



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89109764.3

[51] Int.Cl<sup>5</sup>  
C02F 1/56

[43] 公开日 1990年6月27日

[22] 申请日 89.12.5

[30] 优先权

[32]88.12.5 [33]AU [31]PJ 1806

[32]88.12.5 [33]AU [31]PJ 1807

[71] 申请人 马克·雷·沃森

地址 澳大利亚新南威尔士州

[72] 发明人 马克·雷·沃森

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司  
代理人 杨厚昌

B01D 21/01

说明书页数: 12

附图页数:

[54] 发明名称 分离工艺

[57] 摘要

本发明涉及分离工艺中可用作絮凝剂的改性聚电解质、制备该改性聚电解质的工艺、含有改性聚电解质的絮凝组合物、以及使用本发明改性聚电解质和改性聚电解质组合物的分离方法。

<18>

## 权 利 要 求 书

---

1、一种改性聚电解质，其特征在于，使一种聚电解质与一种至少由两个烯不饱和单体组成的共聚物反应，该单体中至少有一个含有酞基团。

2、一种制备改性聚电解质的工艺，该工艺包括使一种聚电解质与一种至少由两个烯不饱和单体组成的共聚物反应，该单体中至少有一个含有酞基团。

3、权利要求2所述的工艺，其中聚电解质的分子量在 $2 \times 10^4$ 至 $1 \times 10^6$ 道尔顿范围。

4、权利要求3所述的工艺，其中聚电解质的分子量在 $1 \times 10^5$ 至 $7 \times 10^6$ 道尔顿范围。

5、权利要求2至4中任一项所述的工艺，其中聚电解质的量以聚电解质固体计为0—200%。

6、权利要求5所述的工艺，其中聚电解质的量以聚电解质固体计为10%。

7、权利要求2至6中任一项所述的工艺，其中共聚物分子量在 $1 \times 10^4$ 至 $1 \times 10^6$ 道尔顿范围。

8、权利要求2至7中任一项所述的工艺，其中共聚物是甲基·乙烯基醚与马来酞的共聚物。

9、权利要求2至8中任一项所述的工艺，其中聚电解质与共聚物在 $0^\circ\text{C}$ 至 $120^\circ\text{C}$ 温度下反应5分钟至4小时。

10、权利要求9所述的工艺，其中反应在 $40^\circ\text{C}$ 至 $80^\circ\text{C}$ 温度下进行至多50分钟。

11、权利要求2至10中任一项所述的工艺，其中聚电解质和共聚物在溶液中反应。

12、权利要求2至11中任一项所述的工艺制备的权利要求1所述的改性聚电解质。

13、一种再改性聚电解质，其特征在于，将权利要求1所述的改性聚电解质与乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯基吡咯烷酮反应，然后再与共聚物反应而再改性。

14、一种制备再改性聚电解质的工艺，该工艺包括经降低温度来终止权利要求2所述的工艺，用乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯基吡咯烷酮分散该反应混合物，并令反应继续进行。

15、权利要求14所述的工艺，其中将温度降至30°C以下，拌合或搅拌混合物以分散乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯基吡咯烷酮，并再次加热该混合物以使反应重新开始。

16、权利要求14或15所述的工艺，其中乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯基吡咯烷酮与共聚物的重量比在1:1至1:10范围内。

17、权利要求16所述的工艺，其中乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯基吡咯烷酮与共聚物的重量比为1:5。

18、权利要求14至17中任一项所述工艺制备的权利要求13所述的再改性聚电解质。

19、一种絮凝组合物，其中含有与常用载体和常规絮凝组合物中使用的稀释剂结合使用的权利要求1或12所述的改性聚电解质，或者权利要求13或18所述的再改性聚电解质。

20、一种絮凝方法，该方法包括在待絮凝物料中添加权利要求1或12所述的改性聚电解质、权利要求13或18所述的再改性聚电解质和/或权利要求19所述的絮凝组合物。

## 分离工艺

本发明涉及分离工艺中用作絮凝剂的改性聚电解质、制备该改性聚电解质的工艺、含有该改性聚电解质的絮凝剂组合物、以及使用本发明改性聚电解质和改性聚电解质组合物的分离方法。

本发明改性聚电解质比现有聚电解质效能更佳，它们可以低浓度达到同现有聚电解质同样的絮凝效果，并可保持较高百分比的超级纯度。

人们在1951年将水溶性合成聚合物推广到采矿工业中，这象征在使用化学试剂进行固—液分离方面有较大进展。它们是为满足多方面需要，例如(城市及工业用)水的澄清、城市污水和工业废水(食品加工、石油炼制、金属精饰、制浆造纸等)的处理、矿物加工(选矿、循环水澄清、废水处理)，以及生产过程(造纸、糖的精制、磷酸的制备等)而制取的第一批品种繁多的絮凝剂。

虽然有着为数众多的市售合成絮凝剂，但化学结构种类大不相同者却为数有限。在市场上，絮凝剂的挑选次序取决于最佳的价格—效能比，也即以最低的价格获得满意的效能。尽管系统观点占主导地位(包括絮凝剂可得性、再生性、操作性、贮藏、在满足排放标准情况下对处理设备给料波动的适应能力、固定设备及必要的改性等)，然而每单位重量各个絮凝剂的交货费用也算作一个因素。因此，作为商业上重要的合成聚合物絮凝剂的主要结构单元的单体是比较少的，它应适于加到水溶性聚合物中并以低成本在足够大规

模上生产。

实用的合成有机絮凝剂是重均分子量在约1000至大于5百万(文献报导的值高达2千万)范围内变化的水溶性聚合物。

用作絮凝剂的聚电解质包括从许多单体制取的聚合物及共聚物, 这些单体包括马来酐、马来酸、丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、对苯乙烯磺酸、苯乙烯、乙烯基·甲基醚、偏磷酸、乙烯胺、吡丙啶、乙烯吡啶及4-乙烯基-N-十二烷基吡啶氯。

本发明第一实施方案提供一种改性聚电解质, 其特征在于, 使一种聚电解质与一种至少由两种烯不饱和单体所组成的共聚物反应, 该单体中至少有一个含有酐基团。

本发明第二实施方案提供一种制备改性聚电解质的工艺, 该工艺包括使一种聚电解质与一种至少由两种烯不饱和单体所组成的共聚物反应, 该单体中至少有一个含酐基团。

适用于本发明的已知聚电解质种类繁多、变化多端。至今还未发现不适用的市售或实验室合成的聚电解质。这些聚电解质的常用商品名称包括: SANYOFLOC、ALFLOC、SUPERFLOC、MACROFLOC、MAGN AFLOC、MAXFLOC和ZETAG。

其它同上述聚电解质有相同或相似用途的物质也可使用。

一般而言, 可按本发明予以改性的聚电解质的分子量在 $2 \times 10^4$ 至 $1 \times 10^8$ , 尤其 $1 \times 10^5$ 至 $7 \times 10^6$ 道尔顿范围。优选的与聚电解质反应的共聚物的分子量在 $1 \times 10^4$ 至 $1 \times 10^6$ 道尔顿范围。

尤为较佳的是, 使已知聚电解质絮凝剂与一种甲基·乙烯基醚和马来酐的共聚物反应。

本发明第三实施方案提供另一种再改性的聚电解质, 其特征在

于，将本发明第一实施方案的改性聚合物进而与乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯吡咯烷酮反应，随后再与该共聚物反应予以改性。

本发明第四实施方案提供一种制备再改性聚电解质的工艺，该工艺包括以降低温度、将反应混合物用乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯吡咯烷酮分散，并令反应继续进行来结束本发明第二实施方案的工艺。

本发明第五实施方案提供一种絮凝组合物，该组合物含有同常规絮凝组合物中的常用载体和稀释剂相结合的本发明改性聚电解质或再改性聚电解质。

本发明第六实施方案提供一种絮凝方法，该方法包括向待絮凝的物料中添加本发明改性聚电解质、再改性聚电解质和/或絮凝组合物。

可有效地用于本发明的聚合物的量为0至200%，最佳10%（以聚电解质固体计）。

一般，反应是使聚电解质和共聚物简单混合或均匀化来进行。反应时间和反应温度视聚电解质和共聚物的性质而定，但一般情况下，反应可在0°C至120°C温度下进行5分钟至4小时。较佳的是，选择聚电解质和共聚物使反应可在40°C至80°C温度下至多进行50分钟。反应以在溶液中进行为佳。

为了使聚电解质进一步改性，先使反应停下来，较佳的办法是将温度降至30°C以下，然后添加乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯吡咯烷酮，拌合或搅拌混合物使乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯吡咯烷酮分散，并再次加热该混合物使反应重新开始。

乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯吡咯烷酮与共聚物的比例以在1:1至1:10(重量)范围内为佳，以1:5(重量)尤佳。

下列实施例阐明了本发明的较佳实施方案，而且不应将其视为

对本发明范围的限制。

### 实施例1

使11种聚电解质与各种甲基·丙烯酸酯/马来酐共聚物反应。原料聚合物的种类列于表1。

表 1

样品	类型	大约分子量 (道尔顿)
0	聚丙烯酰胺	$5 \times 10^6$
1	丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物	$6 \times 10^6$
2	丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物	$6 \times 10^6$
3	丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物	$6 \times 10^6$
4	丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物	$6 \times 10^6$
5	丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物	$5 \times 10^6$
6	丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物	$1 \times 10^6$
7	丙烯酰胺、丙烯酸钠与马来酐 的三元共聚物	$1 \times 10^5$
8	丙烯酰胺、丙烯酸钠及丁吡 的三元共聚物	$1 \times 10^6$
9	丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物	$5 \times 10^6$
10	聚丙烯酸钠	$1 \times 10^5$

注: 由表可见, 样品0至10由非离子型变到100%阴离子型。

表1中的聚合物同具有下列分子量的聚甲基乙烯基酯/马来酐共聚物反应: 20,000、67,000及80,000。

所有反应均通过将聚甲基·乙烯基醚/马来酐共聚物分散在成品原料聚合物中来进行。然后，将该混合物置于80°C水浴中，并使反应进行不超过40分钟。反应终点可以原料聚合物中的可见性物理变化来确定。

聚(甲基·乙烯基醚/马来酐)的量在固体原料聚电解质0至100%之间变动。

所得结果表明，聚(甲基·乙烯基醚/马来酐)的分子量为67,000道尔顿的聚合物固体以聚电解质固体计在10%时效率(以最低量用料获得最大效能来确定)最大。

实施例2以上述百分比和分子量为基础。原料聚合物的编号参见表1。

### 实施施例2

实施例1中制备的各聚合物的效率可用与将之衍生来的各聚电解质进行比较来评定。在所有情况下，新物质的效能均优于将之衍生出来的各种聚电解质。借选择一种对被分离物质具有正确电荷密度的聚电解度，并将其同含有相同原料聚电解质并具有相同或相似电荷密度的改性聚电解质进行比较，可使在各矿场进行的比较得到顺利完成。

虽然这些实施例是以煤的絮凝为基础的，但在使用聚电解质技术的任何场合都可得到相同和/或相似的好处。

下列结果是在下列洗煤场实验室规模的现场试验中得到的：

- 1、Mount Thorley洗煤场 [R. W. Miller]
- 2、West Cliff 洗煤场 [Kembla Coal & Coke]
- 3、Hunter Valley第一洗煤场 [Coal & Allied]

### 1、Mount Thorley洗煤场

A、原料聚合物	No.6*
沉降速度	6.2m/h
澄清度	好
B、新聚合物	No.6R*
沉降速度	18.0m/h
澄清度	好

### 2、West Cliff洗煤场

A、原料聚合物	No.2*	No.3*
沉降速度	1.0m/h	0.8m/h
澄清度	好	好
B、新聚合物	No.2R*	No.3R*
沉降速度	1.25m/h	1.4m/h
澄清度	很好	很好

### 3、Hunter Valley 第一洗煤场

A、原料聚合物	No.4	No.5	No.6
沉降速度	4.3m/h	8.3m/h	6.1m/h
澄清度	很差	很差	很差
B、原料聚合物	No.4R	No.5R*	No.6R
沉降速度	9.9m/h	20m/h	20m/h
澄清度	<差	<差	<差

\*表示原料聚合物上的正确电荷密度

m/h 米/小时

R原料聚合物已进行过第二次反应

### 实施例3

制备具有下列特性的胶乳聚合物:

有机固体物	32.0%
丙烯酰胺: 甲基丙烯酸	
二甲基氨基乙酯	60: 40
PH(1%)	6.0
公称分子量	$2 \times 10^6$

先将该聚合物冷却至30°C以下, 然后使之再与分子量为80,000(道尔顿)的1.5%(重量)聚(甲基·乙烯基醚/马来酐)反应。反应借将粉末分散于胶乳中, 并在50°C水浴中放置50分钟来进行。冷却后将絮凝胶乳封装。

下列结果是在下列洗煤场的实验室规模的现场试验中得到的。

I、Mount Thorley洗煤场 [R. W. Miller]

Hunter Valley CPP洗煤场 [Coal&Allied]

II、Ravensworth Colliery洗煤场 [Elcom]

III、West Cliff洗煤场 [Kembla Coal & Coke]

IV、Hunter Valley CPP洗煤场 [Coal & Allied]

I、Mount Thorley 洗煤场

A、原料聚合物

沉降速度 8.2m/h

澄清度 好

B、新聚合物

沉降速度 29m/h

澄清度 很好

## I Hunter Valley CPP洗煤场

### A、原料聚合物

沉降速度 6.1m/h

澄清度 很差

### B、新聚合物

沉降速度 18.4m/h

澄清度 差

## II、Ravensworth洗煤场

### A、原料聚合物

剂量 5ppm

沉降速度 4.0m/h

澄清度 在400nm65%

### B、新聚合物

剂量 5ppm

沉降速度 12.8m/h

澄清度 在400nm>90%

## III、West Cliff洗煤场

### A、原料聚合物

沉降速度 0.8m/h

澄清度 好

### B、新聚合物

沉降速度 2.9m/h

澄清度 很好

## IV、Hunter Valley CPP洗煤场

A、原料聚合物	
沉降速度	8.3m/h
澄清度	很差
B、新聚合物	
沉降速度	27.1m/h
澄清度	好

上面所述最后一个结果是用污水处理厂所得未经处理过的污水淤渣进行试验得到的。

A、原料聚合物	剂量	240ppm
沉降速度		2.6m/h
抗剪强度		合格
B、新聚合物	剂量	240ppm
沉降速度		4.7m/h
抗剪强度		合格

m/h 米/小时

#### 实施例4

将具有下列特征的溶液聚合物进行蒸煮:

有机聚合物固体	6%
丙烯酰胺:丙烯酸	60:100
PH(净相)	8.0
公称分子量	$6 \times 10^6$

使该聚合物与0.5%分子量为67000道尔顿(ex GAF)的聚合物(甲基·乙烯基醚/马来酐)反应。反应借将粉末分散于溶液中并在60°C水浴中放置4小时来进行。将所得反应混合物冷却至30°C以下, 并

将1.0%聚乙烯基吡咯烷酮分散于该混合物中。再将混合物在水浴中放置2小时。冷却后将絮凝剂溶液封装。

#### 实施例5

制备具有下列特性的胶乳聚合物:

有机固体	28.5%
丙烯酰胺:丙烯酸	34:23
PH(1%)	8.0
公称分子量	$12 \times 10^6$

将该聚合物冷却至30°C以下,然后再与2.5%(重量)分子量为67,000(道尔顿)、分散在二倍于其重量的芳香溶剂中的聚(甲基·乙烯基醚/马来酐)进行反应。将该混合物冷却至30°C以下,并将0.5%聚乙烯基吡咯烷酮分散于该混合物中。将该混合物再次在水浴中放置30分钟。冷却后将絮凝剂胶乳封装。

#### 实施例6

制备具有下列特性的溶液聚合物:

有机聚合物固体	6%
丙烯酰胺:丙烯酸	7:1
PH(净相)	8.0
公称分子量	$5 \times 10^6$

使该聚合物与0.5%分子量为80,000道尔顿的聚(甲基·乙烯基醚/马来酐)反应。反应经粉末分散于溶液中,并在60°C水浴中放置4小时来进行。将所得混合物冷却至30°C以下,并将0.1%聚乙烯基吡咯烷酮分散于该混合物中。将混合物再次在水浴中放置2小时。冷却后将絮凝剂溶液封装。

### 实施例7

制备具有下列特性的溶液聚合物:

有机固体	6%
丙烯酰胺: 丙烯酸	50: 50
PH(净相)	8.0

使该原料聚合物与0.5%(重量)分子量为67,000道尔顿的聚(甲基·乙炔基醚/马来酐)反应。反应经将粉末分散于溶液中,并在放于60°C水浴中的密封容器中放置4小时来进行。将所得混合物冷却至30°C以下,并将0.1%聚乙烯基吡啶烷酮分散于该混合物中。将混合物再次在水浴中放置2小时。冷却后将絮凝剂溶液封装。

### 实施例8

制备具有下列特性的溶液聚合物:

有机固体(丙烯酸)	6%
PH(净相)	8.0

使该原料聚合物与0.5%分子量为67,000道尔顿的聚(甲基·乙炔基醚/马来酐)反应。反应经将粉末分散于溶液中,并将之在放于60°C水浴中的密封容器中放置4小时来进行。将反应混合物冷却至30°C以下,并将0.1%聚乙烯基吡咯烷酮分散于该混合物中。将混合物再次在水浴中放置2小时。冷却后将该絮凝剂溶液封装。

由实验数据可见,这些化合物不仅是成本效率更高的基本组分(使反应在具有理想电荷密度的化合物上进行,以便与被分离物相一致时),而且还可在保持效能的同时允许更大的电荷密度值。这在整个采矿过程中电荷密度需要经常(且有时惊人地)变化[例如,矿体中的变化、同一煤层中的变化、或不同煤层间的变化、影响污

水处理的水土条件的变化。还有许多其它例子可以列举] 的采矿工业尤其重要。

本发明提供了改性聚电解质，该改性聚电解质可用作絮凝剂，还可应用于水处理、炼油、金属精饰、食品加工、造纸、矿物加工及制造工艺等不同领域的分离工艺中。