

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910096512.1

[51] Int. Cl.

C07C 63/26 (2006.01)

C07C 51/42 (2006.01)

C07C 51/47 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月12日

[11] 公开号 CN 101503353A

[22] 申请日 2009.3.5

[21] 申请号 200910096512.1

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路38号

[72] 发明人 陈欢林 张亚涛 张林 程丽华
郦青

[74] 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司
代理人 胡红娟

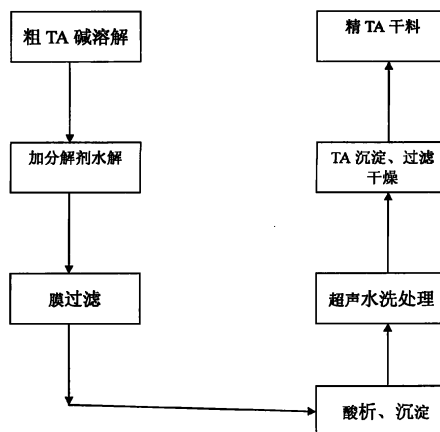
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

[54] 发明名称

碱减量废水回收粗对苯二甲酸的纯化工艺

[57] 摘要

本发明公开了一种碱减量废水回收粗对苯二甲酸的纯化工艺，从碱减量废水中回收粗对苯二甲酸，在烧碱过量的条件下溶解于水，保持 pH 值 12 至 14，加入阴离子表面活性剂或溶胀剂，加热，再加入氧化剂，持续搅拌水解，之后冷却，过滤除去固态杂质，再进行膜过滤，收集膜过滤后的清液；在清液中缓慢加入稀酸溶液酸析，沉淀完全；超声清洗沉淀后压滤，得到滤饼；真空干燥滤饼，得到纯的干料；若对膜过滤得到的清液进行反复的蒸发浓缩、得到的晶体溶解后再多次膜过滤，可使产品的纯度进一步提高。采用本发明方法得到的纯对苯二甲酸，其中杂质的重量含量可小于 1.5%，可循环使用于聚酯合成，也可以用于增塑剂的合成利用。



1、一种碱减量废水回收粗对苯二甲酸的纯化工艺，包括以下步骤：

(1) 从碱减量废水中回收粗对苯二甲酸，将粗对苯二甲酸在烧碱过量的条件下溶解于水得到粗对苯二甲酸碱溶液，pH 值 12 至 14，加入阴离子表面活性剂或溶胀剂，加热，保持粗对苯二甲酸碱溶液温度在 70-120℃，加入氧化剂，持续搅拌水解，之后冷却，过滤除去固态杂质，再进行膜过滤，收集膜过滤后的清液；

(2) 在膜过滤后的清液中缓慢加入质量百分浓度大于 0 且小于 5% 的稀酸溶液酸析，在 pH 值 5.5-6.5 的条件下中和沉淀至沉淀完全；

(3) 超声清洗沉淀后压滤，得到滤饼；

(4) 真空干燥烘干滤饼，得到纯的干料。

2、如权利要求 1 所述的纯化工艺，其特征在于：步骤 (1) 得到的清液多效蒸发至饱和，冷却结晶，经离心分离后得到对苯二甲酸二钠盐晶体，离心分离得到的母液循环多效蒸发，进一步浓缩；将对苯二甲酸二钠盐晶体溶解于水中，通过膜过滤得到澄清对苯二甲酸二钠盐溶液再进行步骤 (2)。

3、如权利要求 2 所述的纯化工艺，其特征在于：所述的多效蒸发、冷却结晶、离心分离和膜过滤过程反复多次进行。

4、如权利要求 1 所述的纯化工艺，其特征在于：所述的步骤 (2) 在 pH 值为 6 的条件下中和沉淀。

5、如权利要求 1 所述的纯化工艺，其特征在于：所述的稀酸溶液为硫酸溶液、盐酸溶液、磷酸溶液中的一种或多种的混合液。

6、如权利要求 1 所述的纯化工艺，其特征在于：所述的溶胀剂为甲醇、乙醇、异丙醇或苯。

7、如权利要求 1 所述的纯化工艺，其特征在于：所述的氧化剂为双氧水或次氯酸钠。

8、如权利要求 1 所述的纯化工艺，其特征在于：所述的真空干燥的温度

为 70-120℃。

碱减量废水回收粗对苯二甲酸的纯化工艺

技术领域

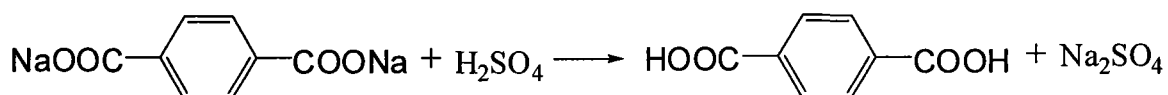
本发明涉及一种碱减量废水中回收的粗对苯二甲酸的纯化工艺，具体涉及一种涤纶纺织物加工的碱减量工艺的碱减量废水经膜法集成处理技术，酸析后获得的粗对苯二甲酸的再纯化技术。

背景技术

印染工业的碱减量废水大多是由涤纶仿真丝的碱减量处理工序产生的，涤纶面料等织物在 100℃左右的强碱水溶液浸泡过程中，借助于溶胀剂、促进剂、表面活性剂等协同作用，涤纶织物上的聚酯(聚对苯二甲酸乙二酯)大分子链上的酯基在热碱水溶液中发生断裂并水解反应，从涤纶织物上脱落下来并溶解在热碱水溶液中，其脱落下来的主要成分为合成涤纶聚酯的单体，如对苯二甲酸和乙二醇，同时还有相应的可溶性聚酯多聚体，可溶性聚酯多聚体的数量或单体的比例与碱减量工艺过程与操作条件有关，通常，从纤维织物表面脱落而溶解于碱减量热水中的量，与涤纶织物的处理要求有关，一般为 5-10%范围，对特殊要求，则可达 20%，因此，废水中的可溶性聚酯多聚体、对苯二甲酸、乙二醇等有机小分子的浓度可高达 7.0%以上，若以废水的化学需氧量 COD 表示，则可高达数万以上。此类废水如混入一般印染排放废水进入普通活性污泥法处理，则会造成处理系统无法正常运行的严重后果。

碱减量废水中对苯二甲酸的回收与纯化成为印染废水处理中的重要课题之一，备受企业的关注。将碱减量排放废水进行单独排放处理，特别是回收其中的涤纶单体-对苯二甲酸，不仅能够大大降低废水中的 COD，而且还可使废水中的对苯二甲酸得到充分的回收和实现重复再利用，所提出的废水中对苯二甲酸回收的膜集成工艺技术对于节能、减排具有重要意义。

目前，尽管回收碱减量废水中对苯二甲酸的方法很多，但极大部分是基于直接酸析法，该法主要是将碱性溶液中呈溶解状态的对苯二甲酸钠，通过在含有对苯二甲酸钠的溶液中加入硫酸，使溶液呈酸性，使得对苯二甲酸在酸性溶液中析出，成为难溶的对苯二甲酸沉淀物。酸析回收对苯二甲酸反应机理：



直接酸析沉淀回收的对苯二甲酸白色粉状物有一定的利用价值，但回收的对苯二甲酸的品质不高，含杂质较多，使纯度降低，对苯二甲酸的含量一般在 75%左右，限制了其作为工业原料可能性，其应用领域与范围受到严重限制。因此，从碱减量废水回收对苯二甲酸不仅要提供一种的有效的对苯二甲酸纯化工艺，而且改进回收过程的操作条件还要经济实用，为此，直接酸析沉淀法有待进一步完善或改进，才能满足废水资源回收再利用于工业的要求。

近 10 年来，随着国家对废水减排的日益重视，国内在处理碱减量废水的同时，开始对废水中对苯二甲酸的回收与纯化方面已有如下一些发明专利公开：

公开号为 CN1680262 的中国发明专利申请公开了一体化碱减量废水回收对苯二甲酸方法及装置，该发明主要采用碱减量废水和硫酸同时分别由罐体顶部入口连续加入，控制其最初生成混合物溶液的 pH 值为 4-7，再将适量的硫酸从罐体中部补充加入，最终使其生成混合物溶液的 pH 值到 2-3 为止，然后将混合物溶液从罐体底部放入离心分离机内，通过离心分离出获得粗对苯二甲酸。该发明的特点是采用多点加酸方法，分步控制生成混合物溶液的 pH 值，是整个酸化反应过程控制在相对过饱和度在临界值以内进行，使酸化反应以异相成核为主方式沉淀，从而获得粒径大于 10 μm 以上的粗对苯二甲酸，

便于采用离心分离方法进行有效的分离。

公开号为 CN 1680261 的中国发明专利公开了一种粗对苯二甲酸的提纯方法，该方法主要是采用前述专利公开的经碱减量废水经酸析后的沉淀物方法获得的粗对苯二甲酸，进一步将其烘干、球磨、筛分，使对苯二甲酸粒径达到 $1\sim 5\mu\text{m}$ ；然后在 $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度下，浸渍于水中，搅拌、澄清，然后撇去上层清水后放入离心机进行离心分离，离心脱水的对苯二甲酸在 $80^{\circ}\text{C}\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘干，获得纯度较高的对苯二甲酸成品。所说的杂质的干基重量含量为 $15\%\sim 18\%$ 。该发明的特色在于，粗对苯二甲酸经热水再次水洗浸渍，使杂质含量低于 $0.5\sim 1.5\%$ ，最大限度提高了对苯二甲酸的纯度，使回收的对苯二甲酸可作为合成涤纶切片的原料，实现废弃资源的回用，具有一定的经济和环境效益。

公开号为 CN101041616 的中国发明专利申请公开了从废料中提纯对苯二甲酸的方法，该方法先将对苯二甲酸或碱减量废料进行水洗，形成悬浮液，再加入碱类化合物，过滤得到滤液，然后在滤液中加入复合整理剂，再过滤得到滤液；在滤液中加入酸类化合物酸化，酸化沉淀的对苯二甲酸再进行水洗，脱水干燥后的对苯二甲酸含量可达到 98% ，然后再在加入复合溶剂，使其在 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 温度下溶解形成饱和溶液，降温结晶析出对苯二甲酸晶体，再加入酒精进行洗涤，过滤干燥后，可得到含量为 99.5% 以上的对苯二甲酸精制品。该发明提出的工艺路线虽然比较长，需要耗费碱性化合物、整理剂、复合溶剂、酸性化合物等，但回收的对苯二甲酸的纯度大大提高。

公开号为 CN101121655 的中国发明专利申请公开了一种粗对苯二甲酸的纯化工艺，主要通过一下 4 个步骤：首先将印染废水中回收的粗对苯二甲酸，按 $3/10$ 固水比投入溶解容器并加入清水，待搅拌均匀后开始升温，并均匀加入浓度为 $18\sim 27\%$ 氨水或碳酸氢铵，使溶液的 pH 值在 8 以上，并升温至 $60\sim 95^{\circ}\text{C}$ 范围，保温 $20\sim 50$ 分钟，使对苯二甲酸完全反应生成对苯二甲酸铵；

其次是趁热过滤对苯二甲酸铵溶液，除去不溶性固体微小颗粒物；然后将滤液冷却至 10℃ 以下，析出对苯二甲酸铵晶体，过滤或离心脱除可溶性杂质，获得白色针状对苯二甲酸铵晶体；最后将对苯二甲酸铵晶体，放入真空干燥分解器，在 120~180℃ 范围内，2~6 小时，脱水并使对苯二甲酸铵分解成对苯二甲酸和氨气，所得对苯二甲酸纯度达 98% 以上。氨气吸收后返回溶解使用。该法明是通过对苯二甲酸盐的结晶过程脱除杂质，提高了对苯二甲酸的纯度。

以上方法所用粗对苯二甲酸原料都来至碱减量废水，经其处理后的对苯二甲酸的纯度均有所不同程度的提高，但相应的也增加了处理成本；尤其需要指出的是，大部分公开的专利均未提及有关分别混在溶液中与对苯二甲酸固体内的溶胀剂、促进剂、表面活性剂、以及低聚体的存在，未见有针对性的去除办法，由此极大影响纯化对苯二甲酸作为初级化工原料的推广应用。

本申请人的发明专利申请 CN101148298 公开了一种碱减量废水膜法集成处理回收的方法，通过该公开的膜法集成工艺处理后，再经酸析得到的对苯二甲酸纯度可达到 90% 以上，具体的碱减量废水膜法集成酸析处理工艺如下所示：

废水 → 料液罐 → 砂滤 → 超滤组件 → 纳滤组件 → 浓缩液 → 酸析脱水 → 对苯二甲酸粗品

碱减量废水从料液罐泵至机械预过滤(砂滤)，以除去直径大于 10 μm 的颗粒。经砂滤的废水压入超滤膜组件，超滤透过液再泵入纳滤膜组件，以进水总量的 80%~90% (体积) 作为纳滤的透过液，纳滤透过液是一种与原有废水的 NaOH 浓度相当的清洁碱液，经添加固碱或液碱后，可作为碱减量工艺用的碱液使用。其中的进水总量 10%~20% 作为纳滤的浓缩液，它含有被纳滤膜截留的聚酯水解物、对苯二甲酸钠、低分子量聚酯等。浓缩液再加入酸，析出对苯二甲酸，经脱水获得纯度较高的对苯二甲酸。

经膜集成酸析法处理工艺得到的对苯二甲酸粗品杂质含量小于 10%，如果

预处理措施得当，酸析工艺控制得好，过滤后的粗对苯二甲酸脱水干燥后，对苯二甲酸含量可达 95%左右，可作为较初级的化工原料应用。但要作为非纤维级的通用化工原料，必须进一步纯化。纯化过程在除去可溶于水的组分外，重要的是使纯化后的对苯二甲酸是具有一定尺寸和形状的晶体。如使晶体粒子大于 $50\ \mu\text{m}$ 。这样的结晶具有良好的后处理性、可洗性、可滤性，大大提高了对苯二甲酸的品质和应用价值。现有技术在对苯二甲酸重结晶方面还没有很好的方法。

因此，在回收处理废水中的对苯二甲酸及其对其进行纯化的一系列步骤中，完善预处理技术、优化酸析工艺、改善对苯二甲酸析出晶粒形态、降低用酸量等对整个过程中均具有重要作用。

发明内容

本发明提供了一种基于碱减量废水膜法集成处理技术后得到的粗对苯二甲酸的再提纯方法，实现可溶性杂质的充分去除，尽可能增大对苯二甲酸晶体的尺寸和形状，最终提高对苯二甲酸的品质并成为合格的化工原料。

一种碱减量废水回收粗对苯二甲酸的纯化工艺，包括以下步骤：

从碱减量废水中回收粗对苯二甲酸，将粗对苯二甲酸在烧碱过量的条件下溶解于水得到粗对苯二甲酸碱溶液，pH 控制在 12 至 14，然后加入阴离子表面活性剂（常用阴离子表面活性剂都可，如 N-油酰基多缩氨基酸钠、脂肪酸磺烷基酯、脂肪酸磺烷基酰胺、硬脂酸钠、直链烷基苯磺酸钠等）或溶胀剂（甲醇、乙醇、异丙醇、苯等）加热，保持粗对苯二甲酸碱溶液温度在 $70^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 之间，再加氧化剂（双氧水、次氯酸钠等）作为低聚物分解剂；持续搅拌水解，水解时间取决于低聚物含量，一般为 3-8 小时，之后冷却，过滤除去固态杂质，再进一步采用膜过滤去除尚未分解的低聚物，收集膜过滤后的清液，测定清液中低聚物含量，使低聚物含量在 1% 范围内。

阴离子表面活性剂或溶胀剂的加入使溶液中分子膨胀，有利于氧化剂的作用，两者的加入总量一般不超过粗对苯二甲酸质量的 10%，可根据实际情况调整。

莫过滤后的清液中加入质量百分浓度低于 5%的稀酸溶液进行酸析，缓慢中和沉淀，析出对苯二甲酸晶体，晶体的大小尺寸与析出速度与酸度有关，为了便于对苯二甲酸的沉淀过滤，一般控制 pH 值为 5.5-6.5，最优为 6，保持沉淀完全；所述的稀酸溶液为硫酸溶液、盐酸溶液、磷酸溶液中的一种或多种的混合液。将酸析 pH 值控制在近中性比直接酸析法的酸用量减少 30%左右，缓慢中和沉淀也利于得到尺寸较大的对苯二甲酸晶体，容易过滤，后处理。

将沉淀通过超声水洗去浓度过高的钠离子和酸根离子，上清液离子浓度接近一般自来水的离子浓度时停止洗涤，经压滤、清洗得到滤饼。

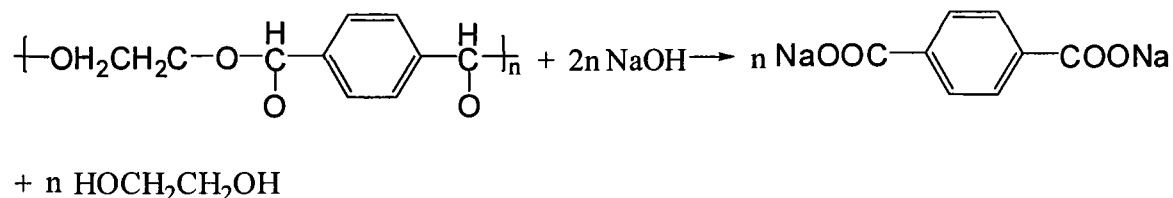
最后真空干燥烘干滤饼，得到较纯的干料，干燥温度保持在 70-120℃左右，根据不同需要，对苯二甲酸的含水量可达 1%以下。

为得到纯度更高的对苯二甲酸晶体，作为该方法的一种改进，可在膜过滤和酸析之间加入如下步骤：

经膜过滤后的清液再经过多效蒸发，至对苯二甲酸钠盐的浓度达到一定饱和状态时，冷却使其结晶，再用离心方法将浓缩母液去除，浓缩后的母液可以进一步采用循环蒸发结晶过程。将收集到的对苯二甲酸二钠盐晶体再均匀溶解水中，得到较为澄清的对苯二甲酸二钠盐溶液，然后通过膜过滤方法，滤去低聚物及其他可溶性杂质，得到清澈的高纯度的对苯二甲酸二钠盐溶液，若其纯度还需要提高，则可经过反复多效蒸发、冷却结晶、离心分离、膜过滤等工艺实现。

所述的粗对苯二甲酸可通过背景技术中提到的碱减量废水膜集成处理技术回收，杂质已相对减少，但其中还是含有少量乙二醇、硫酸钠、分散性比

较好的酸性染料、促进剂、表面活性剂、涤纶低聚物等。这些涤纶低聚物可能溶于水，也可能不溶于水，对其的分离比较困难，本发明的特点就在于对这类低聚物采取高温碱浴水解，使之分解成对苯二甲酸和溶于水的乙二醇。水解过程原理如下：



所述的膜过滤的核心部件就是超滤膜、纳滤膜以及反渗透膜，在一定外加压力驱动下，使在一定分子量范围的大分子物质在膜表面截留；小分子（对苯二甲酸钠盐）通过超滤膜可以针对性地除去处理过程中溶于水的大分子杂质；通过纳滤膜可以选择性地除去一些无机离子，例如钴、锰、铁、钠离子，达到进一步的提纯以保证最终得到的对苯二甲酸原料的纯度和色泽，避免出现灰分现象。根据不同情况，本发明所述的膜过滤可以是单独进行超滤、纳滤和反渗透的其中一种，也可以将其中两种或三中组合使用。在进行膜滤前进行简单过滤，滤去尺寸过大的颗粒，可以保证膜滤系统不受到机械性损伤。

超声洗涤的作用在于利用超声给溶液提供能量，提高了整个溶液的振动能，一方面其界面效应降低了对苯二甲酸的结晶能，另一方面超声产生的微射流对晶体表面具有冲洗作用，利于清洗掉吸附在对苯二甲酸表面的杂质。

采用本发明方法得到的纯对苯二甲酸，其中杂质的重量含量可小于 1.5%，可循环使用于聚酯合成，也可以用于增塑剂的合成利用。

附图说明

图 1 为本发明方法工艺流程图；

图 2 为本发明方法高纯度对苯二甲酸的精制过程工艺流程图。

具体实施方式

实施例 1

一般纯度要求的粗对苯二甲酸纯化过程

利用膜法集成处理技术回收的粗对苯二甲酸在 NaOH 过量的条件下溶解于水, pH 控制在 12 至 14, 在搅拌的前提下, 加入粗对苯二甲酸质量 1% 的苯, 然后加热, 保持粗对苯二甲酸碱溶液的温度在 80℃~120℃ 之间, 再加入粗对苯二甲酸质量 5% 的双氧水(质量百分浓度为 10%), 持续搅拌水解 3-5 小时, 停止搅拌, 冷却到 30-50℃, 然后过滤杂质, 收集滤过清液, 并经超滤, 去除水溶性大分子杂质。

加入稀硫酸溶液中和, 使溶液中的对苯二甲酸从液相中缓慢酸析出来, 控制 pH 值在 6 左右, 使对苯二甲酸充分沉淀, 以获得较大颗粒的对苯二甲酸酸析物, 有利于对苯二甲酸的过滤分离。将对苯二甲酸沉淀超声水洗, 超声洗涤时间间隔为每 30min 处理上清液一次, 通过水洗洗去溶液中浓度过高的钠离子和硫酸根离子, 通过电导率测定仪测定洗涤水, 使洗涤液离子浓度的电导率接近自来水电导率, 然后通过离心或压滤, 得到滤饼。最后将获得的滤饼在真空干燥系统中烘干, 温度保持在 70-120℃ 内, 2-3 小时后可得到较纯的干料, 其对苯二甲酸的含水量小于 1%。经过以上方法处理得到的对苯二甲酸干料, 经液相色谱仪测定, 其对苯二甲酸的纯度在 95% 左右。

实施例 2

高纯度对苯二甲酸的精制过程

利用膜法集成处理技术回收的粗对苯二甲酸在 NaOH 过量的条件下溶解于水, pH 控制在 12 至 14, 在搅拌的前提下, 加入粗对苯二甲酸质量 0.5~1.5% 的 N-油酰基多缩氨基酸钠, 然后加热, 保持粗对苯二甲酸碱溶液的温度在 80

℃~120℃之间,再加入粗对苯二甲酸质量 5%的双氧水(质量百分浓度为 10%),持续搅拌水解 3-5 小时,停止搅拌,冷却到 30-50℃,接着过滤杂质,收集滤过清液,滤过清液可根据要求再经过超滤或纳滤过滤,以进一步去除溶解在清液中的低聚物分子、低聚物分解剂等。

经膜过滤脱除低聚物分子等的清液,若浓度较低,可进一步采用膜过滤浓缩的办法,将其清液浓缩,然后再经过多效蒸发,至一定的饱和浓度,通过冷却结晶,经离心分离获得对苯二甲酸钠盐,离心分离的母液进一步采用循环蒸发结晶回收钠盐;将收集到的对苯二甲酸二钠盐晶体再均匀溶解水中,得到较为澄清的对苯二甲酸二钠盐溶液,然后通过超滤、纳滤膜过滤,进一步滤去稍大分子的低聚物及其他可溶性杂质,得到清澈的纯度较高的对苯二甲酸二钠盐溶液,再经过多效蒸发,至一定的饱和浓度,通过冷却结晶,经离心分离获得对苯二甲酸钠盐,分析钠盐中的杂质,如低聚物尚不能达到要求,则可用蒸发、结晶、膜滤工艺,直至达到要求为止。

加入稀硫酸溶液中和,使溶液中的对苯二甲酸从液相中缓慢酸析出来,控制 pH 值在 6 左右,使对苯二甲酸充分沉淀;将对苯二甲酸沉淀超声水涤,超声洗涤时间间隔为每 30min 处理上清液一次,通过水洗洗去溶液中浓度过高的钠离子和硫酸根离子,通过电导率测定仪测定洗涤水,使洗涤液离子浓度的电导率接近自来水电导率,然后通过离心或压滤,得到滤饼。最后将获得的滤饼在真空干燥系统中烘干,温度保持在 70-120℃内,2-3 小时后可得到较纯的对苯二甲酸干料,其含水量可小于 1%。经过以上方法处理得到的对苯二甲酸干料,经液相色谱仪测定其对苯二甲酸的纯度可达 98%以上。

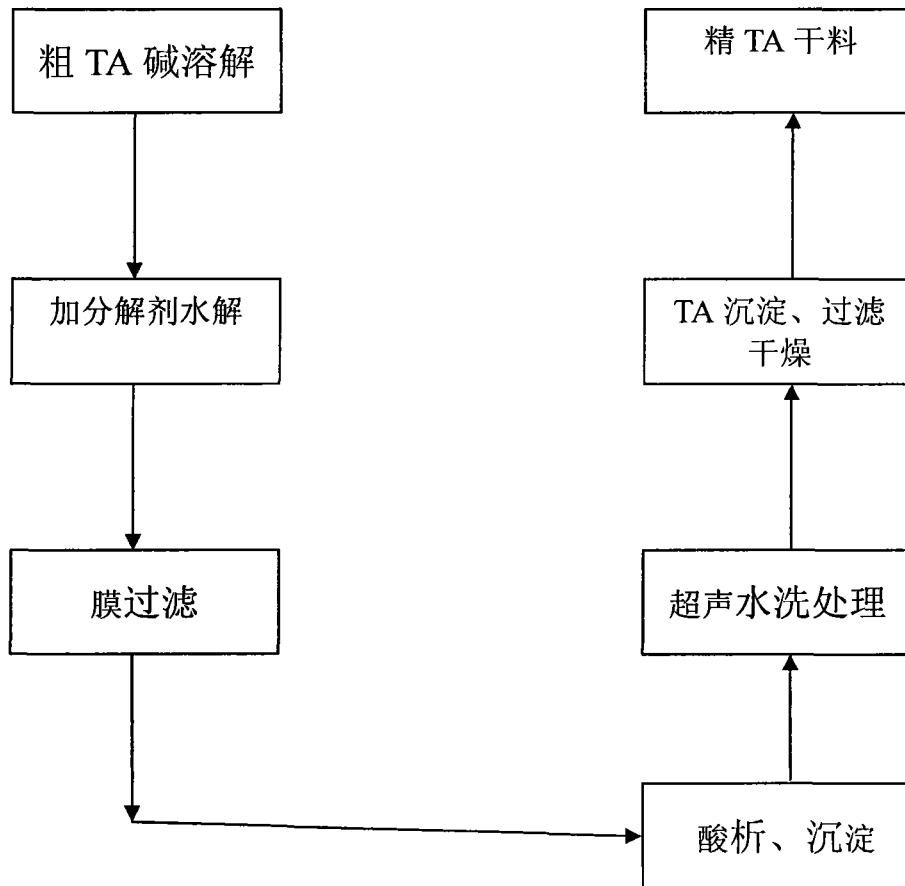


图 1

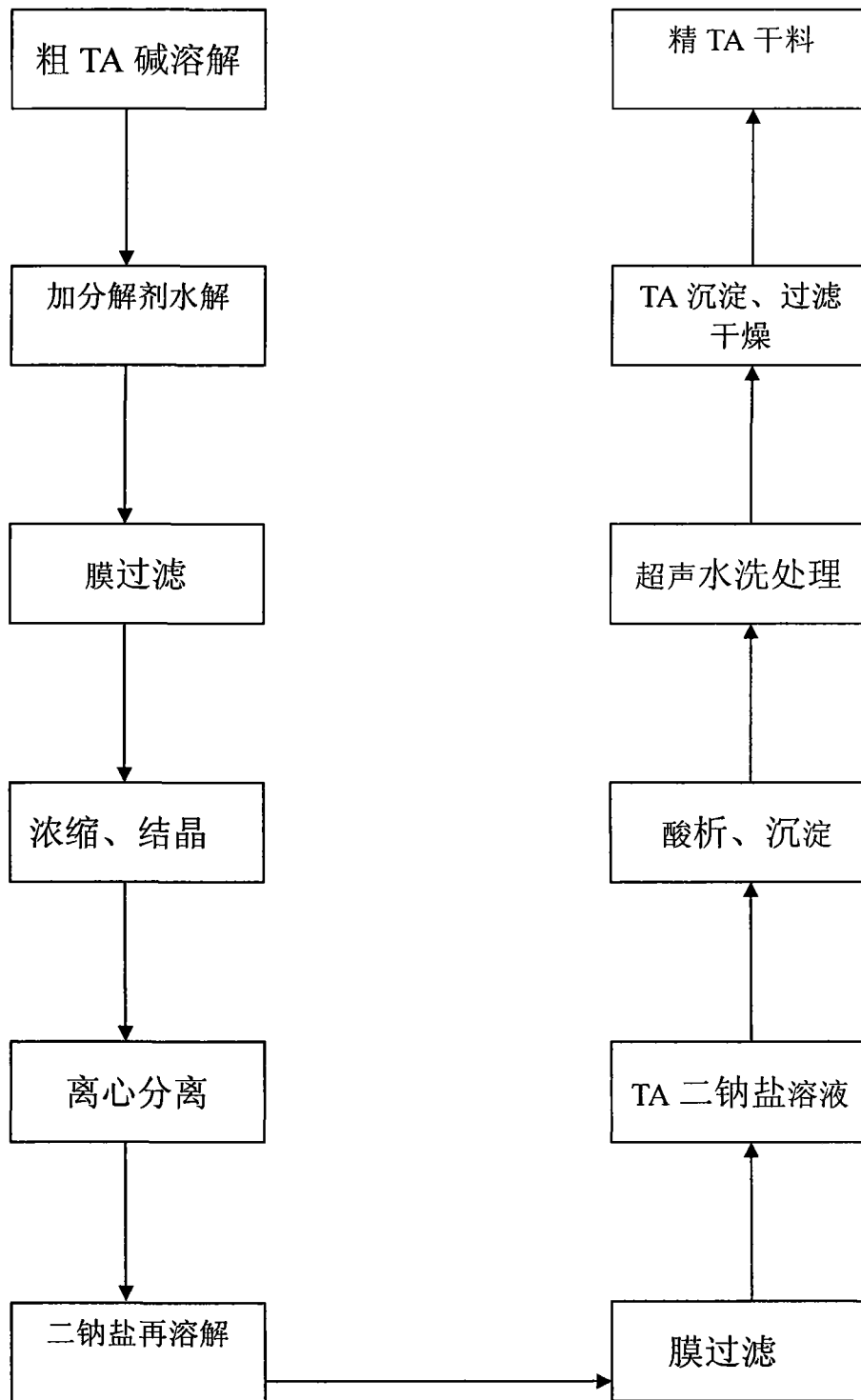


图 2