



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110305006 A

(43)申请公布日 2019.10.08

(21)申请号 201910507097.8

(22)申请日 2019.06.12

(71)申请人 江苏达成生物科技有限公司

地址 226000 江苏省南通市开发区新兴路2号

(72)发明人 郑孟国 李兰

(74)专利代理机构 北京科家知识产权代理事务所(普通合伙) 11427

代理人 陈娟

(51)Int.Cl.

C07C 51/42(2006.01)

C07C 55/02(2006.01)

C07C 57/00(2006.01)

C07C 29/74(2006.01)

C07C 31/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,涉及二元酸废液处理技术领域。本发明处理方法包括以下步骤,将提纯精制过长碳链二元酸后的废液酸化,用酸调节所处理废水的pH至1.0~3.0;将步骤一酸化过后的处理液静置,处理液静置沉淀析出二元酸;将步骤二得到的产物进行分离,在分离得到的上清液中加入氧化剂混合均匀。本发明通过对长碳链二元酸提纯精制后排放的废液处理,提取出含有的二元酸,提高了二元酸的提纯精制率的同时避免了出现大量的浪费,并且对废液中的甲醇进行回收利用,降低了生产成本,进一步对废水进行了处理,降低了废水中污染物的含量,有益于生产废水的净化排放,减少废水净化成本,降低对环境的伤害。

1. 一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤一:将提纯精制过长碳链二元酸后的废液酸化,用酸调节所处理废水的pH至1.0~3.0;

步骤二:将步骤一酸化过后的处理液静置,处理液静置沉淀析出二元酸;

步骤三:将步骤二得到的产物进行分离,在分离得到的上清液中加入氧化剂混合均匀;

步骤四:将步骤三得到的混合溶液静置,溶液再次析出混合二元酸沉淀;

步骤五:将步骤四得到的产物进行分离,在分离得到的上清液中继续加入氧化剂,直至废水达到排放标准;

步骤六:用工业用碱中和步骤五得到的溶液至 $\text{pH} \geq 8$;

步骤七:将步骤六中的溶液投入甲醇回收蒸馏釜,充分搅拌,升温蒸馏,收集回收甲醇;

步骤八:甲醇回收结束后,加水溶解蒸馏釜底残留物料,并加入稀硫酸至溶液至 $\text{pH} = 3$,停止加酸,保温搅拌15~20分钟后,慢慢降温结晶;

步骤九:溶液结晶降温至室温时,离心过滤,所得滤饼用去离子水洗涤,洗涤完后,继续离心甩干,洗涤液回收循环使用;

步骤十:将步骤九离心过滤后的滤饼,在 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ 温度下烘干,制得高纯度长碳链二元酸晶体。

2. 根据权利要求1所述的一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,其特征在于,步骤三中所述氧化剂是二价铁试剂和过氧化氢溶液;所述二价铁试剂的用量为: $0.1 \sim 100\text{gFe}^{2+}$ /每升废水;所述过氧化氢溶液的用量为: $1 \sim 200\text{gH}_2\text{O}_2$ /每升废水,过氧化氢溶液是浓度为 $10\% \sim 80\%$ 的过氧化氢水溶液。

3. 根据权利要求1所述的一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,其特征在于,所述步骤一至步骤六均在在温度 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ 下进行。

4. 根据权利要求1所述的一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,其特征在于,所述步骤六中的工业用碱浓度为 $30\text{wt}\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,其特征在于,所述步骤八中稀硫酸在稀硫酸配制釜中,加入去离子水,冷却、搅拌下,慢慢滴加 98.0% 的浓硫酸,水:浓硫酸质量比= $1:0.34 \sim 0.44$,冷却至室温。

6. 根据权利要求2所述的一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,其特征在于,所述二价铁试剂是硫酸亚铁、氯化亚铁、氧化亚铁或它们的混合物。

7. 根据权利要求1所述的一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,其特征在于,所述步骤九中所用洗涤水为去离子水,其电导率 $\leq 20\mu\text{S}/\text{cm}$,当洗涤滤饼后的流出液电导率 $\leq 300\mu\text{S}/\text{cm}$ 时为水洗终点。

长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于二元酸废液处理技术领域,特别是涉及一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法。

背景技术

[0002] 长碳链二元酸主要用于合成高分子材料、香料、药品等。其中,作为缩聚单体与二元胺发生缩聚反应合成长碳链尼龙(亦称聚酰胺树脂)工程塑料,是最重要的用途之一。近年来,长碳链二元酸在国际和国内市场上的需求量迅速增加,逐年攀升。而且,对产品质量各种技术性能指标的要求不断提高,越来越苛刻。

[0003] 现有技术中,长碳链二元酸的纯化方法主要是以微生物发酵法生产的长碳链二元酸粗品为起始原料,采用溶剂法通过重结晶来进行提纯精制。尽管生物发酵法较之化学合成法具有选择性好,收率高,工艺清洁等突出优点,但生产过程中仍不可避免地排放了大量反应过后的废液;由于长碳链二元酸在甲醇中的溶解度较大,在结晶母液中,长碳链二元酸的残留量较大,难以析出,甲醇在酸性和加热条件下容易与溶质长碳链二元酸发生酯化反应,甲醇与长碳链二元酸通过酯化反应生成的酯,存在于结晶母液中。因此,在排出的废液中,含有二元酸、甲醇等。为了减少浪费,提高收率,降低成本,同时减少环境污染,有必要对其排放的工艺废水进行处理。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,解决了现有的二元酸生产废液中的二元酸、甲醇直接排放造成浪费,污染环境的问题。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明是通过以下技术方案实现的:

[0006] 本发明为一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:将提纯精制过长碳链二元酸后的废液酸化,用酸调节所处理废水的pH至1.0~3.0;

[0008] 步骤二:将步骤一酸化过后的处理液静置,处理液静置沉淀析出二元酸;

[0009] 步骤三:将步骤二得到的产物进行分离,在分离得到的上清液中加入氧化剂混合均匀;

[0010] 步骤四:将步骤三得到的混合溶液静置,溶液再次析出混合二元酸沉淀;

[0011] 步骤五:将步骤四得到的产物进行分离,在分离得到的上清液中继续加入氧化剂,直至废水达到排放标准;

[0012] 步骤六:用工业用碱中和步骤五得到的溶液至 $\text{pH} \geq 8$;

[0013] 步骤七:将步骤六中的溶液投入甲醇回收蒸馏釜,充分搅拌,升温蒸馏,收集回收甲醇;

[0014] 步骤八:甲醇回收结束后,加水溶解蒸馏釜底残留物料,并加入稀硫酸至溶液至 $\text{pH} = 3$,停止加酸,保温搅拌15~20分钟后,慢慢降温结晶;

[0015] 步骤九:溶液结晶降温至室温时,离心过滤,所得滤饼用去离子水洗涤,洗涤完后,继续离心甩干,洗涤液回收循环使用;

[0016] 步骤十:将步骤九离心过滤后的滤饼,在100~105℃温度下烘干,制得高纯度长碳链二元酸晶体。

[0017] 进一步地,所述步骤三中所述氧化剂是二价铁试剂和过氧化氢溶液;所述二价铁试剂的用量为:0.1-100gFe²⁺/每升废水;所述过氧化氢溶液的用量为:1-200gH₂O₂/每升废水,过氧化氢溶液是浓度为10%~80%的过氧化氢水溶液。

[0018] 进一步地,所述步骤一至步骤六均在在温度0~80℃下进行。

[0019] 进一步地,所述步骤六中的工业用碱浓度为30wt%。

[0020] 进一步地,所述步骤八中稀硫酸在稀硫酸配制釜中,加入去离子水,冷却、搅拌下,慢慢滴加98.0%的浓硫酸,水:浓硫酸质量比=1:0.34~0.44,冷却至室温。

[0021] 进一步地,所述二价铁试剂是硫酸亚铁、氯化亚铁、氧化亚铁或它们的混合物。

[0022] 进一步地,所述步骤九中所用洗涤水为去离子水,其电导率≤20μS/cm,当洗涤滤饼后的流出液电导率≤300μS/cm时为水洗终点。

[0023] 本发明具有以下有益效果:

[0024] 本发明通过对长碳链二元酸提纯精制后排放的废液进行进一步的处理,提取出一定量的二元酸,提高了二元酸的提纯精制率的同时避免了出现大量的浪费,并且对废液中的甲醇进行回收利用,降低了生产成本,进一步对废水进行了处理,降低了废水中污染物的含量,有益于生产废水的净化排放,减少废水净化成本,降低对环境的伤害。

[0025] 当然,实施本发明的任一产品并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

具体实施方式

[0026] 对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 本发明为一种长碳链二元酸提纯精制废液的处理方法,包括以下步骤:

[0028] 步骤一:将提纯精制过长碳链二元酸后的废液酸化,用酸调节所处理废水的pH至1.0~3.0;

[0029] 步骤二:将步骤一酸化过后的处理液静置,处理液静置沉淀析出二元酸;

[0030] 步骤三:将步骤二得到的产物进行分离,在分离得到的上清液中加入氧化剂混合均匀;

[0031] 步骤四:将步骤三得到的混合溶液静置,溶液再次析出混合二元酸沉淀;

[0032] 步骤五:将步骤四得到的产物进行分离,在分离得到的上清液中继续加入氧化剂,直至废水达到排放标准;

[0033] 步骤六:用工业用碱中和步骤五得到的溶液至pH≥8;

[0034] 步骤七:将步骤六中的溶液投入甲醇回收蒸馏釜,充分搅拌,升温蒸馏,收集回收甲醇;

[0035] 步骤八:甲醇回收结束后,加水溶解蒸馏釜底残留物料,并加入稀硫酸至溶液至pH=3,停止加酸,保温搅拌15~20分钟后,慢慢降温结晶;

[0036] 步骤九:溶液结晶降温至室温时,离心过滤,所得滤饼用去离子水洗涤,洗涤完后,继续离心甩干,洗涤液回收循环使用;

[0037] 步骤十:将步骤九离心过滤后的滤饼,在100~105℃温度下烘干,制得高纯度长碳链二元酸晶体。

[0038] 其中,步骤三中氧化剂是二价铁试剂和过氧化氢溶液;二价铁试剂的用量为:0.1-100gFe²⁺/每升废水;过氧化氢溶液的用量为:1-200gH₂O₂/每升废水,过氧化氢溶液是浓度为10%~80%的过氧化氢水溶液。

[0039] 氧化剂加入的方式是在待处理产物中先加入二价铁试剂,然后加入过氧化氢溶液;氧化剂化学氧化处理的时间是0.1-4小时。

[0040] 其中,步骤一至步骤六均在在温度0~80℃下进行。

[0041] 其中,步骤六中的工业用碱浓度为30wt%。

[0042] 其中,步骤八中稀硫酸在稀硫酸配制釜中,加入去离子水,冷却、搅拌下,慢慢滴加98.0%的浓硫酸,水:浓硫酸质量比=1:0.34~0.44,冷却至室温,配制的稀硫酸的质量百分浓度为25~30%。

[0043] 其中,二价铁试剂是硫酸亚铁、氯化亚铁、氧化亚铁或它们的混合物,二价铁试剂的用量为:1-30gFe²⁺/每升废水;过氧化氢溶液的用量为:1-50g H₂O₂/每升废水。

[0044] 其中,步骤九中所用洗涤水为去离子水,其电导率≤20μS/cm,当洗涤滤饼后的流出液电导率≤300μS/cm时为水洗终点。

[0045] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“示例”、“具体示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0046] 以上公开的本发明优选实施例只是用于帮助阐述本发明。优选实施例并没有详尽叙述所有的细节,也不限制该发明仅为所述的具体实施方式。显然,根据本说明书的内容,可作很多的修改和变化。本说明书选取并具体描述这些实施例,是为了更好地解释本发明的原理和实际应用,从而使所属技术领域技术人员能很好地理解和利用本发明。本发明仅受权利要求书及其全部范围和等效物的限制。