

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01D 61/02

B01D 71/56 B01D 71/64

B01D 71/68 C08F 6/14



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01813567.6

[43] 公开日 2003年9月24日

[11] 公开号 CN 1444503A

[22] 申请日 2001.8.8 [21] 申请号 01813567.6

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 11 [33] JP [31] 244369/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/06799 2001. 8. 8

[87] 国际公布 WO02/13953 日 2002. 2. 21

[85] 进入国家阶段日期 2003. 1. 29

[71] 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 市田卓也 近藤昌宏

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

司

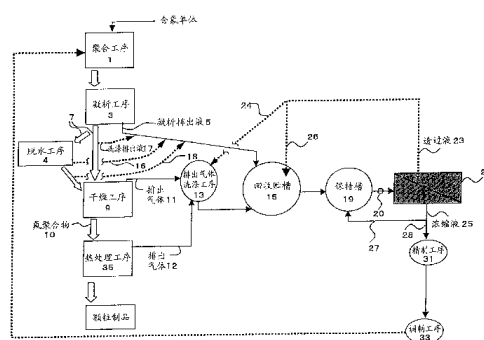
代理人 丁香兰

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称 含氟表面活性剂的回收方法

[57] 摘要

本发明提供一种在从含有含氟表面活性剂的水溶液中回收含氟表面活性剂时，更有效地从含有含氟表面活性剂的水溶液中回收含氟表面活性剂的方法。在所述方法中，通过对含有含氟表面活性剂的水溶液进行反渗透膜的过滤处理，从所述水溶液得到浓缩了含氟表面活性剂的水溶液，由此来回收含氟表面活性剂。



1、一种含氟表面活性剂的回收方法，其特征在于，通过对在聚合含氟单体制造氟化聚合物的工艺中生成的、含有含氟表面活性剂的水溶液  
5 进行采用反渗透膜的过滤处理工序，从上述水溶液得到浓缩的含氟表面活性剂的水溶液，由此回收含氟表面活性剂。

2、如权利要求1所述的回收方法，其特征在于，含氟表面活性剂选自通式： $X-R-COOH$  表示的氟代烷酸或其铵盐和碱金属盐中的至少一种，  
10 式中，X 是氢原子、氯原子或者氟原子，R 是碳原子数为 2~10 的全氟亚烷基。

3、如权利要求2所述的回收方法，其特征在于，R 是碳原子数为 5~9 的全氟亚烷基。

4、如权利要求1所述的回收方法，其特征在于，在聚合含氟单体制造氟化聚合物的工艺中采用  $C_7F_{15}COONH_4$  作为乳化剂。

15 5、如权利要求1所述的回收方法，其特征在于，需要采用反渗透膜的过滤处理工序处理的水溶液中含氟表面活性剂的至少一部分是酸的形式，在将其转变成钠盐或者铵盐的形式之后，进行过滤处理工序。

6、如权利要求1所述的回收方法，其特征在于，反渗透膜是选自聚酰胺类膜、聚砜类膜和聚亚胺类膜的至少一种或者它们的复合膜。

20 7、如权利要求1所述的回收方法，其特征在于，含有含氟表面活性剂的水溶液是在制造氟化聚合物的工艺中产生的凝析排出液、脱水排出液、洗涤排出液和/或排气洗涤液。

8、如权利要求1所述的回收方法，其特征在于，从得到的浓缩了含氟表面活性剂的水溶液中分离含氟表面活性剂并将其再利用。

25 9、如权利要求8所述的回收方法，其特征在于，将分离的含氟表面活性剂作为制造氟化聚合物的乳化剂再利用。

10、如权利要求1所述的回收方法，其特征在于，将通过采用反渗透膜的过滤处理生成的透过液作为制造氟化聚合物工艺中产生的含有含氟表面活性剂的排出气体的洗涤液使用。

11、一种氟化聚合物的制造方法，其特征在于采用权利要求 1~10 任意一项所述的回收含氟表面活性剂的方法。

12、如权利要求 11 所述的制造方法，其特征在于，含氟单体是选自四氟乙烯、1,1-二氟乙烯、氟代乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯和氟乙烯  
5 醚类的至少一种。

13、一种制备浓缩了含氟化合物的水溶液的方法，其特征在于，对含有通式： $X-R-COOH$  表示的氟代烷酸或其铵盐和碱金属盐的至少一种的水溶液进行采用反渗透膜的过滤处理，从所述水溶液制备浓缩了含氟化合物的水溶液，所述通式中，X 是氢原子、氯原子或者氟原子，R 是碳原子  
10 数为 2~10 的全氟亚烷基。

14、如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，R 为碳原子数为 5~9 的全氟亚烷基。

15、如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，在水溶液中含有酸形式的含氟化合物时，在将其转换成钠盐或者铵盐的形式之后，进行过滤  
15 处理。

16、如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，反渗透膜是选自聚酰胺类膜、聚砜类膜和聚亚胺类膜的至少一种或者它们的复合膜。

## 含氟表面活性剂的回收方法

### 5 技术领域

本发明涉及含氟表面活性剂的回收，详细地说，涉及通过采用反渗透膜的过滤处理回收含氟化合物，例如作为乳化剂使用的含氟表面活性剂。

### 10 背景技术

通常，在均聚或者共聚含氟单体（例如四氟乙烯（TFE）、1,1-二氟乙烯（VdF）等）制造氟化聚合物（例如氟橡胶、氟树脂等）的工艺中，使用含氟表面活性剂（例如  $C_7F_{15}COONH_4$  等）作为乳化剂。考虑到这些含氟表面活性剂价格高和对环境的影响，通常希望进行回收。

15 图 2 示意性地表示了制造这些氟化聚合物的工艺的工序。含氟单体在聚合工序 1 中进行乳液聚合，然后，在凝析工序 3 中，加入盐或者酸，使聚合生成的氟化聚合物粒子凝集，将所述凝集的氟化聚合物从聚合工序的流出物中分离除去，这时，剩余的凝析排出液作为水溶液 A 得到。所述凝析排出液 A 是含有含氟表面活性剂的水溶液，例如，还另外含有  
20 不可避免地混入的未分离的氟化聚合物粒子等成份。而且，在凝析工序 3 之后，分离得到的凝集的氟化聚合物可以用作为洗涤液的水或者水性介质洗涤，作为分离除去氟化聚合物生成的排出液的洗涤液（即，洗涤排出液）也是含有含氟表面活性剂的水溶液 A1'。在另一个方案中，在凝析工序 3 之后，在对分离得到的凝集的氟化聚合物进行机械脱水的脱水  
25 工序 4 中，得到脱水的凝集的氟化聚合物，同时，作为脱水排出液，生成含氟表面活性剂的水溶液 A2'。进而，根据需要，可以用作为洗涤液的水或者水性介质洗涤脱水的凝集的氟化聚合物，作为分离除去氟化聚合物生成的排出液的洗涤液（即，洗涤排出液）也是含有含氟表面活性剂的水溶液（图 2 中作为 A3' 表示）。

在任何一种情况下，将在凝析工序 3 或者脱水工序 4 中分离除去的凝集的氟化聚合物输送到干燥工序 9，通过加热除去残留的水分，得到粉末制品形式的氟化聚合物。这时，从干燥工序 9 排出的气体，除了水蒸气之外，与凝集的氟化聚合物一起还含有气化的含氟表面活性剂。通过用水或者合适的碱性水溶液这样的洗涤液洗涤所述排出气体，生成含有含氟表面活性剂的洗涤液（水溶液 B）。

进而，在氟化聚合物是熔融氟化聚合物的情况下，在热处理工序 35 热处理干燥的氟化聚合物，加工成最终的颗粒制品时，与干燥的聚合物一起进入热处理工序 35 的含氟表面活性剂也被加热并气化，与热处理工序的排出气体一起排出。通过用水或者合适的碱性水溶液这样的洗涤液洗涤所述排出气体，生成含有含氟表面活性剂的洗涤液（水溶液 C）。

而且，含氟表面活性剂通常以盐（特别是铵盐）的形式供给到聚合工序 1 中，根据聚合工序和其后的工序的条件，盐的至少一部分转变成酸的形式，因此，含有上述表面活性剂的水溶液都含有盐或者酸形态的含氟表面活性剂。通常，大部分转变成酸的形式。而且，还可以一起洗涤从干燥工序 9 排出的气体和从热处理工序 35 排出的气体，得到含有含氟表面活性剂的单一水溶液。

优选从这些各种水溶液（A、A1'、A2'、A3'、B 和/或 C）回收含氟表面活性剂。这些水溶液中含氟表面活性剂的浓度根据得到水溶液的工序而不同，但是，通常相当低，例如 0.1~0.3 质量%（或者重量%）或者更低，采用下面说明的方法，可进行从上述水溶液中除去含氟表面活性剂的回收处理或者排水处理。

在一个处理方法中，通过含有含氟表面活性剂的水溶液的多段蒸发操作，将含氟表面活性剂的浓度浓缩至 10 质量%以上，通常为 10~30 质量%（蒸发法）。由于其将含氟表面活性剂的浓度浓缩至约 50~100 倍的程度，分离除去（即被蒸发的）的对象是水，因此需要非常大量的能量，而且，含氟表面活性剂的损失也大。

作为另外的处理方法，通过使含有含氟表面活性剂的水溶液与离子交换树脂接触，可以进行使含氟表面活性剂吸附在离子交换树脂上分离

除去的方法（离子交换法）。这种处理方法与上述蒸发法相比，在节约能量方面是有利的，但是也不一定能说是足够好的处理方法。例如，存在不能有效地使离子交换树脂破碎和使吸附的表面活性剂脱附等问题，而且，有必要采用其它的化学物质作为脱附液。

5

### 发明内容

含氟表面活性剂如上所述通常是价格高的物质，如果考虑到氟化聚合物的制造成本，希望尽可能地回收。而且，通常含氟表面活性剂由于没有生物降解性，从保护地球环境的角度考虑，要尽可能地回收，尽力避免排出到系统之外。因此，本发明的目的在于，在从含有含氟表面活性剂的水溶液中回收含氟表面活性剂时，提供一种比上述蒸发法或者离子交换法更有效地从含有含氟表面活性剂的水溶液中有效回收含氟表面活性剂的方法。

上述目的是如下达到的，即通过对含有在聚合含氟单体制造氟化聚合物的工艺中产生的含有含氟表面活性剂的水溶液（也称为“含有含氟表面活性剂的水溶液”）进行采用反渗透膜的过滤处理工序，从上述水溶液得到浓缩了含氟表面活性剂的水溶液，来回收含氟表面活性剂的方法。换言之，本发明提供了特征在于回收上述含氟表面活性剂的方法的氟化聚合物的制造方法。

在本发明的方法中，对“含氟单体”没有特别的限定，只要是已知可聚合的、用于制造氟化聚合物的含有氟原子的单体就可以。例如，可举出如四氟乙烯（TFE）、1,1-二氟乙烯（VdF）、氟化乙烯（VF）、氯三氟乙烯（CTFE）、六氟丙烯（HFP）、氟化乙烯基醚类（FVE）等。

而且，所谓氟化聚合物，是指通过聚合上述含氟单体得到的聚合物，其中包括例如PTFE（聚四氟乙烯）、FEP（四氟乙烯-六氟丙烯共聚物）等。

在本发明的方法中，所谓“聚合含氟单体制造氟化聚合物的工艺”没有特别的限定，是指在水或者水性介质（例如含有水和可溶于水的有机溶剂（例如甲醇）的混合介质）中，乳液聚合上述含氟单体的至少一种公知的工艺，聚合包括含氟单体的均聚和共聚。所述工艺除了聚合工序

之外，还可包括聚合前的前处理工序（例如给定浓度的乳化剂的制备等）和/或聚合后的后处理工序（例如干燥工序、热处理工序等）。具体地说可以是与参照图 2 的现有技术流程图进行说明的情况相同的工艺。

在本发明的方法中，“含有含氟表面活性剂的水溶液”是指，从制造氟化聚合物的上述工艺产生的水溶液，只要是含有含氟表面活性剂（例如作为乳化剂含有）的水溶液就可以，没有特别的限定。例如，所述水溶液通常可以是含有聚合得到的氟化聚合物的乳化液在聚合后用水或者盐或者酸进行凝析后，分离目的产物氟化聚合物后剩余的凝析排出液，也可以是洗涤分离的氟化聚合物时产生的洗涤排出液，对分离的氟化聚合物进行脱水时生成的脱水排出液，脱水后洗涤氟化聚合物时生成的洗涤排出液，或者洗涤由氟化聚合物干燥工序和/或热处理工序产生的排出气体时生成的洗涤液。具体地说，所述水溶液可以是与现有技术流程图中说明的情况相同的水溶液（水溶液 A、A1'、A2'、A3'、B 和/或 C）。当然，还可以是将它们任意组合（也包括全部混合的情况）混合的水溶液。

含有含氟表面活性剂的水溶液即使在由任何一种来源生成的情况下，除了含氟表面活性剂之外，例如还含有无法分离的氟化聚合物（特别是微小的氟化聚合物粒子和/或氟化聚合物凝集物）等不可避免地混入的成份。而且，含有含氟表面活性剂的水溶液除了含氟表面活性剂之外，如果含有作为溶剂的水或者水性介质也可以，没有特别的限定。水性介质可以是与水相溶的有机物（例如甲醇、乙醇、丙醇等醇、乙酸甲酯等酯、丙酮等酮、二甲基醚等醚等）与水的混合溶剂。而且，含有含氟表面活性剂的水溶液在对本发明方法不产生不利影响的情况下，可以进一步含有添加的成份（例如聚合引发剂、其分解生成物等）。

在本发明的方法中，所谓“含氟表面活性剂”是指在聚合上述含氟单体制造氟化聚合物的工艺中作为乳化剂使用的公知表面活性剂，只要含有氟原子就没有特别的限定。

特别适合于本发明方法的含氟表面活性剂是通式：(1) X-R-COOH（式中，X 是氢原子、氯原子或者氟原子，R 是碳原子数为 2~10、优选碳原

子数为 5~9 的全氟亚烷基) 表示的氟代烷酸和其铵盐或碱金属盐(特别是钠盐)的一种或多种。在聚合工序中,所述含氟表面活性剂作为乳化剂。采用反渗透膜过滤聚合时产生的含有含氟表面活性剂的水溶液。在优选的方案中,乳化剂为  $C_5F_{11}COONH_4$ 、 $C_7F_{15}COONH_4$  或者  $C_8F_{17}COONH_4$  等。

- 5        在本发明的方法中,所谓“采用反渗透膜的过滤处理工序”是指,采用利用膜分离的单位操作过滤处理含有含氟表面活性剂的水溶液的工艺,是采用反渗透膜的公知工序。通常,如果向反渗透膜的一侧供给“含有含氟表面活性剂的水溶液”并对其施加压力(通常是高压),透过膜从其相反侧(即低压侧)压出含氟表面活性剂的浓度比原来的水溶液中浓度低的透过液。这意味着,对于水和含氟表面活性剂的反渗透膜的透过,透过的水量比透过的含氟表面活性剂的量大,即,水比含氟表面活性剂优先(或者选择性地)通过反渗透膜。结果,没有透过反渗透膜从处理
- 10 工序排出的非透过液中所含的含氟表面活性剂的浓度比要处理的含有含氟表面活性剂的水溶液中的浓度大,因此,可以以浓缩液的形式得到浓缩了含氟表面活性剂的水溶液即非透过液。

- 15        在本发明的方法中可以使用的反渗透膜可以是公知的反渗透膜。例如,可以单独或者任何适当的组合形式使用市售的聚砜类膜、聚酰胺类膜、聚亚胺类膜或者醋酸纤维类膜等。对于组合而言,包括串联配置单膜的情况,和预先层压多层膜形成所谓复合膜的情况。膜的形态没有特别的限定,例如可以是平膜,也可以是螺旋状,或者是管状。

- 20        在本发明的方法中,所谓“回收含氟表面活性剂”是指,如上所述,可在下面实施的任意操作中使含氟表面活性剂的水溶液的浓度增加即浓缩,并因此得到浓缩液,最终也不一定是得到含氟表面活性剂本身。因此,在含有含氟表面活性剂的水溶液中,将含氟表面活性剂原来的浓度(即,过滤处理前的浓度)进一步增加而得到的浓缩的含有含氟表面活性剂的水溶液(即浓缩液)时,即成为“回收含氟表面活性剂”。下面实施的操作可以是任意适当的操作,例如包括直接保持所述浓缩液。具体地说是,在一个优选方案中,将进一步提高浓缩液中含氟表面活性剂浓度的处理作为下面的操作进行。而且,在另一个方案中,根据需要,
- 25



将含氟表面活性剂重新加入到浓缩液中，将回收的含氟表面活性剂的浓缩液在含氟单体聚合中重新用作乳化剂。这时，下面实施的操作是将回收的含氟表面活性剂作为乳化剂再利用。

## 5 附图说明

图 1 示意性地表示了本发明方法的工艺流程图，所述方法为从聚合含氟单体时产生的含有含氟表面活性剂的水溶液中回收含氟表面活性剂。

图 2 是示意性地表示氟化聚合物制造工序的流程图。

## 10 附图中的标记含义如下。

1…聚合工序，3…凝析工序，4…脱水工序，5…凝析排出液，7…氟化聚合物，9…干燥工序，10…氟化聚合物，11、12…排出气体，13…排出气体洗涤工序，15…回收贮槽、16…脱水排出液，17、18…洗涤排出液，19…保持槽，20…泵，21…反渗透膜组件，23…透过液，24…导管，  
15 25…浓缩液，27、28…导管，31…精制工序，33…调制工序，35…热处理工序。

## 具体实施方式

下面参照附图对本发明进行更详细的说明。

20 图 1 示意性地表示了本发明方法的以浓缩液形式回收含氟表面活性剂的工艺流程图，在该方法中，从聚合含氟单体制造氟化聚合物的工艺中生成了含有含氟表面活性剂的水溶液，然后将该水溶液浓缩而形成了浓缩液。

在聚合工序 1 中，在作为乳化剂的含氟表面活性剂的存在下，含氟  
25 单体的乳液聚合在水（或者水性介质）中进行，得到细微的粒状氟化聚合物。聚合后，氟化聚合物在凝析工序 3 中形成凝集的氟化聚合物形态，通过固液分离操作，分离成含有含氟表面活性剂的水溶液（即凝析排出液）5（与水溶液 A 相应）和氟化聚合物 7。

氟化聚合物在干燥工序 9 干燥，与氟化聚合物一起的水分从干燥工

序的排出气体 11 中除去。这时，含氟表面活性剂也一起包含在排出气体 11 中。所述排出气体 11 在排出气体洗涤工序 13 中用作为洗涤液的水，优选碱性水溶液（例如氢氧化钠水溶液（而且如后面所述，也可使用透过液））进行洗涤，使排出气体中所含的含氟表面活性剂和水分（或者水蒸气）进入洗涤液中，所述洗涤液（与水溶液 B 相应）贮存在回收贮槽 15 中。而且，在凝析工序 3 中分离的凝析排出液 5 也贮存在回收贮槽 15 中。虽未图示，但在凝析工序 3 和干燥工序 9 之间，也可用作为洗涤液的水洗涤氟化聚合物 7，作为洗涤排出液 17 的洗涤液含有含氟表面活性剂（与水溶液 A1' 相应），其也可贮存在回收贮槽 15 中。进而将在凝析工序 3 中分离的氟化聚合物 7 在脱水工序 4 例如进行机械脱水，这时生成的脱水排出液 16 中含有含氟表面活性剂（与水溶液 A2' 相应），它也可以贮存在回收贮存 15 中。进而，根据需要，可用作为洗涤液的水或者水性介质洗涤脱水凝集的氟化聚合物，这时，作为分离除去氟化聚合物生成的排出液的洗涤排出液 18 也是含有含氟表面活性剂的水溶液（与水溶液 A3' 相应），其也可以贮存在回收贮存 15 中。如上所述在回收贮槽 15 中贮存的液体是含有含氟表面活性剂的水溶液。

在图示的方案中，干燥的氟化聚合物 10 被送至热处理工序 35，在这里进行热处理得到颗粒状的目的产品。在所述热处理时，生成的由热处理工序产生的排出气体 12 含有含氟表面活性剂，因此与从干燥工序 9 排出的气体 11 一起在排出气体洗涤工序 13 进行洗涤，含氟表面活性剂进入洗涤液中（与水溶液 C 对应），最终送至回收贮槽 15。

排出气体洗涤工序 13 只要是将洗涤液与排出气体（11 和/或 12）接触，使排出气体中的含氟表面活性剂进入洗涤液中的操作就可以，可以是实施任意合适操作的工序。例如，可以通过将排出气体在预先贮存的洗涤液中鼓泡来进行，在另一个方案中，也可以将洗涤液与排出气体对流接触来进行。洗涤液优选是碱性水溶液，在排出气体中含有酸形式的含氟表面活性剂时，由于溶解度大的盐形式的含氟表面活性剂进入洗涤液中，因此，适合于下面的采用反渗透膜的过滤处理。

接着，将回收贮槽 15 中含有含氟表面活性剂的水溶液供给到采用反

渗透膜的处理工序中，在这里，通过反渗透膜过滤处理含有含氟表面活性剂的水溶液，得到含氟表面活性剂浓度降低的水溶液，即透过液，反之得到含氟表面活性剂浓度增加（因此而浓缩的）的含有含氟表面活性剂的水溶液，即浓缩液。

5 具体地说，将贮存在回收贮槽 15 中的水溶液的至少一部分转移到另外的保持槽 19 中，从所述槽用泵供给到具有反渗透膜的过滤组件的过滤处理工序 21 中，得到透过液 23 和浓缩液 25。在一个方案中，浓缩液 25 经过管道 27 返回到保持槽 19 中，再供给到处理工序 21 中。这样，通过反复将浓缩液 25 供给到处理工序 21 中的循环浓缩，逐渐增大浓缩液 25  
10 中含氟表面活性剂的浓度。

通常，含有含氟表面活性剂的水溶液中含氟表面活性剂的浓度不管是多少，都可适用本发明的回收方法。但是，在具有采用反渗透膜的过滤处理的优点的一个方案中，要处理的含有含氟表面活性剂的水溶液中含氟表面活性剂的初期浓度（即，开始进行过滤处理时的浓度）为 1 质量%  
15 以下，例如 0.1~0.3 质量%或者低于所述浓度。可将 0.1~0.3 质量%或者更低的含氟表面活性剂的初期浓度浓缩到例如 30~100 倍，具体地说，可以得到浓缩至 5 质量%或者之上的高浓度的浓缩液。

可以用于本发明方法的反渗透膜通常根据待处理的含有含氟表面活性剂的水溶液的性质（例如因温度、pH、在不同情况下所存在的其它物质  
20 的影响）、采用反渗透膜的过滤处理的操作条件（例如操作压力、操作温度等）、浓缩液中含氟表面活性剂的浓度、透过液中含氟表面活性剂的浓度等，可适当选择任意一种合适的反渗透膜。

通常，优选使用例如被称为醋酸纤维类膜、聚酰胺类膜、聚砜类膜或者聚亚胺类膜的市售的反渗透膜。在本发明的方法中，使用这些膜，  
25 如上所述采用反渗透膜反复过滤处理含有含氟表面活性剂的水溶液时，浓缩液中含氟表面活性剂的浓度逐渐上升，这时发现，被称为流量的透过液量（通过液流束）稍有减少，或者基本上看不到减少，根据情况，具有所谓增加的倾向。这种倾向，在浓缩液中含氟表面活性剂的浓度达到大约 1~7 质量%时特别显著。这种倾向，由于某一特定成份的浓缩，

在通常实施的采用反渗透膜的过滤处理中是看不到的，是本发明方法特有的效果。特别是，在采用聚酰胺类膜的情况下这种倾向尤为显著。

在本发明的方法中，由反渗透膜产生的过滤处理的操作压力根据使用膜的强度、浓缩液中含氟表面活性剂的浓度、透过液中含氟表面活性剂浓度等适当选择，通常优选在  $5\sim 100\text{kgf/cm}^2$  (约  $5\times 10^5\sim 10^7\text{Pa}$ )、特别是  $10\sim 50\text{kgf/cm}^2$  (约  $10^6\sim 5\times 10^6\text{Pa}$ ) 左右的范围内操作。

在本发明的方法中，由反渗透膜产生的过滤处理的温度可根据膜的耐久性、要浓缩的含有含氟表面活性剂的水溶液的温度、含氟表面活性剂在水中的溶解度、透过液中含氟表面活性剂的浓度等适当选择，如果考虑膜的使用寿命，通常优选在  $90^\circ\text{C}$  以下，特别是在  $50^\circ\text{C}$  以下，一般在室温 (约  $20^\circ\text{C}$ ) 以上的温度下操作。

在本发明的方法中采用的含有含氟表面活性剂的水溶液在被供给到具有反渗透膜的过滤膜组件时，优选不是使膜的使用寿命过度缩短的过度的强碱性或者强酸性，根据使用的膜的种类，规定可使用的 pH 范围。而且，通常，在供给到过滤膜组件时，含有含氟表面活性剂的水溶液的 pH 约为  $2\sim 11$ ，优选约  $5\sim 11$ ，更优选控制在  $7\sim 9$  的范围内。

在一个优选的实施方案中，为了防止随着由反渗透膜产生的浓缩，浓缩液中含氟表面活性剂的浓度上升，饱和溶解度提高造成的含氟表面活性剂在水溶液中析出，在含氟表面活性剂是酸形式的情况下，如果在要处理的含有含氟表面活性剂的水溶液中加入碱，例如氢氧化钠，而转换成盐的形式，含氟表面活性剂在水中的饱和溶解度因溶解度增大而具有优势。例如，优选形成钠盐 (例如  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$ ) 或者铵盐 ( $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ ) 的形式。

具体地说，在形成钠盐 (例如  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$ )，并被供给到过滤膜组件时，由于加入了氢氧化钠水溶液，含有含氟表面活性剂的水溶液的 pH 约为  $7\sim 11$ ，优选约为  $8\sim 9$ ，这时，浓缩液中含氟表面活性剂的饱和浓度达到约 12 质量% ( $20^\circ\text{C}$ )。而且，在形成铵盐 (例如  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ ) 并被供给到过滤膜组件时，含有含氟表面活性剂的水溶液的 pH 因加入了氨水而约为  $5\sim 9$ ，优选约为  $5\sim 6$ ，这时，浓缩液中含氟表面活性剂的饱和浓度

约为 30 质量% (20°C)。而且, 在透过液 23 是碱性的含有氢氧化钠或者氢氧化铵的情况下, 可经过导管 26 将透过液 23 返回到回收贮槽 15 以调节 pH。

在本发明的方法中, 如上所述, 在由反渗透膜进行的过滤处理中, 即使在缓慢浓缩含氟表面活性剂的情况下, 透过液量(FLUX 值; 升/米<sup>2</sup>·小时)也几乎没有降低的趋势, 基本上保持一定的值。通常, 在采用反渗透膜的过滤处理中, 由于随着浓缩产生的浓度分级的影响, 透过液量降低, 因此, 如本发明方法所述, 在通过反渗透膜对含有含氟表面活性剂的水溶液进行过滤处理时, 透过液量降低得极少, 这非常特别。这在处理含有所谓含氟表面活性剂这样特定的表面活性剂时具有特别的倾向, 从含有含氟表面活性剂的水溶液中回收含氟表面活性剂的方法中采用反渗透膜, 在工业上是极为有利的。

在采用反渗透膜进行过滤处理时, 还发现要处理的水溶液中所含的金属离子与含氟表面活性剂形成难溶于水的盐, 这对过滤处理产生不利影响。在本发明的方法中, 对于回收的含氟表面活性剂, 特别容易形成钙、钾、铁等难溶于水的盐。因此, 要处理的水溶液优选含有极少量的这种金属离子, 例如各金属离子含量在 10 质量 ppm 以下。因此, 在制造氟化聚合物的工艺中使用的水, 例如聚合含氟单体中作为溶剂使用的水, 洗涤排出气体所采用的水, 优选含有极少量的如上所述的金属离子。因此, 在制造氟化聚合物的工艺中应尽量使用将上述金属离子除去直至浓度为 10 质量 ppm 以下的水, 例如使用去离子水。

如上所述, 聚合使用的含氟表面活性剂的一部分与聚合物一起在聚合物干燥工序 9 和之后的热处理工序 35 中随排出气体一起排出。所述排出气体, 被洗涤工序 13 中使用的洗涤液以含有含氟表面活性剂的水溶液的形式回收, 但是, 在含氟表面活性剂是酸形式时, 通过由浓缩造成含氟表面活性剂的浓度相对上升, 为防止含氟表面活性剂的析出, 因此, 优选以盐形式回收。具体地说, 与前面说明的将含有含氟表面活性剂的水溶液转变成盐的情况相同, 优选例如, 将碱(例如氢氧化钠)水溶液作为洗涤液使用, 将含氟表面活性剂转变成饱和溶解度更大的盐形式来

回收，改善洗涤工序的操作性。而且，在透过液 23 是碱性，并含有氢氧化钠或者氢氧化铵的情况下，可通过导管 24 将透过液 23 返回到排出气体洗涤工序 13，将酸形式的含氟表面活性剂转变成盐形式。

这样，通过将含氟表面活性剂的形式从酸转变成盐，增大在水中的饱和溶解度，防止在水溶液中析出，可以用在不希望析出的任何合适的工序（例如，排出气体洗涤工序、反渗透膜的过滤处理等）。反之，通过将含氟表面活性剂的形态从盐转变成酸，减小在水中的饱和溶解度而使之析出，由于析出物自身的纯度高，可用在希望该析出的任意适当的工序（例如后述的精制工序等）中。

而且，要处理的含有含氟表面活性剂的水溶液含有对采用反渗透膜的处理产生不利影响的物质的情况下，例如在含有附着在反渗透膜表面上阻碍过滤的微小的氟化聚合物时，在采用反渗透膜进行处理之前，优选施以预先除去上述不利影响的物质。例如，在凝析排出液、洗涤排出液中含有微量的氟化聚合物粒子时，根据需要加入凝集剂（例如 PAC（聚氯化铵））将微小的聚合物凝集后，在采用反渗透膜进行过滤处理之前，采用预滤器、限外过滤膜、精密过滤膜等有效除去凝集物。

在通过采用反渗透膜过滤处理得到的透过液中，含氟表面活性剂的浓度因所用膜材质的分离能力而异。通常，在聚亚胺类膜的情况下，可以到 60 质量 ppm（或者重量 ppm），优选 30 质量 ppm 以下，更优选 10 质量 ppm 以下；采用聚酰胺类膜的情况下，可以达到 40 质量 ppm 以下，优选 20 质量 ppm 以下，更优选 10 质量 ppm 以下；聚砜类膜的情况下，可达到 40 质量 ppm 以下，优选 20 质量 ppm 以下，更优选 10 质量 ppm 以下。

以上述含有微量浓度的含氟表面活性剂的水溶液（根据情况是碱性水溶液）即透过液不含有对采用反渗透膜的过滤处理产生不利影响的成份。因此，在本发明的方法中，作为带有含有含氟表面活性剂的水溶液的水，可以再利用通过过滤处理得到的透过液。

例如，作为在洗涤从氟化聚合物干燥工序 9 排出的气体的排出气体洗涤工序 13 中使用的洗涤水，根据需要，加入例如氢氧化钠之后，可经过导管 24 使用透过液。在一个方案中，在透过液是碱性水溶液时，可用

于与含有酸形式的含氟表面活性剂的凝析排出液和/或洗涤排出液混合，将酸形式的含氟表面活性剂转变成盐形式的含氟表面活性剂，或者用于调节 pH。在另一个方案中，通过导管 26 将透过液加入到回收贮槽 15 中，可以基于同样的目的使用。这样，透过液可以利用在各个工序中，因此，  
5 通过在这些工序中循环使用透过液，本发明含氟表面活性剂的回收方法（或者氟化聚合物的制造方法）具有可以形成闭合系统的优点。

上述本发明含氟表面活性剂的回收方法，具体地说，可用于代替通过以往采用的蒸发法或者离子交换法来浓缩含有含氟表面活性剂的水溶液，或者，可用于进一步浓缩通过这些现有方法得到的浓缩的含有含氟  
10 表面活性剂的水溶液。在另一种方法中，通过上述现有方法，可以进一步浓缩使用本发明方法得到的含有含氟表面活性剂的水溶液。

在另一个方案中，可以使本发明的方法与采用活性炭的含氟表面活性剂的吸附处理进行结合。具体地说，在一个方案中，用活性炭吸附处理含有含氟表面活性剂的水溶液，从水溶液中除去一定程度的含氟表面  
15 活性剂之后，通过本发明的方法，从水溶液中回收剩余的含氟表面活性剂，在另一个方案中，通过本发明的方法，从水溶液中回收含氟表面活性剂之后，可以通过用活性炭吸附而减少透过液中残留的含氟表面活性剂。特别是，在将透过液废弃到体系之外时，对透过液施以采用活性炭的吸附处理之后再废弃是可行的。

20 在本发明的方法中，在一个方案中，对通过采用反渗透膜进行过滤处理得到的浓缩液进行精制处理工序，得到纯度高的含氟表面活性剂。例如，含氟表面活性剂以盐形式存在，在通过过滤处理将其浓度例如浓缩到 10 质量%的浓缩液中，加入例如酸（例如硫酸），将盐转变成酸的形式，由此，减小含氟表面活性剂在水中的溶解度，使之在水中析出，  
25 分离回收，可以得到含有高纯度例如 85 质量%的含氟表面活性剂的析出物（剩余的基本上是水）。加热所述析出物（优选在减压下）并进行蒸馏，开始蒸发水分并将其除去，接着继续加热，以酸的形式蒸馏出含氟表面活性剂，由此可以回收含氟表面活性剂（纯度约 99%以上）。这样，在浓缩液中加入酸（例如加入硫酸）、将析出物分离和加热蒸馏构成了精制处

理工序 31。

这样回收的含氟表面活性剂直接或者在添加的处理之后，可以用于任意一个合适的用途。例如，如图所示，在用氨水转变成铵盐形式的调制工序 33 之后，供给到聚合工序 1，作为乳化剂再利用到含氟单体的聚合中。

本发明回收方法中的过滤处理工序，如图 1 所示，可以采用含有含氟表面活性剂水溶液的保持槽 19、高压泵 20 和反渗透膜的过滤膜组件 21 进行。将含有含氟表面活性剂的水溶液从回收贮槽 15 供给到保持槽 19，通过高压泵（例如柱塞泵、隔膜泵等）20 从保持槽 19 供给到反渗透膜组件 21。从反渗透膜组件 21 出来的浓缩液 25 经导管 28 送至下面的精制工序 31，或者，在需要进一步浓缩时通过导管 27 循环到保持槽 19 中。从反渗透膜出来的透过液 23 经过导管 24，作为从干燥工序 9 或者热处理工序 35 排出的气体的洗涤工序 13 的洗涤水，或者经过导管 26 在回收贮槽 15 与凝析排出液 5、脱水排出液 16 和/或洗涤排出液（17 和/或 18）混合，为调节 pH 而进行再循环，构成封闭回路。

在本发明的回收方法中，过滤处理可以以间歇式或者连续式进行操作。在以间歇式操作时，通过过滤处理只将透过液 23 在上流工序（例如排气洗涤工序 13、回收贮槽 15 等）中再利用，浓缩液 25 再循环到保持槽 19 反复浓缩，循环浓缩液直至浓缩液中含氟表面活性剂的浓度达到给定值。即使在连续式操作时，也可根据所需的浓缩倍率，浓缩液的一部分或者大部分也能循环到保持槽 19 中进行操作。

如上所述，在采用反渗透膜过滤处理含有含氟表面活性剂中，发现有特别的倾向。因此，基于此，本发明提供一种得到含有含氟化合物的水溶液的方法，所述方法是将含有上述通式（1）表示的含氟化合物（它们可以是上述含氟表面活性剂，包括酸或者盐（例如铵盐、钠盐））的水溶液（还被称为“含有含氟化合物的水溶液”）进行反渗透膜的过滤处理，得到高于原来浓度的含有含氟化合物的水溶液，即，浓缩了含氟化合物，得到含有含氟化合物的水溶液。对于本发明的回收方法以上进行了各种说明，除了对氟化聚合物的制造进行了特有的说明之外，还适用于浓缩



含氟化合物制备含有含氟化合物的水溶液的本发明方法。

在所述方法中，含有含氟化合物的水溶液可以由制造氟化聚合物的工艺产生，也可以由其它任意一个来源（例如制造含氟表面活性剂本身的工艺）产生。即，并不完全限定含有含氟化合物的水溶液的来源。

- 5 含氟化合物只要是通式（1）（它们可以是上述含氟表面活性剂，包括酸或者盐（例如铵盐、钠盐））表示就可以，没有特别的限定，不管是不是用于氟化聚合物制造工艺的乳液聚合，都没有问题。在所述方法中，特别优选的反渗透膜是聚酰胺类膜、聚砜类膜或者聚亚胺类膜，特别是聚酰胺类膜和聚砜类膜。所述方法在通式（1）中，R表示碳原子数为5~
- 10 9，特别是碳原子数为7的氟化合物，特别是它们的钠盐或者铵盐的情况下是有效的，以酸的形式在水溶液中含有含氟化合物时，在将其转变成钠盐形式之后，优选进行过滤。

### 实施例

- 15 下面通过实施例对本发明进行更具体的说明。

#### 实施例 1

- 将从乳液聚合含氟单体即 TFE 的制造氟化聚合物工艺的干燥工序的排出气体洗涤工序回收的 pH 8 的含有含氟表面活性剂的水溶液（ $C_7F_{15}COONa$  浓度：0.2 质量%，与上述水溶液 B 相当）作为原料液，
- 20 实施反渗透膜的过滤处理。在采用反渗透膜进行的过滤处理中，使用聚酰胺膜（FILMTEC 社制，商品名：TW）的过滤膜组件，在过滤处理中操作温度为 25~35℃，操作压力为 30kgf/cm<sup>2</sup>。过滤处理中，供给到过滤膜组件中的水溶液的 pH 为 8~9。通过对原料液进行 35 倍的循环浓缩操作，得到浓缩液形式的含有含氟表面活性剂水溶液浓度为 7 质量%的水溶液。
- 25 过滤处理期间，膜透过液量（流量）基本上没有减小，稳定在 70~80（升/米<sup>2</sup>·小时）的范围内。

得到的浓缩液中加入硫酸，含氟表面活性剂以酸形式析出并回收，加热析出物，蒸馏去掉水后，通过减压蒸馏操作回收基本上纯的  $C_7F_{15}COOH$ 。在其中加入氨水，得到调整到 10 质量%的  $C_7F_{15}COONH_4$  水溶液，所述水溶

液可以没有问题的再利用到乳液聚合工序。

而且，在从过滤处理操作中测定的反渗透膜出来的透过液的 pH 为 8~10，透过液中含有含氟表面活性剂的水溶液浓度在 10 质量 ppm 以下。含有所述微量的含氟表面活性剂的透过液即碱性排出液可用作从聚合  
5 物干燥工序排出的气体的洗涤工序的洗涤水，而且，可进一步调节回收贮槽中贮存的液体的 pH 而再利用，所述液体为来自凝析工序的凝析排出液和来自氟化聚合物洗涤工序的洗涤排出液等。

### 实施例 2

除了采用聚砜膜（FILMTEC 社制，商品名：FT-30）进行反渗透膜的  
10 过滤处理之外，与实施例 1 同样，对含有含氟表面活性剂的水溶液施以过滤处理。通过将原料液循环浓缩 50 倍的操作，得到浓度约 10 质量%的含氟表面活性剂水溶液。过滤处理中，供给到过滤膜组件中的水溶液的 pH 为 8~9。过滤处理期间，透过液量为 80~60（升/米<sup>2</sup>·小时）的范围，即使有降低，也仍具有显示缓慢降低倾向的良好结果。在过滤处  
15 理操作中测定的透过液的 pH 为 8~10，从反渗透膜出来的透过液中含有含氟表面活性剂的水溶液浓度为 10 质量 ppm 以下。

### 实施例 3

采用聚亚胺膜（Desalination Systems 社制，商品名：SG），以 pH  
20 为 6 的含有含氟表面活性剂的水溶液（C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONH<sub>4</sub>浓度为：0.2 质量%）作为原料液，进行反渗透膜的过滤处理。通过对原料液进行 35 倍的循环浓缩操作，得到含氟表面活性剂水溶液浓度约 7 质量%的水溶液。过滤处理中，供给到过滤膜组件的水溶液的 pH 为 6~8。在过滤处理期间，透过液量为 50~30（升/米<sup>2</sup>·小时）的范围，即使有降低，仍具有显示缓慢降低倾向程度的良好结果。在过滤处理操作中测定的透过液的 pH 为 6~  
25 8，从反渗透膜出来的透过液中含有含氟表面活性剂的水溶液浓度为 30 质量 ppm 以下。

上述本发明包含如下的方案：

第 1 方案：通过对在聚合含氟单体制造氟化聚合物的工艺中生成的、含有含氟表面活性剂的水溶液进行采用反渗透膜的过滤处理工序，从上

述水溶液制备浓缩了含氟表面活性剂的水溶液，回收含氟表面活性剂的方法。

第 2 方案：在上述第 1 方案中，含氟表面活性剂选自通式： $X-R-COOH$ （式中，X 是氢原子、氯原子或者氟原子，R 是碳原子数 2~10 的全氟亚烷基）表示的氟代烷酸或其铵盐和碱金属盐的至少一种的回收方法。

第 3 方案：在上述第 2 方案中，R 是碳原子数为 5~9 的全氟亚烷基的回收方法。

第 4 方案：在上述第 1~第 3 的任意一个方案中，聚合含氟单体制造氟化聚合物的工艺是采用  $C_7F_{15}COONH_4$  作为乳化剂的回收方法。

第 5 方案：在上述第 1~第 4 的任意一个方案中，采用反渗透膜进行的过滤处理工序的水溶液中含氟表面活性剂的至少一部分是酸的形式，在将其转变成钠盐或者铵盐的形式之后，施以过滤处理工序的回收方法。

第 6 方案：在上述第 1~第 5 的任意一项方案中，反渗透膜是选自聚酰胺类膜、聚砜类膜和聚亚胺类膜的至少一种或者它们的复合膜的回收方法。

第 7 方案：在上述第 1~第 6 的任意一项方案中，含有含氟表面活性剂的水溶液是在制造氟化聚合物的工艺中产生的凝析排出液、脱水排出液、洗涤排出液和/或排气洗涤液的回收方法。

第 8 方案：在上述第 1~第 7 的任意一项方案中，从得到的浓缩了含氟表面活性剂的水溶液中分离含氟表面活性剂并将其再利用的回收方法。

第 9 方案：在上述第 8 方案中，将分离的含氟表面活性剂作为制造氟化聚合物的乳化剂再利用的回收方法。

第 10 方案：在上述第 1~第 9 的任意一项方案中，通过采用反渗透膜的过滤处理生成的透过液作为制造氟化聚合物工艺中产生的含有含氟表面活性剂的排出气体的洗涤液使用的回收方法。

第 11 方案：特征在于回收上述第 1~第 10 方案的含氟表面活性剂的方法的氟化聚合物制造方法。

第 12 方案：在上述第 11 方案中，含氟单体是选自四氟乙烯、1, 1-二氟乙烯、氟化乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯和氟乙烯醚类的至少一种的氟化聚合物制造方法。

5 第 13 方案：对含有通式： $X-R-COOH$ （式中，X 是氢原子、氯原子或者氟原子，R 是碳原子数 2~10 的全氟亚烷基）表示的含氟化合物即氟代烷酸或其铵盐和碱金属盐的至少一种的水溶液进行采用反渗透膜的过滤处理，由此得到从所述水溶液中浓缩了含氟化合物的水溶液的方法。

第 14 方案：在上述第 13 方案中，得到浓缩了 R 是碳原子数为 5~9 的全氟亚烷基的含氟化合物的水溶液的方法。

10 第 15 方案：在上述第 13 或者第 14 方案中，在水溶液中含有酸形式的含氟化合物时，在将其转换成钠盐或者铵盐的形式之后，得到进行过滤处理浓缩含氟化合物的水溶液的方法。

15 第 16 方案：在上述第 13~第 15 的任意一个方案中，反渗透膜是选自聚酰胺类膜、聚砜类膜和聚亚胺类膜的至少一种或者它们的复合膜的制备浓缩含氟化合物的水溶液的方法。

根据巴黎公约，本申请要求名称为“含氟表面活性剂的回收方法”的日本专利申请 2000-244369 号（2000 年 8 月 11 日申请）的优先权。所述申请公开的内容全部被引用并包含在本说明书中。

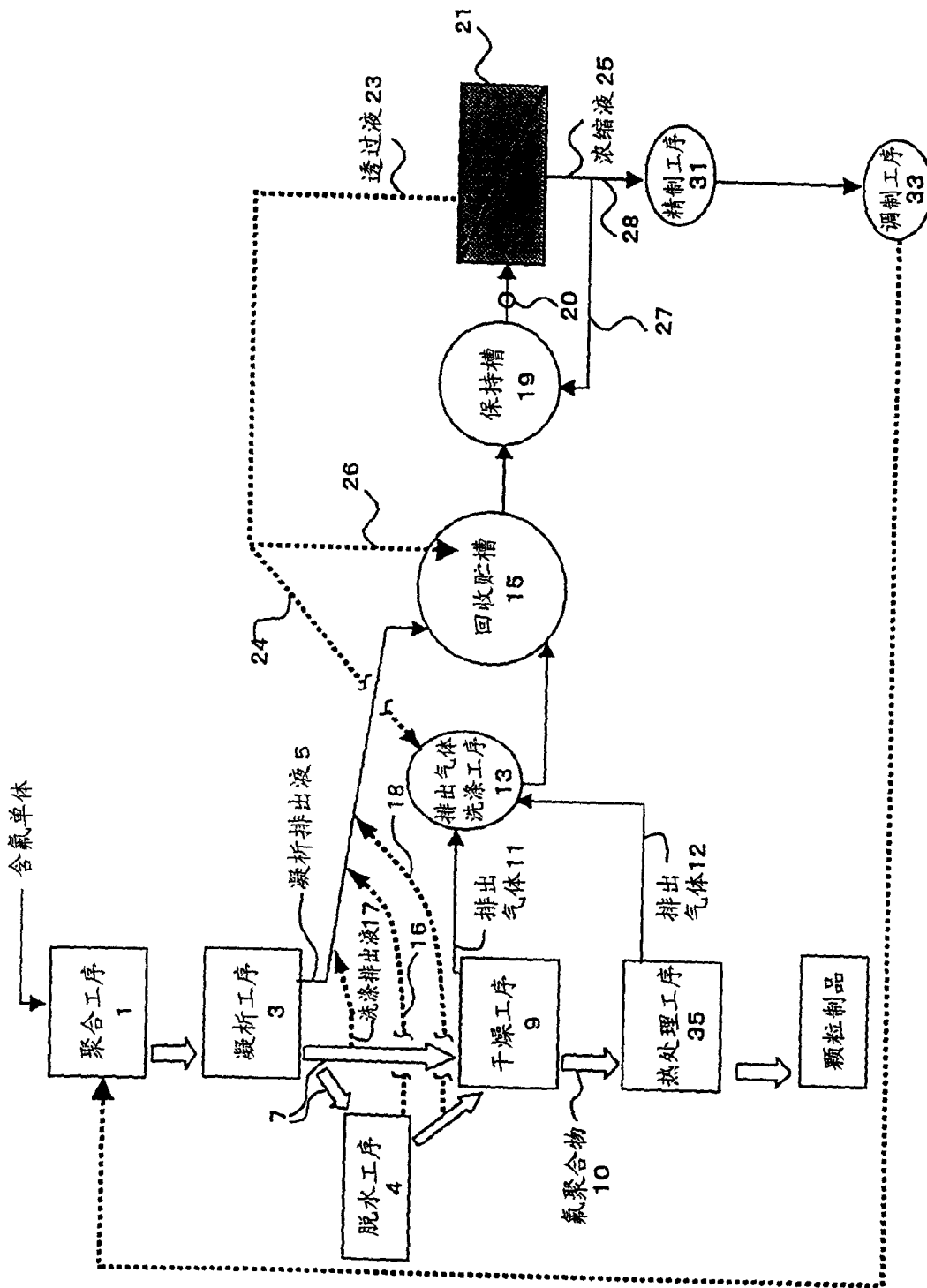


图 1

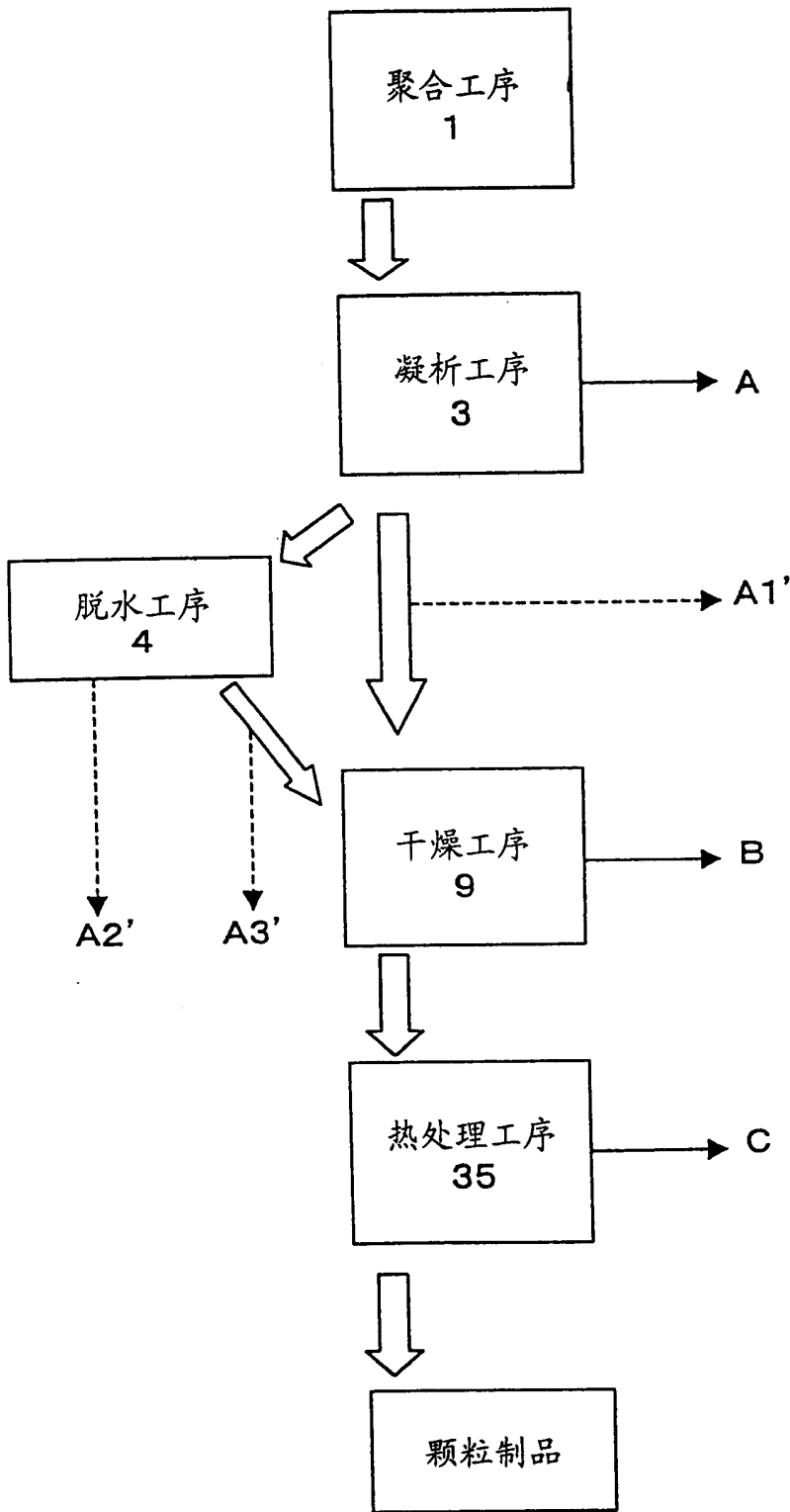


图 2