[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C02F 1/56

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 01132596.8

[43]公开日 2002年3月27日

[11]公开号 CN 1341565A

[22]申请日 1997.7.8 [21]申请号 01132596.8
分案原申请号 97117972.7
[30]优先权
[32]1996.7.8 [33]JP [31]177813/1996
[32]1996.7.8 [33]JP [31]177814/1996
[32]1996.9.27 [33]JP [31]256383/1996
[71]申请人 索尼株式会社
地址 日本东京
[72]发明人 稻垣靖史 野口勉
渡边春夫 黑宫美幸
[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 任宗华

权利要求书2页 说明书19页 附图页数0页

[54]发明名称 聚合物电解质、聚合物聚集剂和废水处理方法

[57]摘要

一种含有无机颜料的聚合物电解质，主要成分为磺化聚苯乙烯树脂，并且溶于水。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1、一种聚合物聚集剂，其特征在于：包括主要成份一种聚合化合物，另外还有碳黑。

2、一种如权利要求 1 所述的聚合物聚集剂，其特征在于：所述的聚合化合物是聚苯乙烯树脂的磺酸盐。

3、一种如权利要求 1 所述的聚合物聚集剂，其特征在于：所述的聚合化合物是一种非离子型或阴离子型丙烯酰胺树脂。

4、一种如权利要求 1 所述的聚合物聚集剂，其特征在于：所述的聚合化合物是一种阳离子型树脂。

5、一种如权利要求 2 所述的聚合物聚集剂，其特征在于：所述的聚合化合物来源于一种废料。

6、一种处理废水的方法，包括除添加碳黑外还向废水中添加一种含有作为主要成份的聚合化合物的聚合物聚集剂，借此使悬浮物聚集，以及通过过滤去除聚集的物质。

7、一种处理废水的方法，包括向废水中添加一种含有主要成份聚合化合物和碳黑的聚合物聚集剂，因此聚集悬浮物，通过过滤去除聚集的物质。

8、一种聚合物聚集剂，含有主要成份磺化苯乙烯聚合物，分子量为 150,000 至 600,000。

9、一种如权利要求 8 所述的聚合物聚集剂，其特征在于：所述的苯乙烯聚合物通过磺化反应，含有相对于单体总重 40％以上的砜基。

10、一种如权利要求 8 所述的聚合物聚集剂，其特征在于：所述的苯乙烯聚合物来源于一种废料。

11、一种处理废水的方法，包括向废水中添加一种含有主要成份聚合化合物且分子量为 150,000－600,000 的聚合物聚集剂，借此聚集悬浮物而去除。

12、一种如权利要求 11 所述的处理废水的方法，其特征在于：所述的苯乙烯聚合物通过磺化反应，含有相对于单体总重 40％以上的砜基。

13、一种如权利要求 11 所述的处理废水的方法，其特征在于：向废水

中添加苯乙烯聚合物和一种非离子和/或阴离子丙烯酰胺聚合物。

14、一种如权利要求 11 所述的处理废水的方法，其特征在于：向废水中添加苯乙烯聚合物和一种阳离子聚合物。

说　　明　　书

聚合物电解质、聚合物聚集剂和废水处理方法

本发明涉及一种含有磺化聚苯乙烯树脂的聚合物电解质，另外还涉及一种聚合物聚集剂和一种废水处理方法。

聚苯乙烯树脂呈透明状，具有优良的电气特性、刚度和耐水性。另外，生产成本很低。因此，聚苯乙烯树脂可以单独使用，或以共聚物和与其它类树脂一起组合的混合物的形式加以使用，作为缓冲构件（泡沫苯乙烯）材料、填充料、或电器和汽车的零配件和塑料壳体，它的应用与以聚乙烯为代表的的聚烯烃树脂一样广泛。

聚苯乙烯树脂不仅作为以上所述的结构元件使用，而且，在转化为一种聚合物电解质以后，还可以作为一种凝聚剂。

最近，保护自然环境已经引起全球的关注，并且认为保持水源的干净是解决这个问题的关键。在这种情况下，控制工厂和一般家庭排放废水的法规在污水控制法中已作严格规定。

为了治理废水，人们常依靠种种聚合物聚集剂来净化水源。广泛使用的聚合物聚集剂包括用于工业废水的非离子/阴离子型，以及用于一般污水和人类排泄物的阳离子型。尽管这些聚合物聚集剂要根据具体的应用来选择合适的，但是对这些聚集剂来说共同的特征是应具有净化液态废弃物，将其浓缩并从中去除水份的能力。在这些能力中，对悬浮液的净化效率是最重要的，从保护环境防止污染的观点来看，效率需要不断加强提高，因为废水用聚集剂处理后所产生的滤出液最终要排入当地的江河湖海中。

在这些情况下，进行了若干次试验，在试验中将两种聚合物聚集剂结合或者将一种聚合物聚集剂与一种金属化合物结合，形成一种可以降低滤出液化学需氧量和浊度的产品。

然而，传统的技术至今没有生产出任何能令人满意地净化悬浮液的聚集剂，人们希望改进水处理领域的传统技术。

本发明的目的在于提供一种极易溶于水的聚合物电解质。

另外，本发明的目的在于提供一种高效净化悬浮液的聚合物聚集剂，还提

供一种对于净化悬浮液有很高效率的液体废弃物处理方法。

此外，本发明目的在于提供一种高效净化悬浮液的聚合物聚集剂，并能降低泥饼的水分。

本发明的聚合物电解质除含有一种无机颜料外，还含有主要成份磺化聚苯乙烯树脂，并且是水溶性的。

在聚苯乙烯树脂磺化反应期间，无机颜料的存在，阻碍交联反应，因此抑制了产品的胶凝作用。通过这个过程，水中不会产生大量不必要的聚合物，可以稳定地获得水溶性的聚合物电解质。

本发明的聚合物聚集剂含有一种聚合物作为主要成份，另外，还含有碳黑。本发明提供的这种液体废弃物处理方法包括向液态废弃物中添加聚合物聚集剂，聚集悬浮物质，通过过滤去除聚集的物质。

使用添加有碳黑的聚合物聚集剂或聚合物聚集剂与碳黑一起使用，都将提高试剂对悬浮液的净化效率。

本发明的聚合物聚集剂含有主要成份磺化苯乙烯聚合物，分子量为 150,000 — 600,000 。

使用较大分子量的苯乙烯聚合物将提高产品对悬浮液的净化效率，并且降低生成泥饼的水分。

本发明的聚合物电解质，除含有一种无机颜料外，还含有主要成份磺化聚苯乙烯树脂，且是水溶性的。

无机颜料或者含有碳黑，或者含有氧化钛，或两者都有，含量为 1×10^{-5} — 15wt%，或最佳为 5×10^{-4} — 5wt%。

碳黑和氧化钛可从用于树脂着色剂，增强剂或具有导电性试剂的任何常用产品中选择。例如，碳黑可从由槽法，炉法或热力法生产的任何产品中选择。

可以使用由以上任何一种方法生产的碳黑产品，或者可以组合使用由不同方法生产的碳黑产品。碳黑的平均粒径最好为 5 - 500nm， 10 - 50nm 更好，氧化钛可以具有金红石、锐钛矿或特细结构。任一结构的氧化钛都可使用，或者可以组合使用具有不同结构的氧化钛晶体。平均粒径最好为 0.01 - 50nm 0.05 - 10nm 更好。

聚苯乙烯树脂由单一的聚苯乙烯化合物组成，或由苯乙烯与其它单体的共聚物组成。如果聚苯乙烯树脂由共聚物组成，苯乙烯单体最好占 30mol%以上。

在这种情况下，产生的聚苯乙烯树脂可能是混合物（ alloy ）或掺合物（ blend ）。这时聚苯乙烯树脂最好占总成份的 20wt%以上。

苯乙烯共聚物包括：苯乙烯—丁二烯，苯乙烯—丙烯腈，苯乙烯—丁二烯—丙烯腈，苯乙烯—（甲基）丙烯酸盐（ 1 － 4 个碳的脂族烃），苯乙烯—丙烯腈—（甲基）丙烯酸酯（ 1 － 4 个碳的脂族烃），苯乙烯—丁二烯—（甲基）丙烯酸酯（ 1 － 4 个碳的脂族烃），苯乙烯—无水马来酸酐，和苯乙烯—无水甲叉丁二酸。其中 优选的是苯乙烯—丁二烯，苯乙烯—丙烯腈，苯乙烯—丁二烯—丙烯腈，苯乙烯—丙烯腈—（甲基）丙烯酸酯（ 1 － 4 个碳的脂族烃），苯乙烯—丁二烯—（甲基）丙烯酸酯（ 1 － 4 个碳的脂族烃）和苯乙烯—无水马来酸酐。其中最好的是苯乙烯—丁二烯，苯乙烯—丙烯腈，苯乙烯—丁二烯—丙烯腈，和苯乙烯—无水马来酸酐。这些苯乙烯共聚物可单独使用或与聚苯乙烯或其它苯乙烯共聚物结合使用。聚苯乙烯树脂的分子量为 5,000 -- 10,000,000 是可取的， 50,000 － 100,000 更为可取，或 100,000 － 500,000 最为可取。

如果聚苯乙烯树脂制成混合物或作为混合物使用，那么与这些混合物或掺合物组合使用的其它聚合物包括：聚亚苯基醚，聚碳酸酯，聚苯硫，聚酰胺（酰胺纤维），聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。其中优选的是聚亚苯基醚和聚碳酸酯。其中任何一个都可单独使用，或两者以上组合使用。

以上所述的聚合物电解质可用作处理液体废弃物的聚集剂，水泥产品的分散剂，纸制品的减薄剂，仿形机床的导电介质，以及抗静电试剂。它们尤其适用于处理液体废弃物，分散水泥颗粒，使纸纤维减薄以及使仿形机床色粒导电。

制造本发明的聚合物电解质就是要生产以上所述聚合物电解质，该生产工艺就是在无机颜料存在条件下，通过磺化聚苯乙烯树脂，把它转化成一种水溶性的聚合物电解质。

聚苯乙烯树脂可从上面所述的物质中选取，也可以采用一种专用于生产本发明聚合物电解质的新材料（未曾用过的材料），或者从工厂、商店和家庭的废弃物（废料）中选取。或者新料与废料组合使用。从以上可以看出，本发明把大量生产并废弃的通用树脂聚苯乙烯树脂循环利用，因此它对保护地球环境防止人工污染是非常有益的。从这点来看，本发明希望使用废弃材料作为聚苯

乙烯树脂来源，而不用新材料。希望利用工厂和商店的废弃物，作为聚苯乙烯树脂的来源，胜过利用一般家庭的废弃物，因为工厂和商店的废弃物多少都是同一类成份。

在磺化反应前，聚苯乙烯树脂溶解或分散在一种有机溶剂中，在该溶剂中加入一种磺化剂。如果聚苯乙烯树脂与另一种聚合物结合使用，那么两种物质溶解或分散在一种有机溶剂中。

有机溶剂最好是带有1－2个碳的卤代脂族烃，特别是1，2—二氯甲烷，三氯甲烷，二氯甲烷以及1，1—二氯乙烷。尽管向这种有机溶剂中添加的聚苯乙烯树脂的量的多少取决于树脂的分子量，但优选的比例为0.5－50wt%，按照2－20wt%的比例则更为可取。

也可以使用饱和或不饱和的环烃化合物。饱和环烃化合物包括环戊烷，甲基环戊烷，环已烷，甲基环已烷，乙基环已烷，对-盖烯（p—menthane），二环已基，十氢化萘，桧烷等。不饱和环烃化合物包括环已烷，单环单萜（苎烯，枞油烯和萜品烯），双环单萜（蒈烯，蒎烯，桧烯和莰烯），和萜品油烯。在这些环烃中，饱和环烃最好。

能与一种环烃同时存在的溶剂，除上面所述的脂族烃以外，还包括带有1－7个碳的饱和开链烃，乙腈，二硫化碳，四氢呋喃（tetrahydrofuran），四氢吡喃（tetrahydropyrane），丙酮，丁酮，噻吩等，其中最好的是饱和开链烃，乙腈，四氢呋喃和丙酮。

磺化剂包括无水硫酸，发烟硫酸，氯代丁二酸和浓硫酸。对聚苯乙烯树脂支链的每一个苯环投加的磺化剂量最好是0．5～2．0 mol，0．7～1．5 mol 更好。如果聚亚苯基醚或聚碳酸酯树脂结合使用，要考虑这种树脂构架的苯环以及上面所述的聚苯乙烯树脂的苯环，确定磺化剂的投加量。如果投加磺化剂量太小，产品不能充分磺化，也不能充分溶解于水。相反，如果投加磺化剂量太大，促进内部分子间交联反应进行，导致副产品产量升高，产品在水中溶解度也会降低。

磺化剂可以与路易斯碱结合使用。这时，路易斯碱包括磷酸烷基酯，如磷酸三乙酯和磷酸三甲酯，二噁烷，无水醋酸，乙酸乙酯，二乙醚，噻噁烷等。

磺化反应最好在0－80℃进行，10－60℃更好。

在磺化反应期间，重要的是要保证碳黑或氧化钛或一种无机颜料中的任何

一种共存。磺化反应期间，碳黑或氧化钛或两者的浓度最好保证在 1×10^{-5} - 25wt%，5×10^{-4} - 10wt%更好。

在磺化反应前，向反应系统中加入无机颜料，那么在其后发生磺化反应期间能够共存，或者利用聚苯乙烯树脂中原有的无机颜料代替。通常，废弃聚苯乙烯树脂中含有添加剂碳黑或氧化钛，如果成份满足以上所述的需要，不必再考虑添加一种无机颜料，废弃聚苯乙烯树脂就能进行磺化反应。先前加入无机颜料的树脂很容易在反应系统中分散。先前加入无机颜料的树脂中，颜料含量最好是0.002－50wt%，0.01 - 10wt%更好。

在以上所述的聚苯乙烯树脂磺化反应期间，如果保证无机溶剂共存，将提高树脂分散度，使反应均匀进行。同时也抑制内部分子间交联反应的进行，因此抑制了不溶于水的副产品产生。这样，反应系统中的无机溶剂的存在将保证水溶性聚合物电解质的稳定生产，增强聚合物电解质的分散度，并且在质量上也能保证聚合物电解质的稳定生产。

在以上所述的磺化反应后，使反应系统与一种碱性化合物反应以便将其中和。碱性化合物包括碱金属和碱土金属的氢氧化物及碳酸盐、氨、伯胺至叔胺化合物。可以加入纯净物或溶液形式，要逐渐加入，直到系统被完全中和。如果加入一种水溶液，加入量将随着聚苯乙烯树脂的分子量变化而变化，最好是树脂总重量的 1 - 100 倍，2 - 50 倍更好。中和反应完成后，通过分馏或蒸发去除溶剂。

按以上的步骤，生产出一种含有无机颜料的水溶性聚合物电解质。通常含有无机颜料的聚合物电解质溶于水时的均匀分散度很好，但根据需要也可通过过滤去除无机颜料。

另外，本发明能利用含有碳黑的聚合物电解质作为一种聚集剂，或利用与碳黑结合的聚合物聚集剂处理液体废弃物。

本发明使用的碳黑包括通常用做着色剂或树脂增强剂或导电性能增强剂的产品。碳黑可从由槽法、炉法或热力法生产的任一产品中选取。由其中任何一种方法生产的碳黑产品可单独使用，或由不同方法生产的碳黑产品结合使用。碳黑产品的平均粒径最好为 5 - 500nm，10 - 50nm 更好。

当把碳黑放在废水中时，悬浮在水中的有机成份和微小颗粒围绕作为核心的碳黑粒子聚集在一起，形成聚集体。这些细小的聚集体，由于聚合物聚集剂

的作用，进一步聚集，形成大的聚集体，然后通过过滤去除。这将降低滤出液的浊度和 COD 。

在以上步骤中，无论是碳黑和其它聚合物聚集剂组合以后添加，还是它与聚合物聚集剂分开添加，产生的效果一样。然而最好使用前将碳黑与聚合物聚集剂组合在一起，因为这样做会使聚合物聚集剂在废水中分散的更均匀，不需要复杂工艺，如果这些试剂分开添加，就需要复杂工艺。

如果两种试剂分开添加，其中任何一个都可先加，但最好是先添加碳黑。

如果碳黑和聚合物聚集剂结合起来使用，相对聚合物聚集剂的聚合成份，碳黑的添加量最好定为 0.01 - 20wt%， 0.05 - 10wt%更好。如果分开向废水中添加碳黑与聚合物聚集剂，尽管它的添加量多少要按照水中悬浮物（ SS ）的浓度调整，但最好是 0.005 - 1000ppm ， 0.01 - 200ppm 更好。如果添加量太小,聚集体去除以后的滤出液仍有相当大的浊度和 COD 。相反,如果添加量太大,碳黑会残留在 滤出液中,或者会干扰悬浮颗粒的聚集。

构成聚合物聚集剂的聚合化合物包括聚苯乙烯树脂，非离子或阴离子丙烯酰胺树脂，或阳离子树脂的磺酸盐。它们可单独使用或组合使用。适用于本发明的非离子、阴离子和阳离子聚合物聚集剂将作详细说明。

（非离子聚合物聚集剂）

它们包括聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺，优选的是聚丙烯酰胺。

（阴离子聚合物聚集剂）

它们包括（甲基）丙烯酸树脂，如已进行部分水解的聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺，丙烯酸或甲基丙烯酸与丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的共聚物或它们的盐，丙烯酸或甲基丙烯酸与丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺和 2 —丙烯酰胺—甲基丙磺酸或乙烯基磺酸的三重共聚物和他们的盐。

较为可取的是已进行部分水解的聚丙烯酰胺、丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物与他们的盐、丙烯酸与丙烯酰胺和 2 —丙烯酰胺—甲基丙 磺酸的三重共聚物和他们的盐。

聚苯乙烯 磺酸盐聚合物包括聚苯乙烯，苯乙烯—丁二烯，苯乙烯—丙烯腈，苯乙烯—丁二烯—丙烯腈，苯乙烯—（甲基）丙烯酸盐，苯乙烯—（甲

基）丙烯酸酯（带有 1 － 4 个碳的脂族烃），苯乙烯—丁二烯—（甲基）丙烯酸酯（带有 1 － 4 个碳的脂族烃），苯乙烯—无水马来酸，以及苯乙烯—无水甲叉丁二酸。其中优选的是：聚苯乙烯，苯乙烯—丁二烯，苯乙烯—丙烯腈，苯乙烯—丁二烯—丙烯腈，以及苯乙烯—无水马来酸。

其它的聚合物包括聚亚苯基醚，聚碳酸酯，聚苯硫，以及聚对苯二甲酸乙二醇酯，其中优选的是聚亚苯基醚和聚碳酸酯。

通过回收利用作为用于制作许多种产品的通用树脂材料大量生产的聚苯乙烯树脂可以制备阴离子聚合物聚集剂并因此可以很容易地掺入 聚苯乙烯树脂的磺酸盐中。

（阳离子聚合物聚集剂）

优选的是，二烷基氨烷基（甲基）丙烯酸盐（例如，与氯代甲烷、苄基氯等）的四元化合物的聚合物，或它的盐类（无机盐如氯化物、硫酸盐等，有机盐如醋酸盐等），或它们与（甲基）丙烯酰胺的共聚物。

例如，优选的是二甲基胺基醚丙烯酸盐与氯代甲烷的四元化合物的聚合物或它们与丙烯酰胺的共聚物。

优选的是二烷基氨烷基（甲基）丙烯酰胺的四元化合物的共聚物或它们的酸式盐，或它们与（甲基）丙烯酰胺的共聚物。

例如，优选的是二甲基氨丙基丙烯酰胺与氯代甲烷结合，再与丙烯酰胺结合形成的四元化合物的共聚物。

·聚丙烯酰胺被制成具有阳离子活性以后产生的化合物，它们包括：例如：在聚丙烯酰胺进行曼宁衰减反应或霍夫曼分解反应以后产生的物质

·表卤代醇—胺缩合以后产生的化合物，它们包括：例如，表卤代醇和具有 2 － 8 个碳的亚烷基双胺之间聚合缩合物

·聚氯化二甲基二烯丙基季铵

·双氰基双胺的缩合物，它们包括：例如，双氰基双胺和氯化铵的福尔马林缩合物

·聚乙烯亚胺

·聚乙烯基米唑啉

·聚氨基葡糖酸式盐

阳离子聚合物聚集剂最好包括二烷基氨烷基（甲基）丙烯酸盐的四元化合

物的聚合物或它们的酸式盐，以及它们与（甲基）丙烯酰胺的共聚物，二烷基氨烷基（甲基）丙烯酰胺的四元化合物的聚合物或它们的酸式盐或它们与（甲基）丙烯酰胺的共聚物，以及聚氨基葡糖酸式盐。

可以把相同离子型的多种聚合物聚集剂组合起来，或者可以使用组合了阴离子活性和非离子活性的聚合物聚集剂或使用组合了阳离子活性和非离子活性的聚合物聚集剂。

聚苯乙烯树脂可以从专门用于生产本发明聚合物电解质的新材料（新料）中选择，或从工厂、商店和家庭的废弃物（废料）中选择。或者新料与废料结合使用。从以上可以看出，本发明能循环利用作为通用树脂大量生产的聚苯乙烯，因此有益于保护地球环境，防止人工污染。从这点来看，本发明希望利用废料作为聚苯乙烯树脂的来源，而不利用新料。由于大部分废弃聚苯乙烯树脂材料中含有碳黑，那么，当聚苯乙烯树脂转化为一种磺酸盐时，将提供一种含有足量碳黑的聚集剂。

为了磺化聚苯乙烯树脂，需要把聚苯乙烯树脂溶解或分散在一种有机溶剂中，并且向溶液中添加磺化剂。溶液在磺化反应完成后，通过与一种碱性化合物反应被中和，通过分馏或蒸发去除溶剂。溶剂最好包括具有 1 - 4 个碳的脂族卤代烃，如 1，2—二氯已烷，脂族环状化合物，如环已烷。

本发明循环利用含有主要成份磺化苯乙烯聚合物的聚合物电解质，分子量为 150,000 到 600,000 。

用于这个目的聚苯乙烯树脂可从专门用于生产本发明的聚合物电解质的新材料（新料）中选择，或从工厂、商店和家庭的废弃物（废料）中选择。或者新料与废料组合使用。本发明能循环利用作为通用树脂大量生产的聚苯乙烯，因此有益于保护地球环境，防止人为污染。从这点来看，本发明利用废料而不是新料作为聚苯乙烯的来源这是很理想的。

以上所述的聚合物聚集剂可以通过把一定量的苯乙烯聚合物，磺化剂和溶剂混合并且进行磺化反应而制得。

对这种磺化反应，添加苯乙烯聚合物的量最好是 0.1 - 30wt%，0.5 - 20wt%更好。如果苯乙烯聚合物浓度低于以上范围，就很难把砜基团导入苯乙烯聚合物。相反，如果调整苯乙烯聚合物浓度超过以上范围，在磺化反应期间容易形成胶体，或者说大部分聚合物没有参加反应。

磺化反应最好在 0 - 100 ℃， 15 - 80 ℃更好。如果反应温度低于这个范围，磺化反应很难发生，聚合物聚集剂的产量也就减少。

另外，保证磺化反应时间为 10 分钟到 10 小时，最好是 30 分钟到 5 小时，（不包括逐滴添加磺化剂需要的时间）。

按照以上所述的方式完成磺化反应以后，溶液中含有被添加的中和剂中和的砜基团，通过蒸发去除溶液中的溶剂，产生了最终的聚合物聚集剂。

中和剂可以包括碱性物质[例如碱金属（钠、锂、钾等），碱土金属（例如镁、钙等）]的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、乙酸盐、硫酸盐和磷酸盐，以及氨和各种胺类化合物（伯胺至叔胺）。中和剂可以以固体形式或水溶液的形式慢慢地加到反应系统中，中和被引入苯乙烯聚合物中的砜基。通过分馏或蒸发去除溶剂。

这样所得到的聚合物聚集剂分子量一定在 150,000 到 600,000 ，或更好在 200,000 到 500,000 。如果磺化的苯乙烯聚合物分子量小于 150,000 ，聚合物聚集剂就丧失聚集悬浮液中悬浮颗粒的活性，反而把悬浮物分散入溶剂中。相反，如果磺化苯乙烯聚合物分子量为 600,000 以上，那么悬浮颗粒集聚成粗大团体，不能充分净化废水，产出的泥饼含有很多水。

对这种聚合物聚集剂，需要向苯乙烯聚合物中导入 40mol%以上的砜基团，最好为 50mol%以上。如果苯乙烯聚合物含有 40mol%以下的砜基团，聚合物聚集剂就难溶于水，那么就大大降低了对悬浮液中悬浮物的集聚活性。

如上所述，向苯乙烯聚合物中导入预定量的砜基团产生一种适用的聚合物聚集剂，苯乙烯单体最好占苯乙烯聚合物的 60mol%， 80mol%以上更好。如果苯乙烯聚合物中苯乙烯单体部分低于 60mol%，那么就很难得到一种通过磺化反应把预定量的砜基团导入的聚合物聚集剂。

这样得到的聚合物聚集剂可与另一种含有非离子和/或阴离子活性的丙烯酰胺聚合物的聚集剂结合使用，来处理废水。这种正在讨论的试剂也可与另一种具有阳离子活性的聚集剂结合使用。

上面提到过的任何一种非离子、阴离子或阳离子聚合物聚集剂都可使用。

如果聚合物聚集剂与另外一种聚集剂结合使用，可以在用前与后者结合，或者在使用时单独添加。特别是，如果与阳离子聚合物聚集剂结合使用，最好在使用时单独添加。

优选实施例的详细说明

含有无机物质的聚合物电解质

通过用研磨机粉碎以下物质来制备树脂.

(a) 聚苯乙烯

Aldrich，分子量（MW）=280,000（不含无机颜料）

(b) 高度耐冲击聚苯乙烯

超结构箱式壳体材料

(含 1wt%的碳黑)

(c) 高度耐冲击聚苯乙烯: 含有聚亚苯基醚的混合物

(复印机的壳体材料)

（含有 2wt%的氧化钛）

(d)聚苯乙烯: 含有聚亚苯基醚的混合物

CD-ROM 驱动器的壳体材料

(含有 2wt%的碳黑）

例 1：

在 540g1,2 —二氯乙烷中溶解 60g 聚苯乙烯·（a），添加 0.5g 碳黑,（一种着色的标准产品， HCC 型，平均粒径为 9 - 14nm ）. 混合物加热到 50 ℃，用 30 多分钟时间，逐滴添加 77g60%的发烟硫酸。

在反应系统中形成一种淤浆产品，但在整个反应过程中没有凝胶附着在反应器壁上.

逐滴添加完以后，另外用 30 分钟，把混合物温度保持与磺化反应相同的温度，在反应进行的同时，加入氢氧化钠的水溶液进行中和反应. 然后，加热混合物，通过蒸发去除 1,2 —二氯乙烷，把残余物溶于水中，用氢氧化钠把 PH 值调到 8 . 这个过程得到 20wt%的聚合物电解质水溶液.

这样得到的聚合物电解质水溶液，在室温下放置一个月，仍保持很好的均匀分散性能.

例 2：

在 63g1,2 —二氯乙烷中溶解 6.93g 高度耐冲击聚苯乙烯(b),形成溶液. 第

一种溶液和 9.33g60%的发烟硫酸用 60 分钟的时间同时逐滴加入到把 2.44g 磷酸三乙酯投加到 70g 1,2 —二氯乙烷中形成的溶液中。在逐滴投加期间，反应系统温度控制在 20 - 25 ℃。

高度耐冲击聚苯乙烯（b）中含有的碳黑均匀地分散在反应系统中，随着磺化反应的进行，产生稳定的淤浆化合物。在这个例子中，也没有凝胶物质附着在反应器壁上。

逐滴添加完以后，另外用 30 分钟，把混合温度保持与磺化反应相同的温度，在反应进行的同时，加入氢氧化钠的水溶液进行中和反应。然后，加热混合物，通过蒸发去除 1,2 —二氯乙烷，把残余物溶于水中，得到 20wt%的聚合物电解质水溶液。

这样得到的聚合物电解质水溶液，在室温下放置一个月，仍保持很好的均匀分散性能。

例 3：

向 70g1,2 —二氯乙烷中加入 0.6g 磷酸三乙酯，形成溶液，保持在 20 - 25 ℃，添加到 0.27g 的无水硫酸中。7.0g 高度耐冲击聚苯乙烯—聚亚苯基醚混合物（c）溶于 63g1,2 —二氯乙烷和 5.4g 硫酸中形成溶液，保持相同的温度，用 60 多分钟时间，同时逐滴加入到前面的混合物中。

高度耐冲击聚苯乙烯（c）中含有的氧化钛均匀分散在反应系统中，随着磺化反应进行，产生稳定的淤浆化合物。在这个例子中，也没有凝胶物质附着在反应器壁上。

逐滴添加完以后，向反应系统中同时搅拌缓慢加入含有 3.0g 氢氧化钠的 32 g 水溶液。然后,加热混合物，通过蒸发去除溶剂,把残余物溶于水中,用氢氧化钠把水溶液 PH 值调整到 8 。这个过程得到含有 30wt%的聚合物电解质水溶液。

这样得到的聚合物电解质水溶液，在室温下放置一个月，仍保持很好的均匀分散性能。

例 4：

除了用聚苯乙烯—聚亚苯基醚混合物（d）取代高度耐冲击聚苯乙烯—聚

亚苯基醚混合物（c）以外，这个过程与例3的过程一样，产生一种聚合物电解质的水溶液。

这时，聚苯乙烯—聚亚苯基醚混合物（d）中的碳黑也均匀分散在反应系统中，随着磺化反应进行，产生稳定的淤浆化合物。在这个例子中，也没有凝胶物质附着在反应器壁上。

这样得到的聚合物电解质水溶液，在室温下放置一个月，仍保持很好的均匀分散性能。

对比例1：

除了不加碳黑外，这个过程与例1相同，产生一种聚合物电解质水溶液。

在这个对比例中，逐滴加入无烟硫酸以后约10分钟，反应系统中产生固态块的凝胶物质，逐滴加入完成时，凝胶物质附着在反应器壁上。另外，这些凝胶物质不溶于水或碱性水溶液。

性能评价

例1和对比例1进行对比表明：在聚苯乙烯进行磺化反应时，碳黑的存在抑制难溶于水的附产品的产生。

例2进一步说明了来源于用过的聚苯乙烯树脂的废料能产出高含量的聚合物电解质溶液，并且用过的聚苯乙烯树脂中含有足量的碳黑。

另外，从例3和例4的结果表明，使用聚苯乙烯树脂与另一种聚合物的混合物与单独使用聚苯乙烯树脂相比较，都能产出同样高含量的聚合物电解质溶液。

含有碳黑的聚合物聚集剂

例5

制备25wt%的聚苯乙烯磺酸钠水溶液作为一种聚合物聚集剂，添加碳黑（用于塑料着色剂，HCC型，平均粒径为9－14nm）浓度到0.1wt%,并分散开。这个溶液为例5的试样。

例6：

高度耐冲击聚苯乙烯（用过的超结构箱式壳体材料，含 2wt%的碳黑）溶于1,2—二氯乙烷中，并在20 - 25 ℃下逐滴加入无水硫酸用于磺化反应。然后，加入与无水硫酸相同摩尔浓度的氢氧化钠溶液用于中和反应，通过蒸发去除溶剂，产出一种含20wt%聚合物的聚合物聚集剂水溶液。这个溶液中也含有0.2wt%碳黑。这个为例6的试样。

例7：

制备含有0.05wt%部分水解的聚丙烯酰胺的水溶液作为一种聚合物聚集剂，加入类似于例5投加的碳黑浓度到0.005wt%,并分散开。该水溶液作为例7的试样。

例8：

例5的试样和例7的试样以1： 1体积比混合，该水溶液作为例8的试样。

例9：

制备含有 0.2wt%的二甲基氨乙基甲基丙烯酸盐与氯代甲烷的四元化合物水溶液，添加类似例5投加的碳黑浓度到0.01wt%，并分散开，该水溶液作为例9的试样。

对比例2：

除了不加碳黑以外，制备与例5一样的水溶液。这样，制成25wt%的聚苯乙烯磺酸钠水溶液作为对比例2的试样。

对比例3：

除了不加碳黑以外，制备与例7一样的水溶液。这样，制成0.05wt%的部分水解聚丙烯酰胺水溶液作为对比例3的试样。

对比例4：

除了不含有碳黑外，制备与例8一样的水溶液。这样，对比例2与对比例3试样以1： 1（体积比）混合制成对比例4的试样。

对比例 5：

除了不添加碳黑外，制备与例 9 一样的水溶液。这样，制成 0.2wt%的二甲基氨乙基甲基丙烯酸盐与氯代甲烷的四元化合物的聚合物水溶液作为对比例 5 的试样。

性能评价

以上试样通过以下试验评价他们处理废水的性能。

首先，采集电子部件加工厂排放的废水（ PH3.2 ， SS 浓度为 0.5wt%、COD 浓度为 50ppm ）制成试样，加入 500ppm 的硫酸铝。产生的悬浮液作为试验底物，评价试样的性能。将一百毫升试验底物（ 100ml ）注入体积为 200ml 的带盖量筒中。将例 5 － 8 和对比例 2 － 4 的试样分别加到试验底物中使浓度为 5.0ppm 。然后立即倒置不断搅拌量筒,反复进行 10 次,并保证竖放。当搁置竖放时，可确定悬浮颗粒的沉降速率，沉降后滤出液的浊度，上层清液的 COD 。结果如表 1 所示。

表 1

	沉降速率（ m/hour ）	浊度（ ppm ）	COD （ ppm ）
例 5	23	40	11
例 6	22	35	10
例 7	25	63	14
例 8	25	38	11
对比例 2	22	73	17
对比例 3	20	80	23
对比例 4	24	70	18

从表 1 明显看出，例 5 － 8 的所有试样都具有用作聚合物聚集剂的基本属性，相比对比例 2-4 的不含碳的试样，它们在降低沉降后滤出液的浊度上。具有更好的效果。

以上结果表明：聚合物聚集剂，如果与碳黑结合，将极大的提高处理废水效率，特别是提高悬浮液净化效率。我们还发现聚合物聚集剂可含有聚苯乙烯

磺酸钠和部分水解的聚丙烯酰胺，聚苯乙烯磺酸钠包括利用用过的聚苯乙烯树脂中制备的材料。

采集从污水处理厂排放的混合淤浆（ PH6.8,SS 浓度 2.8wt%， COD 浓度 250ppm ），用作评价试样性能的试验底物。例 9 的试样和对比例 5 的试样分别加入装有试验底物的大口瓶中，同时要搅拌底物，按每百分之一 SS 加入 0.5wt%的比例，混合物搁置竖放，可以确定出沉降速率，上层清液的浊度和 COD，结果如表 2 所示。

作一比较，向试验底物中加入 200ppm 的碳黑，对比例 5 的试样是每百分比 SS 加入 0.5wt%，对产生的混合物进行相同的测定。这种情况作为例 10 的试样，结果如表 2 标题下所示。

表 2

	沉降速率（ m/hour ）	浊度（ ppm ）	COD（ ppm ）
例 9	40	21	18
对比例 5	35	49	34
例 10	38	28	23

从表 2 我们可以得到以下结论。如果把含有碳黑以及一种聚合物聚集剂溶液的混合物加入到试验底物中（例 9 ），或者添加碳黑以后添加聚合物聚集剂的溶液（例 10 ），废水的处理效率都得到很大的提高，或更准确地说，与不添加碳黑只使用聚合物聚集剂溶液相比，试验底物得到了更有效的净化（对比例 5 ）。从这点上表明，加有碳黑的聚合物聚集剂，无论在处理前添加或在处理期间添加，都极大的提高了处理废水的效率。

含有相对较大分子量苯乙烯聚合物的聚合物聚集剂

例 11

例 11 的聚合物聚集剂含有聚苯乙烯磺酸钠（ Sientific Polymer Co.)或磺化苯乙烯聚合物。在这个例子中，调整聚苯乙烯磺酸钠的分子量为 17.5×10^4。

例 12

例 12 的聚合物聚集剂含有聚苯乙烯磺酸钠（ Sientific Polymer Co. ），分子量为 50.0×10^4。

例 13

例 13 的聚合物聚集剂按以下步骤制备。

把高度耐冲击聚苯乙烯（用过的超结构箱式壳体材料，分子量为 17.7×10^4）溶于 1， 2——二氯乙烷，在 20 - 25 ℃下，逐滴加入无水硫酸用于磺化反应。然后，加入与无水硫酸相同摩尔浓度的氢氧化钠溶液用于中和反应，通过蒸发去除溶剂，制成一种聚合物聚集剂的溶液。这个溶液作为例 13 的试样。

例 13 的聚合物聚集剂中含有分子量为 350,000 的聚苯乙烯磺酸钠。

例 14

例 14 的聚合物聚集剂，除了使用电视机的壳体材料作为高度耐冲击聚苯乙烯（分子量=22.4×10^4）以外,制作方式与例 13 相同。这个例子的聚合物聚集剂含有分子量为 450,000 的聚苯乙烯磺酸钠。

例 15

把一种阴离子聚合物聚集剂的聚丙烯酰胺部分的水解产物以 1： 1 的重量比投加到例 13 的聚合物聚集剂里，然后就得到例 15 的聚合物聚集剂。

例 16

把用做阳离子聚合物聚集剂的二甲基氨乙基聚丙烯酸盐与氯代甲烷的四元化合物和例 13 的聚合物聚集剂，按照以下所述的混合方式注入到试验底物中，就可得到例 16 的聚合物聚集剂。

例 17

把用做阳离子聚合物聚集剂的二甲基氨乙基聚丙烯酸盐与氯代甲烷的四元化合物和例 17 的聚合物聚集剂，按照以下所述的混合方式注入到试验底物中，就可得到例 17 的聚合物聚集剂。

对比例 6

对比例 6 的聚合物聚集剂包括分子量为 7.0×10^4 的聚苯乙烯磺酸钠 (Scientific Polymers Co.)。

对比例 7

对比例 7 的聚合物聚集剂包括分子量为 120×10^4 的聚苯乙烯磺酸钠 (Scientific Polymers Co.)。

对比例 8

把用做阳离子聚合物聚集剂的二甲基氨乙基聚丙烯酸盐与氯代甲烷的四元化合物和对比例 6 的聚合物聚集剂，按照以下所述的混合方式注入到试验底物中，就可得到对比例 8 的聚合物聚集剂。

对比例 9

把用做阳离子聚合物聚集剂的二甲基氨乙基丙烯酸盐与氯代甲烷的四元化合物和对比例 7 聚合物聚集剂，按照以下所述的混合方式注入到试验底物中，就可得到对比例 8 的聚合物聚集剂。

以上制备的例 11 - 17 和对比例 6 - 9 用于检验他们处理废水的效率。如下:

测定效率

采集电子部件加工厂排放的废水（ PH4.8， SS 浓度 1.2wt%）作为试样，加入 500ppm 的硫酸铝。产生的悬浮液制成试验底物，评价试样的性能。一百毫升试验底物（ 100ml ）用注入体积为 200ml 的带盖的量筒中。将例 11 - 15 和对比例 6 - 7 的试样分别添加到试验底物中使其浓度为 10.0ppm 。然后立即颠倒放置来搅拌量筒，反复进行 10 次，保证竖放。当搁置竖放时，可确定出悬浮颗粒的沉降速率，沉降后滤出液的浊度，残余固体（泥饼）的水分。结果如表 3 所示。

表3

	沉降速率（m/hour）	浊度（ppm）	泥饼中水分（ppm）
例11	20	24	70
例12	22	28	72
例13	20	22	73
例14	22	20	71
例15	25	20	70
对比例6	1	–	–
对比例7	21	85	76

从表3很明显可以看出，例11 – 15所有试样都具有用作聚合物聚集剂的基本属性，相对比分子量超出150,000 – 600,000的对比例7的试样，在降低沉降后滤出液的浊度上，具有更好的效果。这个结果表明：主要成份为磺化苯乙烯聚合物并且分子量在150,000 – 600,000范围内的聚合物聚集剂，极大提高了处理废水的效果，尤其适用于净化悬浮液。

我们还发现，例11 – 15的试样，与对比例6和7或分子量超过150,000 – 600,000范围的聚合物聚集剂相比，能更有效的降低脱水泥饼的水分。这个结果表明：分子量在150,000 – 600,000范围内的聚合物聚集剂能极大的提高处理废水效率，尤其适用于从废水中回收净化水再利用。

很清楚，聚合物聚集剂可包括部分水解聚丙烯酰胺，聚苯乙烯磺酸钠可包括由用过的聚苯乙烯树脂制成的材料。

采集从污水处理厂排放的混合悬浮液（PH6.6,SS浓度2.8wt%）作为用于评价试样性能的试验底物。例16和例17以及对比例8和9的试样分别注入含有试验底物的大口瓶中，同时不停搅拌。添加量为每百分比SS添加0.6wt%的二甲基氨乙基聚丙烯酸盐与氯代甲烷的四元化合物。然后，具体对例16和17以及对比例8和9，添加聚苯乙烯磺酸钠的比例，为每百分之一SS添加0.15wt%。搅拌后,混合物搁置竖放，可确定出沉降速率，沉降后滤出液的浊度，泥饼的水分。结果如表4所示。

表 4

	沉降速率（m/hour）	浊度（ppm）	泥饼水分（ppm）
例 16	38	28	72
例 17	40	25	70
对比例 8	20	61	76
对比例 9	38	56	78

表 4 明显看出，处理电子部件加工厂的废水，使用主要成份为磺化苯乙烯并且分子量为 150000 - 600000 的聚合物聚集剂，与对比例 8 和 9 的试样相比，能有效的降低沉降后滤出液的浊度，降低沉降脱水后产生泥饼的水分。

更明显，聚合物聚集剂还可包括二甲基氨乙基聚丙烯酸盐与氯代甲烷 的四元化合物，聚苯乙烯磺酸钠包括由用过的聚苯乙烯树脂制成的材料。