或多种单体共聚法制成的共聚物，也属于这种适用的聚合材料之列，例如通过丙烯腈、甲基丙烯腈和其它烯类不饱和二烯，如异戊二烯和丁二烯，以及各种丙烯酸酯，如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和其它丙烯酸树脂，例如丙烯酸和甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、

异丙酯和己酯等单体的共聚制成的共聚物。

本发明中的优选膜是各向异性膜，更优选各向异性的空心纤维膜，最优选用聚砒制成的各向异性空心纤维膜。各向异性膜具有相当厚的载体结构，载体有大的通孔若干，本文中称之为“多孔载体”，载体上有一薄“肤层或叫作活性膜层，膜层的一侧有若干选择性孔。在空心纤维膜中，所说的多孔载体由纤维自身构成，而所说的活性膜层形成限定所说纤维的空芯或腔的内表面。这种内表面在本文中 还叫作膜的“管侧”，与所说的多孔载体侧或外侧相对。所说的多孔载体结构厚度通常为约 $125 \sim 550 \mu m$ ，而活性膜层约厚 $0.1 \mu m$ 。实施例中的优选纤维，内径为 $1.52 \sim 1.90 mm$ ($60 \sim 75$ 密耳)。

虽然本发明的工艺方法在下面 是依据空心纤维膜介绍和说明的，但是本领域中普通技术人员易于想到本法也同样适于其它构型的超滤膜，例如(但是不限于)单片平面膜、双片平面膜(活性膜面相对，工艺物流通过此二膜面之间)、螺旋缠绕膜筒和大直径膜管等。基于下面就空心纤维膜的说明，本领域中普通技术人员同样会想到可以使用这样的其它膜结构实施本发明方法的方式。

可以把所说的空心纤维，通常是将 $400 \sim 1200$ 根空心纤维捆在一起，插入通常由塑料制成的一个筒中。在超滤过程中，使工艺物流(在本发明中是所说的白水)通过所说纤维的空腔，而被超滤出的渗透物透过所说的活性膜层经所说纤维的多孔载体结构的出口，收集在超滤筒的筒体中，然后作为基本上无聚合物的液体从筒体排出。

一般来说，聚砒膜可以在下列条件下操作，这些条件包括 pH 为 $1 \sim 14$ 范围，温度为 $0 \sim$ 大约 $70^\circ C$ ，以及跨膜的最大压力降为大

约 275 KPa。所说的膜能够经受的最高温度约 70℃，最高操作压力约 275 KPa。所说的膜不得低于 0℃，因为进入聚砜基体中的湿气在 0℃ 以下会冻结，因而有可能损坏所说的膜。通常不与有机溶剂一起使用聚砜膜，因为所说的膜表面可能被某些溶剂破坏，或者所说的载体结构实际上被某些溶剂溶解。在下面的实施例中使用过两种不同类型的超滤筒：PM500-75 和 PM50-60。

PM500-75 更优选。此二种超滤筒可由 Romicon 有限公司 (Woburn, MA 01801) 买到，其特性如下：

PM500-75: 500,000 道尔顿分子量段

内径: 1.90 mm (75 密耳) 有效膜

表面积: 4.83 m²

孔径: 0.01~0.03 μm

PM 50-60: 50,000 道尔顿分子量段

内径: 1.52 mm (60 密耳)

有效膜表面积: 6.13 m²

孔径: 0.003~0.008 μm

两种超滤筒直径均为 12.7 cm，长度 1.092 米。所说的

PM500-75 滤筒中含大约 790 根聚砜纤维，而 PM50-

60 筒中含大约 1250 根聚砜纤维。PM500-75 滤筒的流动特性，稍优于 PM50~60 筒。

超滤系统

系统的各部件

一种超滤系统由四个主要部件组成：待处理的液源、超滤膜，驱动液体自液源向超滤膜运动并在膜两侧产生压差的装置。这种装置通

通常是泵或其它泵送装置。可以加到这种最简单系统中的辅助部件包括预滤器，预滤器从液体中除去堵塞系统的狭窄部分（如被使用的空心纤维膜腔）的大颗粒物质。这些部件的最简单而实用的排列示于图1。这种流程叫作典型的间歇式。

本发明设备的一种更详细方案如图2所示，其中表明了采用的附加系统部件：上述的预滤器（9）、使白水从超滤筒（7）的白水出口返到泵（3）入口的循环的循环管（5）、可以在白水胶乳的体积显著减少时代替主原料罐作白水源的辅助罐（10）以及可以用于控制本发明工艺过程中设备操作的各种控制阀（12—24）。

所说的泵必须能使工艺液流在相当高流速下流动，以便在所说超滤筒的入口处保持所需的压力，在本实施方案中为200—275 KPa。一种适用的泵是一种水平安装的带双机械式水浸密封的离心泵或者是双隔膜泵，例如可以从威尔登泵和工程公司（美国加州柯尔顿市）买到的 Wilden M-15 型泵，这种泵是低剪切泵，特别适于在本发明工艺中使用；如果小心保持本法所需的低剪切条件，则也可以使用其它的泵。在优选的实施方案中，这种泵应当能以大约415升/分筒和大约200 KPa 的入口压力泵送清洗液，以确保对膜的适当清洗作用。

一些白水乳液在较高温度下对脱稳定化更敏感。通过超滤系统泵送乳液时，能量加到乳液中，导致温度升高。所以在所说的循环回路中设置冷却装置可能有益。一种适用的冷却装置是热交换器，优选在乳液和流动的冷液体间作热交换的热交换器。

在将聚合物胶乳浓缩到固体含量高于20 wt % 的白水超滤系统中，加在被浓缩胶乳上的压力优选控制在所说胶乳的剪切力最小和有

利于防止其脱稳定化的数值上。当固体含量增加因而使胶乳粘度增加时，压力和剪切力增加。控制所加压力的一个方法是控制泵的转速，另一种方法是利用从系统被加压部分排出白水返回到白水源的方法消去过量压力。

所说的过滤器(9)，是置于白水源和超滤筒的白水入口之间的白水通路中的一个袋式过滤器或与之类似的过滤器，这是一种超滤系统的一种优选的部件，它有助于保护空心纤维膜，免于受堵塞或撕裂膜的大颗粒物质侵袭。所说的过滤器通常被置于泵下游的再循环回路中；也可以置于泵上游的供料管路中，此时可能需要增加一台附加泵，泵送白水从加料罐通过过滤器。后一种方案可以使过滤器在比其被设置在循环回路中更低的流速下操作。所说的过滤器应当能截留住足以堵塞空心纤维膜腔或系统的其它狭窄部位的大颗粒物质；在一种优选方案中，过滤器是一种筛，其筛孔能通过不大于大约所说空心纤维膜腔直径一半的颗粒物。最好不用筛孔更小的过滤器，因为这种过滤器使压力降和剪切力增大。

对于本发明的方法和设备来说，重要的问题是降低连接管过滤器，泵和超滤筒的总内容积，即“存积体积”，以及降低加料管的液面。所说的存积体积在待浓缩的白水初始体积中的比例，优选等于或小于约15%，更优选等于或小于约10%，最好等于或小于约5%。

所说的白水源可以是罐或类似的容器，或者是洗涤生产特定聚合物胶乳用设备时产生的并且为回收聚合物而贮存的其它白水源。使用罐或类似的容器作水源时，容器的底部最好呈锥形以便于保持胶乳具有合理的深度，从而使空气不致于被泵吸入系统之中去。当胶乳的体积降低到大白水源容器能实际处理的水平之下时，作为一种选择方案

可以使用较小的容器(10)。

维护清洗

周期性清洗膜表面可以增加渗透物的通量速率。适于这种清洗操作的有下述三种方法。清洗的频率取决于通量速率降到某个所需值之下的频率,此频率值通常是每小时一次。应当这样选择所需通量速率,以便使膜的堵塞是可逆性的;如果超滤过程进行到达到所需的最小通量速率之后一段较长时间,则这种堵塞作用变得越来越难以消除;假如达到所需的最低通量速率后又进行了很长时间的超滤,则堵塞作用变成基本上永久性的;换句话说,即使采取极端清洗措施后,此时的膜也不能恢复到与其初始通量速率相近的合理值。清除堵塞作用时难度的提高,导致清洗增加所需的时间,因而增加膜工作之外占用的时间。所需的最低通量速率的一个优选值,大约为白水初始通量速率的10~15%。

回流/循环

回流/循环是指渗透物循环和工艺液流反向同时发生。在关闭超滤筒的透过物流期间,让膜纤维外侧的压力升高达到近似等于纤维腔从入口至出口间的平均压力值。在这种情况下至少在膜的部分长度上,在膜两侧产生了反应,即至少在部分膜的两侧建立起反压差。当这种条件建立起来时,所说的透过物于所说纤维的出口(较低压力)部分从膜纤维的多孔载体侧流到所说的管侧(在所说纤维的出口部分存在反压差),于所说纤维的入口(高压)部分(压差处于通常方向,即与处理白水时的压差方向相同)从所说的管侧流到多孔载体侧。

透过物的回流,即从膜的多孔载体侧流向膜的管侧,将清洗纤维的内表面。这种回流发生在预定的时间内,与此同时自动阀也使工艺

液体(白水)流过纤维的方向反过来。经过回流/循环工序后,使流动方向与开始时的相反,因而使超滤筒的两端均被透过物循环清洗。

真空冲洗清洗

真空冲洗清洗与透过物从空心纤维的多孔载体流到管侧的回流/循环相似。这种清洗可以用于高压排放系统。用泵操作时,自动阀改变流动方式使循环回路中产生负压,迫使透过物在大气压下反向通过多孔载体侧流到管侧,从而清洗膜表面。应当注意的是,在这种清洗过程中停止通过膜表面的回流。这种方法又叫作“吸入返洗”,详见US-4,986,918中所述。

返洗

返洗与真空冲洗清洗类似,不同的是通常利用一台小型泵迫使透过物液反向通过空心纤维的多孔载体侧进入管侧。在这种情况下,可以使工艺流体通过超滤筒继续循环。

化学清洗

应当经常清洗所说的超滤单元以维持合理的通量速率。间歇式操作时,通常每批之后都作清洗,而在连续式系统中,必须在通量速率和设备运行时间之间作合理的兼顾。几批料之后的清洗有助于防止不同产品之间的交叉污染。

可以用于清洗本发明的聚合物膜的清洗液是在无离子水中的1% (wt.)氢氧化钠溶液和200 PPM (按重量计)的次氯酸钠溶液。一些表面活性剂既可以单独使用,又可以与上述清洗液混合使用。一种优选的清洗液,市售商标是 Micro[®],由美国新泽西州伯灵顿市的国际产品公司制造,据制造商说其中含下列主要组分:甘氨酸乙二胺四乙酸四钠盐,二甲基苯磺酸铵盐,十二烷基苯磺酸与

2,2',2''—一次氨基三乙醇生成的化合物,以及聚 α -壬基苯基- ω -羟基环氧乙烷。清洗温度通常提高到40—60℃,以增加溶液的清洗速率,清洗时间通常为30—60分钟左右。使用无离子水的目的是防止在长期操作的条件下被金属离子堵塞超滤膜。

下列实施例仅仅用于详细说明本发明,而并不应当视为由权利要求所描述的发明的限制。除非另外说明,否则全部百分数和比例均按重量计,全部试剂均具有良好的质量。

实施例 1—19

这些实施例用于说明本发明的工艺方法及其在生产各种聚合物胶乳时产生的白水处理上的应用情况。由其产生白水试样的各种聚合物胶乳示于下表1中,其中使用以下略语说明单体成分:

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

MAA: 甲基丙烯酸

EA: 丙烯酸乙酯

BA: 丙烯酸丁酯

Bd: 丁二烯

BMA: 甲基丙烯酸丁酯

Sty: 苯乙烯

表1中的产品名称,是指 Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA 19105)的产品,用角注1注出的是 Rhoplex[®]品,而有角注2的是 Polyco[®]品。Rhoplex 和 Polyco 均是 Rohm and Haas 公司的注册商标。

表 1

用于回收聚合物的白水的聚合物胶乳源

实 施 例 号	产 品	主要的聚合物成分	用 途
1	E-1381 ¹	MMA/BA	建筑涂料用粘合剂
2	AC-235 ¹	MMA/BA	建筑涂料用粘合剂
3	AC-261 ¹	MMA/BA	建筑涂料用载色剂
4	E-1698 ¹	MMA/EA	建筑涂料用载色剂
5	AC-417 ¹	MMA/EA	建筑涂料用载色剂
6	E-2091 ¹	MMA/BA	建筑涂料用粘合剂
7	E-2003 ¹	MMA/BA	建筑涂料用粘合剂
8	E-2437 ¹	BA	粘合剂的赋形剂
9	N-1031 ¹	BA	粘合剂的赋形剂
10	B15J ¹	MMA/EA	无纺布用粘合剂, 纸涂料
11	TR-407 ¹	MMA/EA	无纺布用粘合剂
12	NW-1402 ¹	EA	无纺布用粘合剂
13	HA-16 ¹	MMA/EA	无纺布用粘合剂
14	2150 ²	醋酸乙烯酯	
15	WL-91 ¹	苯乙烯改性丙烯酸	工业涂料粘合剂
16	E-1421 ¹	MMA/BA/Sty	地板蜡赋形剂
17	ASE-75 ¹	MMA/EA/MAA	增稠剂
18	TR-934 ¹	EA/BA	无纺布粘合剂
19	EC-1791 ¹	MMA/BA	屋顶封泥(wastics) 粘合剂

这些聚合物胶乳代表着各种各样的胶乳产品，其中掺有各种表面活性剂，包括阴离子型、非离子型和阳离子型表面活性剂。正如下面将要说明的那样，可以从清洗制备这些胶乳中每种胶乳所用的设备时形成的白水中回收聚合物，而且所回收的聚合物具有与原聚合物胶乳产物十分相近的各种性质，因而可以将所回收的聚合物掺到所说的聚合物胶乳产物之中而不会影响所说产物在欲期的用途中的性能特点。

白水源

用一台 Wilden 隔膜泵（从 Wilden 泵和工程公司产，美国加州柯尔顿市）从工厂废水罐泵送一种废水罐洗涤水（白水），使之通过一个 $800 - \mu m$ 滤网被送到一台 1325 升输送罐中，然后贮存到送去超滤为止。

白水的预过滤

用一台隔膜泵从所说的输送罐送到加料罐的过程中，使由废水罐冲洗出的白水经过一种 $800 \mu m$ 袋式过滤器或约翰逊袋滤器预滤，以便滤除在所说输送罐中贮存时在液面上可能形成的聚合物波状物或凝胶。

中型试验装置

中型试验装置由一台 4550 升加料罐、一台 380 升辅助加料罐和一台在滑动底板上安装的双筒超滤单元组成。所说超滤单元的主要部件如下：

水平安装的一台带双机械式水浸密封的离心泵，在 1750 RPM 下功率为 7460 焦耳/秒（10 马力），能在 270 KPa 压头下输送 530 升液体/分；

所说泵的速度控制器；

置于所说循环回路中泵后的袋式过滤器,

二支 1.09 米长、12.7 厘米直径的膜筒:

循环回路,选择性包括:

a. 高压排放管;

b. 低压排放管;

自动回流/循环清洗装置;

自动真空冲洗清洗装置。

所说超滤单元的简图示于图 2。

在每轮操作的末尾,使用所说的辅助加料罐,以便当 4550 升主加料罐中料体积少于 380 升后不致于出现湍流和飞溅现象。

袋式过滤器

将袋式过滤器置于循环回路中泵和膜筒之间。使用稀的白水时,过滤速度可以保持 760 升/分。使用 $200\mu\text{m}$ 和 $400\mu\text{m}$ 的袋式过滤器时,堵塞严重,使超滤筒入口压力降到 140KPa 以下;但是用 $800\mu\text{m}$ 的袋式过滤器时,没有这种堵塞现象。

试验了 PM50-60 和 PM500-75 两种膜。优选 PM500-75 型膜超滤白水,与 PM50-60 型膜相比,这种膜在较高的白水粘度下有较高的交叉流流速。

开 车

开车时,在设备中充入水,排出空气,然后提高泵速度直到达到所需的滤筒入口压力时为止。

打开滤筒上部集流管和袋式过滤器的排气口,同时使泵运转,将其中滞留的空气排出。为了保护超滤膜,在此排气阶段,一直关闭超滤筒的多孔载体侧的透过物出口。当达到所需的超滤筒入口压力和出

口压力时，再重新打开透过物出口。

在正常的操作下，透过物流入真空冲洗罐，然后经过清洗罐后放掉。

操作参数

超滤筒的入口和出口压力，分别保持在210和35 KPa。当固体含量高时，例如高于30 wt%时，粘度迅速增加，从而使超滤筒的入口压力和通过超滤筒的压力降增大。泵速应加以控制，以便使入口压力保持在200~240 KPa。借助于循环回路和低排放管上的阀门控制出口压力。

被超滤浓缩到具有高固体含量的绝大部分产品，要求将泵速控制器定位在最大速度的大约85~100%处，但是也有一些高粘度产品要求定位于80%最大速度处，才能使入口压力保持在210 KPa。大部分超滤操作始于15~25℃，终于30~45℃，需时2~5小时完成操作。

当超滤筒的操作压力被调好后，或者将系统置于手动控制之下（没有任何保养清洗）；或者将系统置于自动，打开回流/循环和（或）真空冲洗清洗开关。

停 车

达到所需的固体含量时或者存留的原料体积降到130升时，关闭系统的泵，排出超滤单元内料液，用于混合并且取样，进行实验分析。开动自动回流阀，用处于半程位置上的阀将系统切断，以便于全部排干。

水冲洗

当系统中浓缩的白水全部排出后，将系统调至清洗位置用水冲洗

或者用处理期间收集在清洗罐中的透过物冲洗。在清洗操作时，系统由系统内设置的清洗罐供料，因而将所说的白水加料罐与所说的超滤装置隔开。超滤装置冲洗总时间达5~10分钟后，像浓缩的白水那样排出。

清 洗

在30—60℃下，使用由无离子水制备的1%氢氧化钠溶液（其中可以选择性地含有少量上述的 Micro[®]清洗液）清洗超滤装置。清洗时，超滤筒入口和出口压力与正常处理时相同，即分别为210和35 KPa。将透过物阀门关闭，使滤筒处于透过物循环位置，超滤器可以设定在手动或自动模式下。在自动模式下，流动方向每15分钟改变一次。

清洗溶液排出后，为了清洗残留在膜和管道中的残碱，用自来水冲洗超滤装置，而且自来水通过系统循环时的操作压力与正常处理时的相同，只是超滤筒处于循环位置。

采用上述的操作步骤和设备处理了实施例1—19生产聚合物胶乳时形成的19批不同的白水，以便回收聚合物。

超滤筒流动数据

在高固体含量下，通过超滤筒的流动很慢，以致于可以通过将所说的超滤装置假定为典型间歇式设备和测量回流速度的方法粗略地测量瞬时通量。用PM500—75密耳膜在滤筒入口和出口压力分别为275 KPa和55 KPa条件下得到的试验结果列于表2之中。

表 2

典型白水胶乳的通量和超滤筒流速

	布洛克菲 尔德粘度	超滤筒 流 速	固含量 (wt. %)	近似通量 (升/米 ² /天)
	(厘泊)	(升/分)		
实施例 18	92	68	45.7	120
实施例 19	100	102	52.7	120—160
实施例 14	103	151	46.2	120—160

从表2可以看出，即使在相当高固体含量下（可以预计到此时的浓差极化会导致低通量速率），所观察到的速率值都高到实际可用的水平。

下表3同样说明：表1中所述的各种白水乳液都可以按照本发明方法在实用的流速下加以超滤。表3中，平均通量值是由固体含量为4—30%的白水，分别通过5个PM500—75膜超滤筒（上述的）中一个时的通量值平均之后得出的。

表 3

4-30% 固体含量白水的单个平均通量值

实施例	滤筒号	平均通量
建筑涂料		升/米 ² /天

1	1	1 4 2 6
	2	1 2 6 3
2	3	9 3 7
	4	9 3 7
3	4	9 3 7
	5	1 6 7 0
4	3	1 5 0 7
	4	8 5 5
	4	7 7 4
5	3	1 1 8 1
6	4	1 1 4 0
	4	7 3 3
	5	1 2 2 2
	1	1 0 1 8
7	2	8 9 6
	4	9 7 8
	5	1 5 4 8

平均通量 = 1 1 0 0 ± 5 7 0 升/米² /天

粘合剂

8	4	2 4 8 5
9	1	2 4 0 4
	2	2 4 0 4

平均通量 = 2 4 4 5 ± 8 0 升/米² /天

表 3 (续)

4—30% 固体含量白水的单个平均通量值

<u>实施例</u>	<u>滤筒号</u>	<u>平均通量</u> <u>升/米² /天</u>
纺织 粘合剂		
	5	1 4 6 7
1 1	1	1 5 4 8
	2	1 5 4 8
1 2	1	1 2 2 2
	2	1 2 2 2
1 3	3	6 5 2
	4	8 9 6
1 4	1	1 3 4 5
	2	1 2 6 3

平均通量 = 1 18 2 ± 6 5 0 升/米² /天
其 它

1 9	1	1 6 7 0
	2	1 5 0 8
1 5	4	5 7 0
1 6	4	6 9 3
	5	7 7 4
1 7	1	1 2 6 3
	2	1 2 6 3

注：误差为±两个标准偏差

应用试验

应用试验进行的方法是：将本发明方法回收的聚合物，掺入曾由其产生过所说白水的聚合物胶乳试样之中，采用测定所说聚合物胶乳就其欲期用途上适用性所用的同样方法试验此混合物。因此将按本发明的超滤法从实施例3和4中得到的白水乳液所回收的物质，在1 wt%和5 wt%比例下掺到实施例3和4的原产物中，检验所形成的聚合物胶乳的油漆性能；试验后发现，对油漆性能无不利影响。

在相似的掺入比例下，按类似方式和纸性能试验标准检验了实施例10的回收物质的光泽、亮度、不明度和表面粘纸强度，未发现不利影响。

在相似的掺入比例下，同样检验了实施例11的回收物质的耐洗涤性；试验方法是：将所说的聚合物胶乳喷涂在聚酯织物上，在家庭洗衣条件下，将其水洗涤五次；未发现对耐洗性有不利影响。

在相似的掺入比例下（1%—5%掺入值）同样就实施例12的回收物质检验了模拟“湿擦”无纺织物时的拉伸强度和伸长度。利用实施例12的回收物质进行了另一次拉伸强度试验，此试验涉及：将所说的织物浸入消费者用于湿擦的洗涤液之模拟液中，比较在49℃下浸泡1小时和10天后的结果，未看到对这些性能中任何性能有不利的影响。

此外，在类似的掺入比例下检验了实施例16的回收物质的地板抛光性质，未发现有害影响。

另外，又在相似的掺入比例下，检验了实施例1、3、4、6和7的回收物质作为乳液的下列性质：冷冻—解冻稳定性（经五次冷冻—解冻循环之后）；

热老化 (加热到 60 °C 并在此温度下保温 10 天后) ; 和
机械稳定性 (在一台 Waring Blendor[®] 搅拌机中高速搅
拌 5 分钟后) 。

将这些物质分别掺入一些标准的漆组合物中, 检验上述的冷冻—解冻
稳定性、热老化以及光泽、粘着力和颜色外观。除了实施例 1 和 6 的
物质在颜色外观试验中未得出数据之外, 这些物质作为回收的乳液或
由这种回收的乳液配制成的油漆, 在这些性质上均未受到不利的影响。

乳液的稳定性

将最后浓缩到的超滤过的乳液样品转入玻璃瓶之中, 使之重力沉
降两周。为了比较本发明方法的超滤产物与所说白水的乳液稳定性,
用无离子水把原聚合物胶乳产物稀释到固体含量等于 5 %, 制成白水
试样。也将其重力沉降两周后。下列的表 4 中汇集了本试验的结果,
即经过所指出的时间之后, 在乳液上方形成的几厘米的清液层厚度。
经观察发现, 本发明方法的超滤产物, 至少与制备时用作原料的白水
一样稳定, 而且常常比之更稳定。

表 4

经超滤的乳液的沉降

实施例 号	<u>经超滤的乳液</u>		<u>5 % 的白水乳液</u>	
	<u>一周</u>	<u>两周</u>	<u>一周</u>	<u>两周</u>
1	0	0.2	1.3	2.5
2	0	0		
3	0	0	0	0
4	0	0	1.0	1.3
5	0	0.2		
6	0	0		
7	1.3 ¹	1.3	1.3 ¹	1.9
8	0	0.2		
9	0	0		
10	0	0	0	0
11	0	0		
12	0	0	0	0.3
13	0	0		
14	0	0	0	0

注：角注“1”：指一天之后

上述结果说明，用本发明方法回收的聚合物胶乳能够以显著比例被掺入未稀释过的聚合物胶乳中，而不会对所说的未稀释过胶乳的一些重要性能有不利影响。这种能力意味着处于白水乳液中的聚合物，以前均仅仅作为待处理的废物或者低档副产物，而现在可以返回到产品物流中，显著提高了工艺方法的产率和明显地减小了废物处理上的环境问题。

虽然本发明是就其一些优选的实施方案（是发明人现在知道的最佳方式）加以描述，但是对于本领域中普通技术人员来说显而易见的一些各种变化和改进，可以在不背离由权利要求所定义的发明范围的条件 下导出。

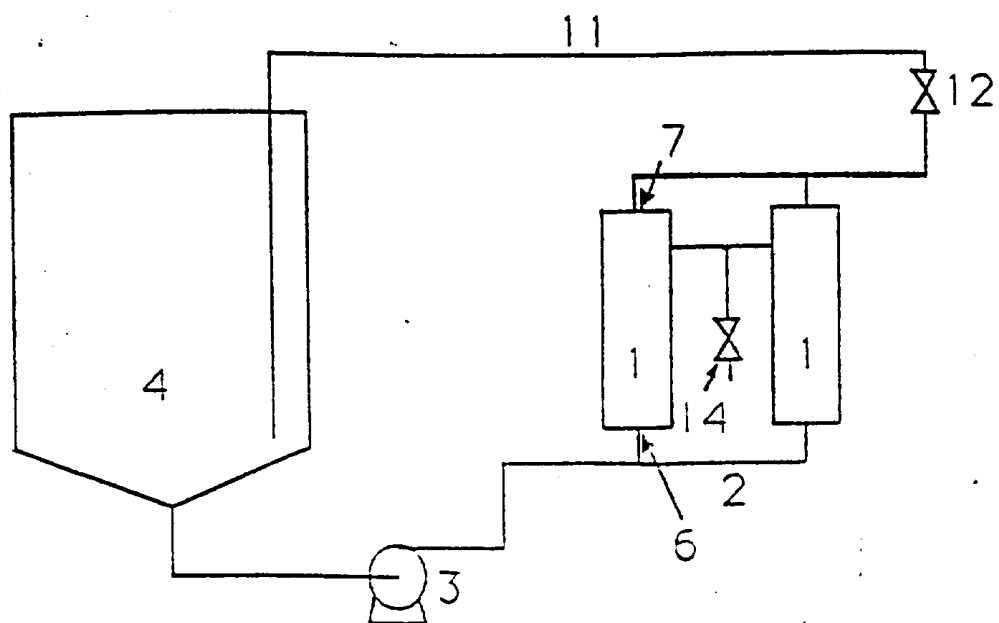


图 1

