

[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 200810051428.3

[51] Int. Cl.
C02F 1/52 (2006.01)
C02F 11/14 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月8日

[11] 公开号 CN 101402480A

[22] 申请日 2008.11.17

[21] 申请号 200810051428.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王丕新 徐 昆 盛德鲲 李文波
张萍萍 刘 畅

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法

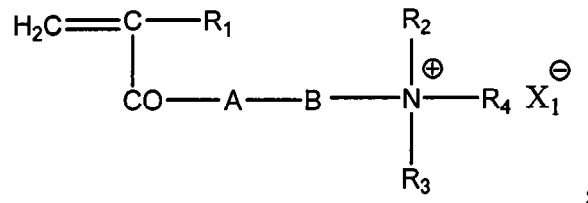
[57] 摘要

本发明涉及风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法。在无机盐水溶液中，以可溶于该盐水溶液中的阳离子型加成聚合物为分散剂，通过风化煤与甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺和一种以上水溶性阳离子单体的接枝聚合反应制备粒径小于 100 微米的阳离子型水溶性高分子分散液。本发明制得的水溶性高分子分散液体可用于造纸中的白水处理，食品工业、钢铁冶炼厂、建材产业及石油工业中的废水处理，特别是对于城市污水处理厂或食品厂的污泥脱水效果特别明显。用于污泥脱水的各种设备，如覆带式脱水机、过滤式脱水机、离心式脱水机等设备均可使用风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂。

1、风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法，其特征在于，步骤和条件为：

水溶性单体混合物由化学式1定义的 5-90摩尔%的阳离子单体，10-95摩尔%的甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺单体构成；

化学式1：

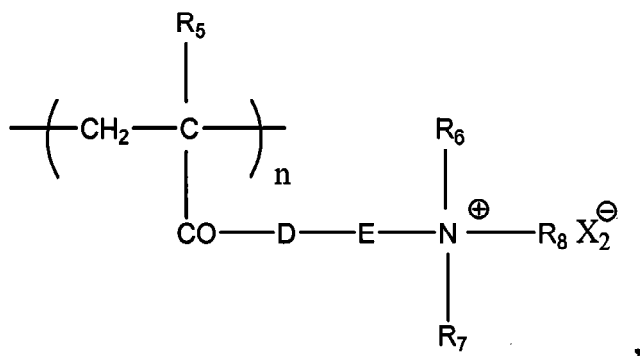


式中， R_1 为H或 CH_3 ； R_2 ， R_3 均为碳数1-3的烷基或烷氧基； R_4 为H、碳数1-3的烷基或烷氧基；A为O或NH；B为碳数1-3的亚烷基或亚烷氧基； X_1 为卤素离子；

将水溶性单体混合物在重量浓度为7% - 饱和范围的无机盐水中溶解并使水溶性单体混合物的重量浓度为1-40%，向反应体系内加入阳离子型加成聚合物分散剂和风化煤，调节体系PH值为2-6，在搅拌的条件下通氮气以除去体系内的氧气，加入引发剂进行聚合，反应温度为5-90℃，得到风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂；

所述的阳离子型加成聚合物分散剂是化学通式2的阳离子型聚合物；

化学式2：



式中， R_5 为H或 CH_3 ； R_6 ， R_7 均为碳数1-3的烷基或烷氧基； R_8 为H、碳数1-3的烷基或烷氧基；D为O或NH；E为碳数1-3的亚烷基或亚烷氧基； X_2 为卤素

离子；

所述的阳离子加成聚合物分散剂的用量为水溶性单体混合物重量的1-20%；

所述的风化煤：无机盐盐水的重量比为5-30：100；风化煤的粒径范围为20-60微米；

所述的引发剂为偶氮类引发剂：2，2-偶氮二（2-咪唑啉基丙烷）二盐酸、2，2-偶氮二（2-咪基丙烷）二盐酸、2，2-偶氮二异丁腈或2，2-偶氮二（2，4-二甲基戊腈）；

所述的无机盐为钠离子、钾离子或铵离子与卤离子根、硫酸根、硝酸根或磷酸根形成的盐。

2、如权利要求1所述的风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法，其特征在于所述的由化学式1定义的阳离子单体为：丙烯酸二甲胺基乙酯、二甲基-丙基丙烯酰胺、丙烯酸甲胺基乙酯的氯化物、3-丙烯酰胺基-甲基氯化丙胺或N，N-二-甲基-N-苄基丙烯酸乙胺酯氯化物。

3、如权利要求1所述的风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法，其特征在于所述的阳离子加成聚合物分散剂的用量为水溶性单体混合物重量的2-15%。

4、如权利要求1所述的风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法，其特征在于所述的风化煤的粒径范围为30-50微米。

5、如权利要求1所述的风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法，其特征在于所述的偶氮类引发剂为：2，2-偶氮二（2-咪基丙烷）二盐酸或2，2-偶氮二（2-咪唑啉基丙烷）二盐酸。

6、如权利要求1所述的风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法，其特征在于所述的无机盐为硫酸铵、硫酸钠、硫酸镁、磷酸钠、磷酸铵、磷酸二氢钠、氯化钠或氯化钾。

7、如权利要求1所述的风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法，其特征在于所述的加入引发剂进行聚合，反应温度为15-65℃。

风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法

技术领域

本发明涉及风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法。

背景技术

由于具有优异的增粘性、絮凝性、减阻性及保水性等特点，水溶性高分子被广泛地应用于如废水处理、造纸等众多的领域。水溶性高分子的合成原料来源于石油产品。随着石油资源的紧缺，利用其它原料代替石油产品已成为研究和工业生产领域的研究和开发热点。风化煤是低燃烧值天然产物，其中含有大量的腐殖酸可用于土壤肥料、水处理剂、降滤失剂等领域。中国专利200410058335.5、CN1244613C、CN1084781C、97105226介绍了由风化煤提取腐殖酸的工艺方法。这种方法可有效地提取腐殖酸以制备化肥、水处理剂、降滤失剂。但在提取的过程中，需要强酸或强碱，而且需要在高温的条件下才能达到理想的收率。工艺本身存在着耗能大、后处理费用高和环境污染等问题。

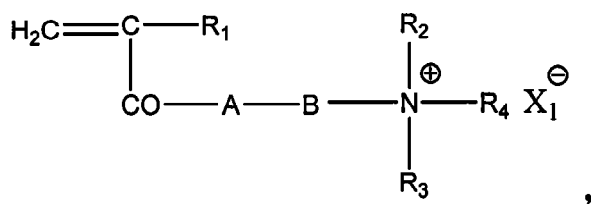
发明内容

为解决上述问题，本发明提供风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法。涉及通过在无机盐水溶液中加入阳离子型加成聚合物分散剂，并在该盐水溶液中使风化煤与甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺和一种以上水溶性阳离子单体构成的单体混合物进行接枝聚合反应，制备风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的方法。

风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的制备方法的步骤和条件为：

水溶性单体混合物由化学式1定义的 5-90摩尔%的阳离子单体，10-95摩尔%的甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺单体构成；

化学式1：

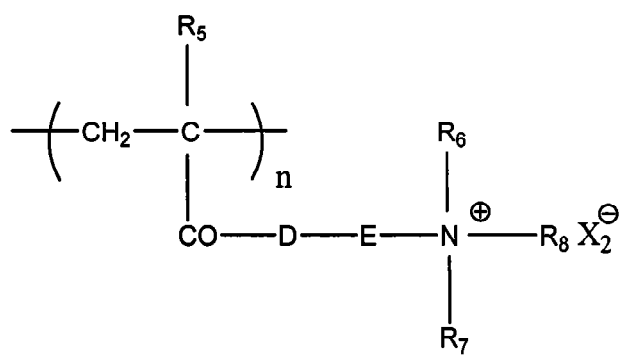


式中， R_1 为H或 CH_3 ； R_2 ， R_3 均为碳数1-3的烷基或烷氧基； R_4 为H、碳数1-3的烷基或烷氧基；A为O或NH；B为碳数1-3的亚烷基或亚烷氧基； X_1 为卤素离子；

由化学式1定义的阳离子单体优选：丙烯酸二甲胺基乙脂酯、二甲基-丙基丙烯酰胺、丙烯酸甲胺基乙酯的氯化物、3-丙烯酰胺基-甲基氯化丙胺或N，N-二-甲基-N-苄基丙烯酸乙胺酯氯化物；

将水溶性单体混合物在重量浓度为7% - 饱和范围的无机盐水中溶解并使水溶性单体混合物的重量浓度为1-40%，向反应体系内加入阳离子型加成聚合物分散剂和风化煤，调节体系PH值为2-6，在搅拌的条件下通氮气以除去体系内的氧气，加入引发剂进行聚合，反应温度为5-90℃，最佳温度为15-65℃，得到阳离子型水溶性高分子分散液；

所述的阳离子型加成聚合物分散剂是化学通式2的阳离子型聚合物；
化学式2：



式中， R_5 为H或 CH_3 ； R_6 ， R_7 均为碳数1-3的烷基或烷氧基； R_8 为H、碳数1-3的烷基或烷氧基；D为O或NH；E为碳数1-3的亚烷基或亚烷氧基； X_2 为卤素离子；

所述的阳离子加成聚合物分散剂的用量为水溶性单体混合物重量的1-20%，最佳用量为2-15%；

所述的风化煤：无机盐盐水的重量比为5-30：100；风化煤的粒径范

围为20-60微米，优选为30-50微米；

所述的引发剂为偶氮类引发剂：2，2-偶氮二（2-咪唑啉基丙烷）二盐酸（VA-044）、2，2-偶氮二（2-咪基丙烷）二盐酸（V-50）、2，2-偶氮二异丁腈（V-60）或2，2-偶氮二（2，4-二甲基戊腈）（V-65）；偶氮类引发剂优选：2，2-偶氮二（2-咪基丙烷）二盐酸（V-50）或2，2-偶氮二（2-咪唑啉基丙烷）二盐酸（VA-044）；

所述的无机盐为钠离子、钾离子或铵离子与卤离子根、硫酸根、硝酸根或磷酸根形成的盐；优选无机盐为硫酸铵、硫酸钠、硫酸镁、磷酸钠、磷酸铵、磷酸二氢钠、氯化钠或氯化钾。

本发明中使用的阳离子型加成聚合物分散剂对风化煤接枝阳离子型水溶性高分子分散液的制备效果非常明显，但其机理方面目前还有好多尚需探讨的问题。从反应现象上可以作以下的推测：在盐水溶液中当反应进行到一定程度，所生成的高分子超过临界点时，部分高分子则以粒子的形式从盐溶液中析出，即体系中溶解和析出的高分子同时存在，此时溶解在盐水液中的高分子使体系的整体粘度增加。此后，随着析出聚合物量的增加，体系的粘度降低，形成了分散状态。此时在两相共存的状态中，析出粒子与溶解态的高分子之间的平滑作用使得体系由高粘度状态向低粘度的分散状态的转化更加柔和，而在这个变化过程中分散剂起到了特殊的作用。缩合聚合物与加成聚合的阳离子型高分子相比，其分子量较低且离子当量度较大，易吸附并紧密地覆盖于粒子的表面，利用其电荷的排斥作用而稳定了分散粒子，在析出粒子与溶解态高分子之间构成了微相分离状态，起到稳定分散体系的作用。但由于分子量低的原因使得覆盖在粒子表面的涂层相对较薄，容易受到反应中的搅拌剪切力等外界作用力的破坏。因此与较高分子量的加成聚合物的复合使用可以增加覆盖在粒子表面的涂层的强度。由以上各方面的综合作用，析出粒子周围的粘性降低，使得相变化在稳定的过程中进行。

有益效果：本发明提供风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂可用于造纸中的白水处理，食品工业、钢铁冶炼厂、建材产业及石油工业中的废水处理，特别是对于城市污水处理厂或食品厂的污泥脱水效果特别

明显。用于污泥脱水的各种设备，如覆带式脱水机、过滤式脱水机、离心式脱水机等设备均可使用。依据废水或污泥的浊度等指标的不同添加量有所变化，范围为废水量的0.1-1000ppm或污泥中固杂质含量0.1-3%。

具体实施方式

以下介绍分散剂的合成例。

合成例1-3：阳离子型加成聚合物分散剂的合成例

向500mL反应瓶中加入240g去离子水，再加入60g丙烯酸三甲基胺乙酯（DAC）（见表1中 NO.1），或40g丙烯酸三甲基胺乙酯与80g丙烯酰胺（AM）的混合单体（见表1中NO.2），或20g丙烯酸三甲基胺乙酯与100g丙烯酰胺的混合单体（见表1中NO.3），滴加硫酸以调节溶液的pH为3，升温至42度后通氮气30分钟左右，加入3g V-50的2%水溶液以引发聚合体系。反应15小时后停止加热，得到分散剂合成例NO.1、NO.2和NO.3。（见表1）用静态光散射和胶体滴定分析法分别测得其重均分子量和阳离子度。

合成例4-6：

向500mL反应瓶中加入240g去离子水，再加入60g甲基丙烯酸三甲基胺乙酯（DMC）（见表1中 NO.4），或40g甲基丙烯酸三甲基胺乙酯与80g丙烯酰胺（AM）的混合单体（见表1中NO.5），或20g甲基丙烯酸三甲基胺乙酯与100g丙烯酰胺的混合单体（见表1中NO.6），滴加硫酸以调节溶液的PH为3，升温至42度后通氮气30分钟左右，加入3gV-50的2%水溶液以引发聚合体系。反应15小时后停止加热，得到分散剂合成例NO.4、NO.5和NO.3。（见表1）用静态光散射和胶体滴定分析法分别测得其重均分子量和阳离子度。

以下介绍风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂的制备实施例。

实施例1

在配有冷凝管、温度计、氮气通入口和搅拌器的500毫升4口圆底烧瓶中，加入合成例1中制备的聚合物NO-1(20%) 25g，风化煤15 g，170.4g去离子水，115g硫酸铵，67.4g50%浓度的丙烯酰胺，115g80%丙烯酸三甲基胺乙酯氯化物，升温并保持温度为30-33℃使之完全溶解。通氮气30分钟后加入1.9g1%的VA-044水溶液引发反应。反应开始2.5小时后反应体系

的粘度开始增加，25分钟后粘度减小并形成分散液。反应8小时后追加上述引发剂溶液0.5g并继续反应8小时，得到风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂。其分散液的浓度、粘度和粒径分别为25%、185mPa. s和50微米。数据见表2的实施例1。

实施例2-6

反应装置及操作方式与实施例1相同，按表2所示的分散剂用量和单体用量条件制备风化煤接枝有机高分子制备废水处理剂。结果见表2。

比较例1

在配有冷凝管、温度计、氮气通入口和搅拌器的500毫升4口圆底烧瓶中，分别加入风化煤15g，178.2g去离子水，115g硫酸铵，67.4g50%浓度的丙烯酰胺，115g80%丙烯酸三甲基乙胺酯氯化物，升温并保持温度为30-33℃使之完全溶解。通氮气30分钟后加入1.9g1%的VA-044水溶液引发反应。反应开始1小时后反应体系的粘度开始剧烈增加并持续约1小时，此后粘度减小并形成分散液。反应8小时后追加上述引发剂溶液0.5g并继续反应8小时，得到比较例1的样品。结果见表2的比较例1。

比较例2

反应装置及操作方式与实施例1相同，按表2所示的分散剂用量和单体用量和条件，合成比较例2，结果见表2。

表1. 分散剂合成例

NO.	分散剂的组成	阳离子摩尔量/ meq/g	分子量/万
1	DAC 均聚物	5.25	20
2	DAC/AM 共聚物	4.52	50
3	DAC/AM 共聚物	5.97	70
4	DMC 均聚物	7.33	20
5	DMC/AM 共聚物	7.01	65
6	DMC/AM 共聚物	6.45	90

注：DAC：丙烯酸三甲基乙胺酯氯化物；

DMC：甲基丙烯酸三甲基乙胺酯氯化物；

AM：丙烯酰胺。

表 2. 分散体合成例配方和结果

实	单体浓	分散	添加量	风化煤	DAC	DMA	ABC	AAM	分散体粘
---	-----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

施 例	度(WT%)	剂	(WT%)	浓 度 (WT%)					度/mPa. s
1	25.0	No. 1	4.0	5	50			50	180
2	25.0	No. 2	5.0	10	50		20	30	150
3	25.0	No. 3	5.0	30	40	20		40	250
4	23.0	No. 4	4.0	5		10	50	40	200
5	22.3	No. 5	4.0	10		40		60	190
6	25.0	No. 6	5.0	30	40		20	40	220
比 较 例									
1	25.0	-	0	5	50			50	1350
2	21.0	-	0	10	50		20	30	2530

注：DAC：丙烯酸三甲基乙胺酯氯化物；

AAM：丙烯酰胺；

DMC：甲基丙烯酸三甲基乙胺酯氯化物；

ABC：丙烯酸乙酯-N,N-二甲基-N-苄基氯化胺。