

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08J 3/09
C08L101/14 C02F 1/56
//C08L101 : 14



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99802677.8

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日 [11] 授权公告号 CN 1124306C

[22] 申请日 1999. 1. 12 [21] 申请号 99802677.8
[30] 优先权
[32] 1998. 2. 6 [33] US [31] 09/020,201
[86] 国际申请 PCT/US99/00689 1999. 1. 12
[87] 国际公布 WO99/40147 英 1999. 8. 12
[85] 进入国家阶段日期 2000. 8. 7
[71] 专利权人 CYTEC 技术有限公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 R · S · 法里纳托 章迺杰
D · A · 莫蒂默
审查员 贺 芳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 陈文青

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于脱水的改进的聚合物共混物及其制备方法和在脱水中的应用

[57] 摘要

本发明提供高分子量、水溶性阳离子型结构化聚合物与线型或较低结构度的高分子量、水溶性、阳离子型聚合物的共混物。该共混物可用于对悬浮固体的分散体进行脱水，在较低的用量时就可达到良好的脱水速率。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种聚合物共混物，它包含：

5 (i)主链分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型、结构化的第一种聚合物，
和

(ii)主链分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型的第二种聚合物，所述第二种聚合物是线型的或结构度比所述第一种聚合物的低，所述聚合物共混物在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 10%，在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 10% 或更大。

10 2. 如权利要求 1 所述的聚合物共混物，其中所述第一种和第二种聚合物中的每一种聚合物为选自固体、油包水型乳液、水溶液或在非水性液体中的悬浮液或分散体的形式。

3. 如权利要求 2 所述的聚合物共混物，其中所述聚合物共混物在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 5%，在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 20% 或更大。

15 4. 如权利要求 1 所述的聚合物共混物，其中所述聚合物共混物在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 40% 或更大。

5. 如权利要求 3 所述的聚合物共混物，其中所述聚合物共混物在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值基本上为零。

20 6. 如权利要求 3 所述的聚合物共混物，其中所述第二种聚合物是线型的，
并且其主链分子量为 $5 \times 10^6 - 20 \times 10^6$ 。

7. 如权利要求 3 所述的聚合物共混物，其中所述第一种聚合物和所述第二种聚合物具有相同的化学组成。

25 8. 如权利要求 1 所述的聚合物共混物，其中以所述聚合物中重复单元的总摩尔数计，所述第一种聚合物和所述第二种聚合物中的至少一种聚合物包含至少 20 摩尔%的阳离子型单元。

9. 如权利要求 1 所述的聚合物共混物，其中所述第一种聚合物和所述第二种聚合物中的至少一种聚合物包含(甲基)丙烯酰胺的重复单元。

30 10. 如权利要求 1 所述的聚合物共混物，其中以所述聚合物中重复单元的总摩尔数计，所述第一种聚合物和所述第二种聚合物中的至少一种聚合物包含至少 30 摩尔%的季铵化二烷基氨基(烷基)丙烯酸酯单元。

11. 如权利要求 7 所述的聚合物共混物，其中所述第一种聚合物和所述第二

种聚合物中的每一种聚合物是丙烯酰胺和 2-丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物。

12. 一种制备如权利要求 1 所述的聚合物共混物的方法，它包括下述步骤：

5 (i) 提供分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型、结构化第一种聚合物的第一种油包水型乳液，

(ii) 提供分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型第二种聚合物的第二种油包水型乳液，所述第二种聚合物是线型的或结构度比所述第一种聚合物的低，

(iii) 使所述第一种和所述第二种油包水型乳液中的至少一种乳液经破乳条件，和

10 (iv) 将所述第一种和所述第二种乳液以一定的相对量物理共混，从而获得在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 10% 并在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 10% 或更大的聚合物共混物溶液。

13. 一种对悬浮固体的分散体进行脱水的方法，它包括下述步骤：

15 (a) 在分散体中加入有效量的 权利要求 1 的聚合物共混物，和
(b) 进行脱水。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中悬浮固体是废活性污泥。

15. 一种使用聚合物絮凝剂经絮凝对废活性污泥进行脱水的方法，它包括同时或顺次在污泥中加入下述 (i) 和 (ii) 的步骤：

20 (i) 主链分子量大于 1×10^6 的水溶性、阳离子型、结构化的第一种聚合物，
和

(ii) 主链分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型的第二种聚合物，所述第二种聚合物是线型的或结构度比所述第一种聚合物的低，所述第一种和第二种聚合物的加入量为在所述污泥中形成一种聚合物共混物，其中所述聚合物共混物在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 10%，在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 10%
25 或更大，随后对污泥进行脱水。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其中所述第一种和第二种聚合物中的每一种聚合物以选自固体、油包水型乳液、水溶液或在非水性液体中的悬浮液或分散体的形式加到污泥中。

30 17. 如权利要求 15 所述的方法，其中形成在 0.001M 的 NaCl 中的沉降值小于 5% 并在 1M 的 NaCl 中的沉降值为 20% 或更大的聚合物共混物。

18. 一种使用聚合物絮凝剂经絮凝对污泥进行脱水的方法，它包括下述步骤：

(a) 测量所述待脱水的污泥的第一种样品对第一种聚合物的用量-絮凝特性值，所述第一种聚合物是主链分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型的结构化聚合物，

5 (b) 测量所述污泥的至少一个第二种样品对至少一种第二种聚合物的所述用量-絮凝特性值，所述第二种聚合物是主链分子量至少为 1×10^6 并且是线型的或结构度低于所述第一种聚合物的水溶性、阳离子型聚合物，和

(c) 以在步骤(a)和(b)中测得的所述用量-絮凝特性值为依据，确定最佳聚合物絮凝剂，它是权利要求 1 的聚合物共混物。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述测得的用量-絮凝特性是排水速率。

用于脱水的改进的聚合物共混物及其制备方法和在脱水中的应用

5 发明的背景

絮凝是一种通过附聚固体而使悬浮固体脱水的方法。絮凝实质上改进了包括那些用于矿物、造纸、废水处理和油田应用的各种类型悬浮固体的脱水速率。

10 自二十世纪五十年代以来合成聚合物絮凝剂已在工业上用作处理悬浮固体的絮凝剂。然而，由于现时关注环境保护、淤泥焚化、运输和处置费用，日益希望提供与常规聚合物絮凝剂相比能以较低的用量达到令人满意的脱水程度的聚合物絮凝剂。

本发明提供使用高分子量、水溶性、阳离子型聚合物絮凝剂对悬浮固体（包括那些经常在废水处理、采矿和造纸工业中碰到的悬浮固体）进行脱水15 的组合物和方法，以及制造所述组合物的方法。

在已有技术中通过使用支化或交联剂使线型聚合物絮凝剂“结构化”（structured）。聚合物的结构化由 J. E. Morgan 等在 Adv. Chem. Ser., 187 卷, 235—52(1980)中披露。美国专利 4720346 和 4943378 描述了使用干粒度低于 10 微米(μm)的交联的阳离子型聚合物颗粒。

20 美国专利 5152903 和 5340865 披露了使用交联的阳离子型聚合物微粒的絮凝方法。美国专利 3235490 描述了一种使用交联聚丙烯酰胺的絮凝方法。美国专利 3968037 提出了一种使用交联阳离子型乳液聚合物从活性污泥中释出水的方法。增稠水性介质所用的方法和组合物披露于美国专利 4059552 和 4172066 中。转让给本发明受让人并且全部在此参考引用的未审定美国专利25 申请 08/028916、08/028,001、07/437258、08/454974 和 08/455419 描述了使用阳离子型、高分子量、水溶性、支化聚合物来絮凝悬浮固体的方法。

“沉降值”随聚合物中存在的结构化程度而变，因此它可用作聚合物中结构化程度的一种度量。“沉降值”是水溶性或水溶胀聚合物在盐溶液中的离心场中沉降速度的灵敏指标。沉降值小于 10%意味着聚合物在盐溶液中处30 于离心场时很少或不趋于沉降。沉降值是这样测定的，制备一特定聚合物在规定的浓度的 NaCl 中的溶液，在一段给定的时间内将部分溶液进行离心分离，

然后如从未离心部分和离心部分的上层清液的紫外(UV)吸收度来测量聚合物浓度。对于含丙烯酰胺的聚合物,业已发现 215 纳米的波长是有用的。沉降值 ΔUV 代表离心部分的吸收度与未离心部分的吸收度相比,它计为 $\Delta UV = (\Delta A(\text{未离心}) - \Delta A(\text{离心})) / \Delta A(\text{未离心})$, 其中 $\Delta A = A(\text{聚合物溶液}) - A(\text{盐溶液})$, A 为测得的紫外吸收度。将这样算得的值乘以 100 获得以百分数表示的沉降值。

已有技术中已知共混不同特性的聚合物,以提供改进特性的絮凝剂。例如,许多人曾提出将高分子量(一般超过 1 百万)阳离子型聚合物的逆乳液与低分子量(低于 1 百万)阳离子型聚合物的逆乳液混合,获得稳定性改进的絮凝剂(如美国专利 5100951 和 5169540)或脱水性能改进的絮凝剂(如美国专利 5405554 和 5643461)。

美国专利 4943378 披露了比粘度约为 10 (在 34°C 时在 0.5% 去离子水溶液中用毛细管粘度计测量) 并且包含干粒度低于 $10\mu\text{m}$ 的交联水不溶性、水溶胀性聚合物颗粒的聚合物絮凝剂。在一个实例中,这些颗粒絮凝剂可以通过将溶解的聚合物与颗粒,通常是不溶性聚合物混合而制得,所述聚合物可以由相同的单体制得并且仅在交联度上不同。

美国专利 4950725 提出了为聚合物颗粒的所需应用,必须使由水溶性烯属不饱和单体和单体混合物制成的交联、颗粒状、水不溶性但水溶胀性聚合物的性能达到最佳,这是通过在均匀的反应条件下,尤其是通过加入交联剂和/或选择交联剂的方式控制下进行聚合反应而实现。从这个意义上说,最终聚合物颗粒中的结构化程度受所需的目的影响。

另一种获得具有改进性能的聚合物絮凝剂的方法是通过将两种具有所需单个特性的聚合物乳液混合,形成具有两种或多种不同水性液滴大小分布或模式的多模态聚合物乳液体系。例如参见 W095/14728 和在此讨论的背景技术。

最后,参考 W097/18167,该文献披露了使用体积粘度与标准粘度之比(BV/SV)约为 300—500 并且沉降值约为 10% 或更小的阳离子型、水溶性或水溶胀性聚合物作为絮凝剂。与沉降值一样,BV/SV 之比随阳离子型聚合物中存在的结构化程度而变。

在某些应用中,用线型聚合物絮凝剂无法达到可接受的絮凝特性,为了满足特性需求,必须使用结构化聚合物。然而,结构化聚合物所需的用量通

常比线型聚合物的高，因此它不仅涉及较高的费用，而且这些较高的使用率会加重环境的负担。

发明的概述

5 现在意想不到地发现通过形成结构化、高分子量、离子型聚合物与线型或至少较小结构化、高分子量、离子型聚合物的共混物，可以在某些情况下达到与高度结构化聚合物相类似程度的脱水特性，但用量减少。

较大结构化聚合物与线型或较小结构化聚合物形成共混物的另一个优点是它能让使用者设计出最适于所讨论环境的絮凝剂的脱水特性。

10 当然事实上，已有技术的共混物可以组成线型聚合物和结构化聚合物的共混物，因为实际上结构化聚合物可以包含线型部分，而相反地，线型聚合物可以具有某些固有的链的非线型。然而，就我们所知已有技术事先并未有意提出将结构化聚合物与线型或较小结构化聚合物以本文提出的受控方式进行混合，也没有预料到已有技术的共混物本身能符合本发明的沉降值要求。

15 本发明的其它特征和优点将从下面详细的描述中明显看出。

按本发明的一个方面，提供一种油包水型聚合物乳液，其中水相包含下述(i)和(ii)的共混物：

(i)分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型、结构化的第一种聚合物，
和

20 (ii)分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型的第二种聚合物，所述第二种聚合物是线型的或结构度 (degree of structure) 比所述第一种聚合物的低，所述聚合物共混物在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 10%，在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 10%或更大。

本发明的另一个方面是提供一种聚合物共混物的水溶液，它包含：

25 (i)分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型、结构化的第一种聚合物，
和

(ii)分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型的第二种聚合物，所述第二种聚合物是线型的或结构度比所述第一种聚合物的低，所述聚合物共混物在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 10%，在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值
30 为 10%或更大。

本发明还提供一种聚合物共混物，它包含：

(i) 分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型、结构化的第一种聚合物，
和

(ii) 分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型的第二种聚合物，所述第二种聚合物是线型的或结构度比所述第一种聚合物的低，所述聚合物共混物
5 在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 10%，在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 10% 或更大。

本发明还提供一种对悬浮固体的分散体进行脱水的方法，它包括下述步骤：

(a) 在分散体中加入有效量的絮凝剂，该絮凝剂是本发明的聚合物乳液
10 或聚合物共混物，和

(b) 进行脱水。

本发明的特定方面是提供一种使用聚合物絮凝剂经絮凝对废活性污泥进行脱水的方法，它包括同时或顺次在污泥中加入下述(i)和(ii)的步骤：

(i) 分子量大于 1×10^6 的水溶性、阳离子型、结构化的第一种聚合物，
15 和

(ii) 分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型的第二种聚合物，所述第二种聚合物是线型的或结构度比所述第一种聚合物的低，所述第一种和第二种聚合物的加入量为在所述污泥中形成聚合物共混物，其中所述聚合物共混物在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 10%，在 1M 的 NaCl 中测得的沉降
20 值为 10% 或更大，随后对污泥进行脱水。

本发明还提供一种使用聚合物絮凝剂经絮凝对废活性污泥进行脱水的方法，它包括同时或顺次在污泥中加入下述(i)和(ii)的步骤：

(i) 主链分子量大于 1×10^6 的水溶性、阳离子型、结构化的第一种聚合物，和

(ii) 主链分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型的第二种聚合物，所述第二种聚合物是线型的或结构度比所述第一种聚合物的低，所述第一种和第二种聚合物的加入量为在所述污泥中形成一种聚合物共混物，其中所述聚合物共混物在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 10%，在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 10% 或更大，随后对污泥进行脱水。在所述方法中，所述第一
25 种和第二种聚合物中的每一种聚合物以选自固体、油包水型乳液、水溶液或在非水性液体中的悬浮液或分散体的形式加到污泥中。而且其中形成在 0.001M 的 NaCl 中的沉降值小于 5% 并在 1M 的 NaCl 中的沉降值为 20% 或更大的聚合物共混物。
30

本发明还提供一种使用聚合物絮凝剂经絮凝对污泥进行脱水的方法，它
35 包括下述步骤：

(a) 测量所述待脱水的污泥的第一种样品对第一种聚合物的用量-絮凝特性值，所述第一种聚合物是主链分子量至少为 1×10^6 的水溶性、阳离子型的结构化聚合物，

(b) 测量所述污泥的至少一个第二种样品对至少一种第二种聚合物的所述用量-絮凝特性值，所述第二种聚合物是主链分子量至少为 1×10^6 并且是线型的或结构度低于所述第一种聚合物的水溶性、阳离子型聚合物，和
40

(c) 以在步骤(a)和(b)中测得的所述用量-絮凝特性值为依据，确定最佳聚合物絮凝剂，它是上述聚合物共混物。在所述方法中，所述测得的用量-

絮凝特性是排水速率。

附图的简要说明

图 1—5 是表明本发明聚合物共混物的用量特性曲线图。

5

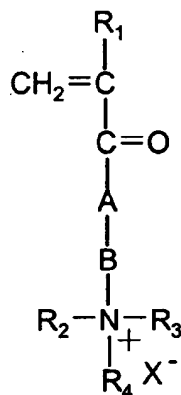
较好实例的详细描述

本发明所用的阳离子型、水溶性聚合物的分子量高，即分子量高于 1×10^6 ，较好 3×10^6 ，通常高于 5×10^6 。

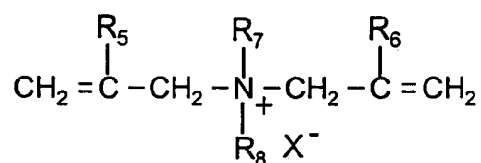
众所周知，结构化聚合物的分子量极难测定，原因是存在有超高分子量的大分子部分，通常是非线性拓扑。此部分的分子量易超过 100×10^6 ，并且难以用目前的技术确定其量。在这些情况下，若已知样品只包含线型分子并且转化系数（特性粘度对分子量）是已知的，我们使用常规方法如在“聚合物表征” Schroder and Arnat, Hansen Publishers, (1989), 53—62 页中所述的光散射强度或特性粘度（用光散射强度校准）确定在类似聚合条件但不存在会引起结构化的支化剂或交联剂的情况下形成的聚合物的主链分子量。因此，在本说明书中，结构化聚合物的分子量值是指相应线型聚合物主链的分子量。

本文所用的高分子量、阳离子型、水溶性聚合物是通过将阳离子型烯属不饱和单体单独或与共聚单体经聚合制得。高分子量、阳离子型、水溶性或水溶胀性聚合物也可经下述方法制得，聚合或共聚合非离子型单体如丙烯酰胺，形成非离子型聚合物如聚丙烯酰胺，将所述非离子型聚合物官能化，以将阳离子基团，较好是可被季铵化的叔氨基甲基赋予聚合物。

本发明实践中有用的阳离子型单体包括二烯丙基二甲基氯化铵；丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵；甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵；(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯化合物；及其季铵化物和盐，例如甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯氯代甲烷盐；N,N-二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺单体；及其盐和季铵化物，例如 N,N-二烷基氨基乙基丙烯酰胺；甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵；1-甲基丙烯酰基-4-甲基哌嗪等。季铵化的(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯单体较好，丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵则最好。阳离子型单体一般具有下述结构式：



其中 R_1 为氢或甲基； R_2 为 C_1 - C_4 的低级烷基； R_3 为 C_1 - C_4 的低级烷基； R_4 为氢， C_1 - C_{12} 的烷基，芳基或羟乙基，并且 R_2 和 R_3 或 R_2 和 R_4 可以连接成含一个或多个杂原子的环，X 为酸的共轭碱，A 为氧或 $-NR_1-$ ，其中 R_1 定义如上，B 为 C_1 - C_{12} 的亚烷基；或



其中 R_5 和 R_8 为氢或甲基, R_7 为氢, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的烷基, 苄基或羟乙基; X 定义如上。

适用于本发明实践的非离子型单体通常包括丙烯酰胺类; 甲基丙烯酰胺类; 和 N -烷基丙烯酰胺类, 例如 N -甲基丙烯酰胺; 和 N,N -二烷基丙烯酰胺类, 例如 N,N -二甲基丙烯酰胺。以丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺为较好。以聚合物中重复单元的总摩尔数计, 例如 10 摩尔%或更少的少量的微溶性非离子型单体, 例如丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯腈等也是合适的。

包含一个或多个阳离子型单体的重复单元的阳离子型均聚物可以在本发明中使用。较好的是一种或多种诸如丙烯酰胺的非离子型单体可与一种或多种诸如丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的阳离子型单体进行共聚合, 获得阳离子型共聚物。以聚合物中重复单元的总摩尔数计, 阳离子型共聚物较好由至少约 20 摩尔%阳离子型单体的重复单元组成。在本文中当涉及聚合物中重复单元的摩尔%时, 所有的摩尔%均以共聚物中重复单元的总摩尔数为基准计。更好的是共聚物由至少 25 摩尔%阳离子型单体的重复单元组成; 共聚物由至少 30 摩尔%阳离子型单体的重复单元组成则最好。

使聚合物的非离子型重复单元官能化也可以使聚合物带上阳离子电荷。例如, 聚合物主链上的丙烯酰胺单元可与有效量的甲醛和仲胺或它们的复合物以本身已知的方法进行反应, 形成带有在低 pH 值下是阳离子型的侧接叔氨基甲基基团的 Mannich 丙烯酰胺, 或者按本领域技术熟练者已知的方法, 例如参见在此参考引用的美国专利 5037881, 4956399 和 4956400 中所披露的方法可使叔氨基甲基基团季铵化, 形成阳离子型侧接基团。本发明实践中有用的甲醛类选自甲醛, 低聚甲醛, 三聚甲醛, 或甲醛水溶液等。有用的仲胺选自二甲胺, 甲乙胺, 二乙胺, 甲戊胺, 二丁胺, 二苄胺, 哌啶, 吗啉, 乙醇甲胺, 二乙醇胺, 或它们的混合物。特别好的是其中的甲醛包括甲醛水溶液而仲胺包括二甲胺的方法。也考虑使用甲醛-仲胺复合物, 例如 N,N -二甲基氨基甲醇。

包含非离子型基团的主链聚合物可以完全由非离子型基团组成，或在使之含有阳离子型基团的官能化反应之前可由部分非离子型基团和部分离子型基团组成。较好的做法是，经已知方法使聚丙烯酰胺乳液或微乳液聚合物进行聚合，形成前体聚合物，该前体聚合物经 Mannich 反应条件，并按在此参
5 考引用的美国专利 5037881, 4956399 和 4956400 中所披露的方法被任选地季铵化。较好的是至少约 20 摩尔%的重复单元带上阳离子电荷。更好的是至少约 30 摩尔%的重复单元带上阳离子电荷。较好也可达到约 80 摩尔%阳离子型重复单元带上阳离子电荷。

用于本发明特别好的阳离子型聚合物包含(甲基)丙烯酰胺重复单元，和
10 以聚合物中重复单元的总摩尔数计至少约 30 摩尔%的季铵化的二烷基氨基(烷基)丙烯酸酯单元。

最希望使用的是丙烯酰胺和丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物，尤其是那些含 5—65 摩尔%丙烯酰胺的共聚物。

尽管并不必需，但方便的是聚合物应具有相同的化学组成，因为这将有助于避免在共混聚合物之间发生的可能会引起诸如不稳定性的不想要的相互
15 作用。同样为此原因，较好的是聚合物应按类似的配方，如类似的油、表面活性剂、液滴大小等制成，以便在共混时确保良好的相容性。

需要让构成共混物的聚合物具有一定的阳离子度(cationicity)，一般是从 20 摩尔%至完全带电。共混物可以由具有不同阳离子度的聚合物构成，
20 以达到对应用来说是最佳的平均离子度(ionicity)。

为了形成结构化聚合物，单体的聚合通常是在支化剂或交联剂存在下进行，形成支化或交联的均聚物或共聚物。支化剂通常包括含至少两个双键或至少一个双键和一个反应基或至少两个反应基的化合物。多官能支化剂应至少具有一些水溶性。多官能支化剂较好包括含至少两个双键的化合物，如亚
25 甲基双丙烯酰胺；亚甲基双甲基丙烯酰胺；聚乙二醇二丙烯酸酯；聚乙二醇二甲基丙烯酸酯；N-乙烯基丙烯酰胺；二乙烯基苯；三烯丙基铵盐；N-甲基烯丙基丙烯酰胺等。同样较好的是含至少一个双键和至少一个反应基的多官能支化剂，它包括丙烯酸缩水甘油酯；丙烯醛；羟甲基丙烯酰胺等。含至少两个反应基的多官能支化剂包括醛类如乙二醛；二环氧化合物和表氯醇等。
30 亚甲基双丙烯酰胺(“MBA”)通常是较好的支化剂。其它可以使用的支化剂是二丙烯酸四甘醇酯，二甲基烯丙基氨基乙基丙烯酸酯氯化铵，二烯丙氧基

乙酸钠盐，二烯丙氧基酰胺，三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯，N-烯丙基丙烯酰胺和在美国专利 4950725 中披露的支化剂。

支化剂的浓度取决于所涉及的试剂，当然也取决于想要赋予的结构度。作为举例说明，以单体的重量计，MBA（一种较好的交联剂）的浓度通常达 100 ppm，较好达 50 ppm，但对于二甲基烯丙基氨基乙基丙烯酸酯氯化铵来说，以单体的重量计，其浓度可达 1000 ppm，尽管通常小于 300 ppm。

需要使本文所用的聚合物具有被完全水合并且在纯水中不沉降的能力（potential），因此所用的支化剂的量不应如此之大，以致于结构发展到使聚合物变成水不溶性的程度。因此，把本文中的聚合物叫做“水溶性”，尽管水溶胀性聚合物也包括在本发明的范围内，条件是它保持完全水合并且在纯水中不沉降。

下面将更详细地讨论宜将结构引入本文所用聚合物中的程度。

若需要的话，聚合也可以在链转移剂存在下进行。这有助于控制加到聚合物中的所需的结构度。许多这种链转移剂对本领域的技术熟练者来说都是已知的，它们包括乳酸和醇类如异丙醇，硫醇类如 2-巯基乙醇，硫代酸类，亚磷酸盐类如亚磷酸氢钠（sodium hydrophosphite）和亚硫酸盐类。较好的链转移剂是异丙醇和乳酸。

若使用链转移剂，其用量部分将取决于所选择的特定的链转移剂，因为它们在链转移过程中具有不同的效率。在异丙醇的情况下，其浓度一般达单体总含量的 2 重量%，对于乳酸，其量最高达 1 重量%是较通常的情况，一般小于 0.4 重量%，例如为 0.2—0.3 重量%。

聚合可以采用常规的逆乳液聚合技术进行。这些技术对本领域的技术熟练者来说是皆知的。例如，如在此参考引用的美国专利 3284393 中所述，乳液聚合法通常包括制备两相。水相由溶解在去离子水中的一种或多种单体、支化剂（若存在的话）和链转移剂（若存在的话）以及若需要的话本领域技术熟练者皆知的其它添加剂如稳定剂和 pH 值调节剂组成。油相通常包含一种或多种表面活性剂的水不溶性烃溶液。将水相和油相混合，在常规的设备中均化，形成一乳液，用惰性气体鼓泡或以其它方式脱氧，然后以常规方式引发聚合。

为稳定起见，可以使用任何常规的添加剂。合适的添加剂包括亚硫酸铵、乙二胺四乙酸（二钠盐）和二亚乙基三胺五乙酸盐（五钠盐）。参见现代塑

料百科全书/88, McGraw Hill, 1987 年 10 月, 147—8 页。

任何常规的引发剂都可用于引发聚合, 它们包括热、氧化还原和紫外辐射引发剂。适用于本发明的是偶氮二异丁腈; 亚硫酸钠; 偏亚硫酸氢钠; 二盐酸 2, 2'-偶氮双(2-甲基-2-脒基丙烷); 过硫酸铵, 六水合硫酸亚铁铵和
5 有机过氧化物等。

如上所述, 本发明是以改进脱水特性的聚合物絮凝剂可通过将结构化、阳离子型、高分子量、水溶性聚合物与较小结构化有时较好是线型、阳离子型、高分子量、水溶性聚合物混合制得这一发现为基础的。

更具体地说发现改进的脱水特性可以在形成一种在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 10% 并在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 10% 或更大的聚合物
10 共混物时而获得。

在本发明中, 沉降值经下述方法测定: 先将聚合物乳液或聚合物溶液沉淀到有机溶剂如丙酮中以除去紫外(UV)吸收物质如表面活性剂来分离聚合物样品, 然后收集并干燥聚合物。接着制备聚合物溶液, 它是在去离子水中搅拌分离出来的聚合物直至溶解或形成均匀的组合物, 加入 NaCl 溶液, 获得
15 聚合物浓度为 0.05% 而 NaCl 浓度为(a)0.001M 和(b)1M 的聚合物溶液。在丙烯酰胺和阳离子酯的共聚物的情况下, 应使用无机酸如盐酸将溶液的 pH 值调节到 pH 值为 3—4 的范围内, 以避免在相邻丙烯酰胺和阳离子酯基之间的化学反应(参见 Draney 等的“聚合物预印”(Polymer Preprints), 31(2),
20 500(1990), 其中指出在 pH 值为 7—8 的条件下会导致可沉降的相, 这种可沉降相的存在会在测定沉降值时造成读数上的错误)。然后将部分聚合物溶液在约 18,000×G(重力)和 22℃下离心约 60 分钟, 测量未离心部分和离心部分的上层清液在 215 纳米(nm)处的紫外吸收度。沉降值等于 $\Delta A / A$, 它等于 $(\Delta A(\text{未离心}) - \Delta A(\text{离心})) / \Delta A(\text{未离心})$, 其中 $\Delta A = A(\text{聚合物溶液}) - A(\text{盐溶液})$, A 为在 215 nm 处测得的紫外吸收度。合适的离心机是 Labnet
25 ZK380 离心机, 它具有在 13,000 rpm 和 22℃恒温下旋转的固定角度的转子。使用流通型紫外检测器(flow-through UV detector)(ABI 型号为 875A), 用 Harvard 注射泵以每分钟约 0.5 毫升的排出方式抽出溶液通过检测器, 可以进行紫外吸收度的测量。基本上与在此所用的相当的其它类型的设备对本领域
30 技术熟练者来说是众所周知的。

如前已述, 沉降值是聚合物中存在的“结构”度的度量。在此所用的术

语“结构”是指大分子链的基本拓扑键合方式(basic topological linkage pattern)。本文所用的结构化聚合物包含至少统计上显著量的大分子链,该大分子链至少具有某些非线性拓扑特征,如支化点、交联或微网络。同样地,从此处使用的意义上说,结构化聚合物不含任何明显宏观的凝胶相。

5 现在,在盐溶液中,被聚电解质(即离子型聚合物)占据的体积往往随盐浓度的提高而减小。而后大分子的结构化部分(微网络化和支化的较高分子量相占主导)在离心场中不再抗沉降。因此,在此试验中,即使是非常高分子量如 $5 \times 10^6 - 20 \times 10^6$ 的线型聚合物在整个盐浓度范围内也不显示出紫外吸收度的损失(沉降值=0%),相反结构化聚合物将视大分子中存在的结
10 构化程度和溶液中盐浓度而沉降至一定的程度,因此即使在某些盐浓度时也显示出确定的沉降值。

按本发明,我们发现能提供最佳脱水特性的聚合物共混物是这样一些共混物,它们在盐浓度低即 0.001M 的 NaCl 中不显示出或仅有低的(小于 10%)的沉降值,但在 1M 的 NaCl 中沉降值明显增大,即高于 10%。这样,可以将
15 本发明想象成这样一种发现,即通过设计出一种聚合物共混物,它含有选择比的线型与支化组分同时避免存在较高交联度的组分(即即使在盐浓度低时也会沉降出来的那些组分),就可以确保优异的脱水特性。

本发明较好的实例使用中等结构化聚合物作为有最高结构化程度的共混组分,因为高结构化程度会在聚合物样品中生成无效的部分,即在 0.001M
20 的 NaCl 中就会沉降出来的部分,该部分仅提高用量而无任何附加的优点。

作为另一共混组分,较好是使用线型或略微结构化的聚合物。

因此,本发明较好的聚合物共混物在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值小于 5%,在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 20%或更大,更好的是在 0.001M 的 NaCl 中测得的沉降值基本上为零,在 1M 的 NaCl 中测得的沉降值为 40%
25 或更大。

本发明的聚合物共混物可以各种不同的方式制得并使用。它们尤其可经下述方法制得,将分开制得的较大结构化和较小结构化或线型聚合物的油包水型乳液物理混合,所得包含聚合物共混物的混合乳液可以用于如脱水应用中,或者可以采用常规技术对共混物进行干燥,以回收固体形式的聚合物共
30 混物。重要的是乳液应彻底混合。为了确保共混乳液的良好的相容性,较好的是共混的乳液由类似的配方如油、表面活性剂等制成。然而,若所需的稳

定剂如附加表面活性剂、油溶性聚合物来增稠连续相，则在共混乳液时可以加入 pH 值调节剂（酸、碱、缓冲液）和自由基清除剂，以提高共混物抗相分离和化学降解的稳定性。

在此方法的改进中，在分别完成形成较大结构化和线型或较小结构化聚合物的聚合反应之前，可以共混各聚合物乳液。更具体地说，各聚合物乳液的共混可以在这样一个阶段进行，即当聚合反应能继续完成以生成相互之间基本独立的共混物，即当不再可能发生交联剂的液滴间转移时。在共混步骤后，让聚合反应进行完全，从而原位形成最终的聚合物共混物。

也可以这样来形成本发明的聚合物共混物，即让至少一种含聚合物的乳液经破乳条件（breaking conditions），而后进行共混，从而形成聚合物共混物的水溶液。聚合物共混物的水溶液也可以这样形成，即将经干燥从混合乳液中回收的固体聚合物共混物溶解、分散或悬浮在水中，或者混合预溶解的干聚合物溶液。类似地，此方法可用于形成聚合物共混物在非水性液体中的溶液或悬浮液，所述非水性液体对使用聚合物共混物的整个脱水过程无害，它例如是极性有机液体如醇类、二醇类、酮类、醛类、醚类、酯类等。

固体聚合物共混物也可以通过分别将较高结构化聚合物和较小结构化或线型聚合物的预干燥乳液共混而制得。

无论用哪一种方法形成乳液、溶液、分散体或固体形式的聚合物共混物，关键是共混组分的量应能形成在稀和浓盐溶液中的沉降值分别如上所述的共混物。然而，在通常的操作参数中，可以通过本发明来设计聚合物共混物，以达到每一应用给定的脱水特性，但考虑到最高排水速率并非总是希望的，在某些情况下最佳的脱水特性可以是所达到的排水速率和达到该排水速率所需的用量之间的权衡的结果。这种权衡在本发明中很简单地就可达到，因为所需要的全部做法就是使用较大结构化聚合物和较小结构化或线型聚合物获得特性数据，而后以这些数据为依据，也可以从不同共混比的试验聚合物共混物获得的数据来设计合适共混比的共混物，以获得所需的用量-脱水特性平衡。

例如，为获得用乳液形式的聚合物共混物处理污泥如废活性污泥的实验室排水速率-用量曲线，我们提出下述实验室步骤，所述曲线而后可用于确定对污泥进行脱水的最佳共混比。

污泥是从废物处理厂中得到，由于重力沉降过夜而使其变稠。滗析除去

上层清液，将样品冷藏直到用于试验。在试验前，使样品暖至室温。丢弃四天以上的污泥样品。用手持 Braun 混合机将待试验的聚合物乳液以聚合物浓度为 0.2 重量%破乳至自来水中约 15 秒钟。然后将此聚合物储备溶液在使用前陈化约 30 分钟。

- 5 将污泥样品（200 克）称重到方形容器中。接着，将聚合物储备溶液的不同体积的等分部分注入各含有污泥样品的方形容器中，用装有平叶片搅拌器（这些叶片几乎横跨容器的宽度）的控速的高架混合器以 1000 rpm 的速度混合容器内物质 5 秒钟。选择足够数目（通常是 4—6 个）的聚合物用量，以获取特性-用量曲线的全部特征。一旦以这种方式用聚合物对污泥进行调整，
- 10 随后立刻将调整的污泥倒入装有金属丝网（wire screen）的漏斗中。滤液通过网排到烧杯中，该烧杯放在将数据转换成计算机基电子数据表的秤上。所记录的数据是 10 秒钟后收集的滤液的体积数。

- 在进行确定最佳共混比的试验中，将聚合物共混物对照“高端”和“低端”参照进行试验，因为废活性污泥的特性每天都有变化，即使是来自同一
- 15 工厂。低端参照一般是略微结构化的 AMD-Q9 共聚物，而高端参照一般是中等结构化的 AMD-Q9 共聚物。低端和/或高端参照可以是但并不必是打算共混在一起的聚合物。

- 当然，在使用本发明的聚合物共混物获取经验时，技术熟练操作人员通常可以确定具有足够精确度的适当的共混比，而无需每天都获取特性-用量曲
- 20 线。

尽管通常可以通过共混两种聚合物（即较大结构化聚合物与线型或较小结构化聚合物）获得所需的脱水特性，但共混两种以上聚合物，例如三种、四种或更多种聚合物，其中各聚合物具有不同的结构度，以获得具有所需准确特性的絮凝剂，这也在本发明的范围内。

- 25 如前所述，通过共混物的性能而非任何预定的重量比来确定聚合物组分之间的共混比。虽然如此，在实践上我们发现结构化聚合物与线型或较小结构化聚合物的共混重量比通常为 90:10 至 10:90，在许多情况下，较大结构化聚合物在共混物中所占的比例大于 50 重量%。

- 本发明从悬浮固体的分散体中释出水的絮凝和脱水法通常以下述方式进行，将聚合物共混物溶液或直接以其乳液的形式加到悬浮固体中，将悬浮固
- 30 体与聚合物混合以絮凝固体，然后较好是使用常规的脱水设备如离心机、压

带机、活塞压机、过滤器等进行脱水，从悬浮液中除去水。

然而，也可以这样来进行脱水，即将较高结构化聚合物和线型或不太高结构化聚合物分别加到待脱水的悬浮固体分散体中，从而在悬浮固体本身中形成所需的聚合物共混物。在此实例中，聚合物较好是基本上同时加入，以便在聚合物显著地吸收到悬浮固体上之前原位形成聚合物共混物。

本发明的聚合物共混物可用于简化许多包括工业污泥在内的固体/液体的分离，使废水处理应用中的悬浮固体脱水，用于诸如造纸中纤维素悬浮液的排水，并可用于如在陶瓷加工中各种无机悬浮液的沉降。

然而，本发明的共混物特别适用于对污泥，尤其是对包含生物处理过的悬浮液的污泥进行脱水。通常来讲，污泥是任何稠厚的粘性物质，一般是沉降物或过滤过的废物。废活性污泥是指用微生物的代谢反应经历需氧悬浮生长和生物处理通过转变和除去高氧需求的物质以产生高质量废水后的污泥。这个产生废活性污泥的过程降低了废水中溶解的颗粒和胶体状有机污染物的浓度。另外，这个过程也降低了废水中氨的浓度(硝酸化反应)。氨是一种在高浓度时对水生生物有毒性的无机污染物并对接受的水产生有氧需求。

延时曝气是一种废活性污泥的作业过程，它是将废水保持在曝气池中 18 小时或更长的时间，在夺去微生物维持它们全体的足够食物的介质中进行操作。因此微生物为有限的食物供给进行积极的竞争，甚至使用它们自己的细胞质作为食物。这种高度竞争状态导致了高度处理过的废水，而产生的污泥少。参见在此参考引用的城市废水处理厂的操作实践手册 11(Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, Manual of Practice, MOP 11), Vol 11, 1990, pp. 418-419 和 501-516。本文中所用的延时曝气污泥是指已经历过延时曝气条件的废活性污泥。或者，对于本发明，延时曝气污泥是指具有一般与延时曝气活性污泥有关的类似的化学和/或物理特性的污泥。

因此本发明的一个重要方面是涉及对污泥，更好是对废活性污泥，最好是对延时曝气的污泥进行脱水的方法。

聚合物共混物的最佳用量按本领域技术熟练者众所周知的常规试验法加以确定。正如已经指出，发现对于给定的用量范围，本发明的聚合物共混物能提供比共混物单个组分在此用量时所达到的大的脱水能力。这是本发明的一个重要技术优点。

而且，本发明的聚合物共混物能在典型的结构化聚合物的宽用量范围内

进行操作。此性能可有利于更强的水处理过程。

在通过将本发明所述的单个聚合物共混来制造聚合物絮凝剂中也存在着重要的制造优点。例如，交联剂浓度的小偏差，或者起始反应物（例如油、表面活性剂、单体）或过程条件（如混合、温度分布、引发速率）的改变都会对聚合过程获得的结构度产生相当显著的影响。因此难以制得质量一致的结构化聚合物。此问题在本发明中被避免，因为重要的是，这是最终聚合物共混物由其沉降值确定的结构特征，而不是单个聚合物组分本身的结构度。这样，由聚合过程所导致的所需的结构度的任何偏差可在共混过程中得到补偿。

10 下述实施例说明本发明。它们不被理解为以无论任何方式来限制权利要求书。

在实施例 1—6 的每个实施例中，所制得的阳离子型共聚物是高分子量的，即由未结构化母体聚合物在 1M NaCl 溶液中的 0.1% 溶液的粘度确定的分子量高于 5×10^6 （这种溶液的粘度和分子量的相互关系预先从光散射强度测量中确立）。

实施例 1

制备结构化的 AMD-AETAC 共聚物乳液

本实施例描述了使用 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联剂和异丙醇链转移剂来制备丙烯酰胺（AMD）（60 摩尔%）和丙烯酸二甲氨基乙酯，氯代甲烷季盐（AETAC）（40 摩尔%）的结构化阳离子型共聚物的逆乳液。

将下述各组分混合在一起制备水相：

丙烯酰胺（50%水溶液）	210.00 克
丙烯酸二甲氨基乙酯，氯代甲烷季盐（80%溶液）	238.74
去离子水	120.00
柠檬酸（无水）	17.76
二亚乙基三胺五乙酸，五钠盐（40%）	0.74
异丙醇	2.16*
N,N'-亚甲基双丙烯酰胺	0.0030**
溴酸钠	0.015

*相当于以单体计为 0.73 重量%

**相当于以单体计为 10 ppm

使用 2.30 克 29% 的氨水将 pH 值调节到 3.5, 然后加入去离子水, 使总重量达 612.00 克。

油相经下述方法制得, 在 148.58 克石蜡族溶剂 (Escaid 110, Exxon) 中加入 11.13 克脱水山梨醇一油酸酯和 10.29 克乙氧基化线型醇混合物作为
5 第二种表面活性剂 (Alfonic 1412-7-Vista Chemical)。将水相加到油相中, 混合; 使用装有开槽头 (slotted head) 的 Ross 100L Mixer-Emulsifier 以 4800 rpm 的速度将粗乳液均化 20 秒钟。将单体乳液转移到 1 升装有挡板和 Teflon 浆式搅拌器、气体浸入管、排气管线和温度计的夹套式反应烧瓶中; 用 10 克油冲洗形成乳液所用的烧杯, 将此也加到树脂烧瓶中。用氮气
10 使反应混合物鼓泡 30—40 分钟。

在 24°C 时用流速为 6—10 cc/min 的二氧化硫气体 (在氮气中的浓度为 4000 ppm) 引发聚合, 使其在 35 分钟内放热至 40°C。在 20 分钟内使二氧化硫的流速逐渐提高到 16 cc/min, 同时让水循环通过反应器夹套将反应器温度保持在 40—42°C。然后在反应另外 3.5 小时的时间内保持 40—42°C 的温
15 度。

聚合完全后, 关闭氮气和二氧化硫。在 15 分钟内加入 8.0 克 Alfonic 1412-7 (破乳剂表面活性剂); 使乳液混合 40—90 分钟, 冷至室温。

所得共聚物的性能列于下表 I 中。

20 实施例 2—6

按实施例 1 所述的通常步骤制备另外一些 AMD 和 AETAC 的共聚物, 其中采用不同的共聚单体相对量和不同的 MBA 交联剂用量, 或者不采用任何交联剂。所得线型 (实施例 5 和 6) 或结构化 (实施例 2—4) 的阳离子型共聚物的组成和性能列于下表 I 中。

25

表 I

实施例 序号	共聚物中 AETAC 的 mol%	链转移剂 (wt%)	交联剂	SV (cps)	SED% 0.001M NaCl	SED% 1.0M NaCl
1	40	IPA 0.73%	MBA 10ppm	3.0	2	18
2	35	LA 0.3%	MBA 20ppm	1.9	0	40
3	55	IPA 0.52%	MBA 8ppm	3.0	0	24
4	55	LA 0.2%	MBA 30ppm	1.7	7	63
5	40	IPA 0.64%	无	3.5	0	0
6	55	IPA 0.5%	无	3.2	0	1

表 I 所用的缩写如下：

AETAC=丙烯酸二甲氨基乙酯，氯代甲烷季盐

5 IPA=异丙醇

LA=乳酸

MBA=N, N'-亚甲基双丙烯酰胺

SV=标准粘度

SED=沉降值

10 标准粘度 (SV) 值是在 25℃ 时采用带有 UL 连接器和 #00 心轴的 Brookfield 粘度计以 60 rpm 的速度来测量聚合物在 1M NaCl 中的 0.1% 溶液所得的粘度。

用上述方法测量在 0.001M NaCl 和 1.0M NaCl 中的沉降值。

15 实施例 7-12

制备线型或较小结构化聚合物和较高结构化聚合物的共混物

使用实施例 1-6 的聚合物乳液，通过机械混合乳液来制备六个聚合物共混物。

20 经下述步骤完成混合，在玻璃瓶中称重适量的待共混的聚合物乳液，确保瓶的约 1/4-1/3 是空的，以便进行合适的混合。然后将盖上盖子的瓶滚动约 1 小时，以确保用肉眼核实达到彻底的混合。

所得共混物的组成和 SED 值列于下表 II 中。

表 II

实施例 序号	共混种类 组分 1/组分 2	聚合物 组分 1	聚合物 组分 2	SED 0.001M NaCl	SED 1.0M NaCl
7	结构化/ 结构化	实施例 4 50wt%	实施例 3 50wt%	4	44
8	结构化/ 结构化	实施例 4 70wt%	实施例 3 30wt%	5	51
9	结构化/ 线型	实施例 4 90wt%	实施例 6 10wt%	6	57
10	结构化/ 结构化	实施例 2 50wt%	实施例 3 50wt%	0	32
11	结构化/ 结构化	实施例 2 90wt%	实施例 3 10wt%	0	38
12	结构化/ 线型	实施例 2 50wt%	实施例 5 50wt%	0	22

SED=沉降值

评价聚合物和聚合物共混物的脱水特征

- 5 评价实施例 1—6 的聚合物和实施例 7—12 的聚合物共混物对废活性污泥的用量-特性特征。试验的方案如下所述：

试验方案：

- 10 将 200 克废活性污泥（~1.5-2wt%固体）称重到方形容器中。若需要的话，通过重力沉降过夜来增稠污泥，然后离心除去上层清液。使用 CEM 微波炉经重量分析来核查固体含量。冷藏污泥，而后在试验前让其暖至室温。丢弃约 4 天以上的废活性污泥样品。

- 15 用手持 Braun 混合机将聚合物乳液以聚合物浓度为 0.2 重量%破乳至自来水中约 15 秒钟。然后将此聚合物储备溶液在使用前陈化约 30 分钟。将此聚合物储备溶液的不同体积的等分部分注入各含有污泥的方形容器中，然后用控速的高架混合器以 1000 rpm 的速度混合容器内物质 5 秒钟。混合器装有平叶片搅拌器，这些叶片搅拌器几乎横跨容器的宽度。选择足够数目的聚合物用量，以获取特性-用量曲线的全部特征；该个数通常为 4—6 个点。

一旦以这种方式用聚合物对污泥进行调整，随后立刻将调整的污泥倒入装有金属丝网的漏斗中。滤液通过网排到烧杯中，该烧杯放在将数据转换成计算机基电子数据表的秤上。记录下 10 秒钟后收集的滤液的体积数。

在每天进行试验时，在设置的数据中包括高端和低端参照，以便校正污泥中每天的变化。

所得的用量-特性曲线图示于附图的图 1—5 中。

对大部分本文所述的实施例来说，对废活性污泥可以获得在各种用量下按脱水速率测得的用量特性曲线。各试验实施例的数据如下所述。

用量：# /DT real = 实际聚合物的磅数 / 污泥的干吨数

10 DR：排水速率（10 秒钟内收集的滤液的毫升数）

实施例 1

#DT Real	DR mL/10s
7.8	66
9.8	84
11.8	80
12.7	77
14.7	71

实施例 2

#DT Real	DR mL/10s
11.1	59
13.8	113
14.7	118
15.7	140
22.1	123

实施例 3

#DT Real	DR mL/10s
4.7	52
7.1	79
9.5	93
11.8	93
16.6	77

实施例 4

#DT Real	DR mL/10s
9.5	87
13.0	129
14.2	150
16.6	150
23.7	140

5

实施例 6

#DT Real	DR mL/10s
4.7	64
5.9	74
7.1	80
8.3	74
11.8	67

实施例 7

#DT Real	DR mL/10s
7.1	84
9.5	121
11.8	126
13.0	119
16.6	117

实施例 8

#DT Real	DR mL/10s
7.8	78
10.0	115
12.2	118
14.4	122
16.7	121

5

实施例 9

#DT Real	DR mL/10s
9.5	99
11.8	146
14.2	150
16.6	154
23.7	158
28.4	159

实施例 10

#DT Real	DR mL/10s
8.3	76
10.1	111
11.1	108
12.9	103
13.8	91
14.7	91

实施例 11

#DT Real	DR mL/10s
11.1	81
12.9	119
13.8	129
18.4	118
22.1	113

5

实施例 12

#DT Real	DR mL/10s
8.8	90
9.8	99
12.7	102
15.7	103
19.6	89

图 1

此图图示了两种聚合物和一种共混物的用量特性曲线，即：

(i) 实施例 3 的略微结构化的聚合物；

(ii) 实施例 4 的较高结构化的聚合物；和

5 (iii) 在实施例 7 中制备的实施例 3 和 4 的 50/50 聚合物共混物。

所有这些聚合物都带有相同的阳离子电荷，即它们都包含 55 摩尔%的 AETAC。

正如所预期的，与实施例 4 较高结构化的聚合物相比，实施例 3 略微结构化聚合物的脱水率较慢。

10 然而，令人惊奇的是，两种结构化聚合物的共混物具有最佳的絮凝量，即在最小用量时实际上可以达到最高的排水速率，所述最小用量明显低于实施例 4 的较高结构化聚合物的用量。这样，仅在稍高于 9 磅聚合物(实际)/干污泥吨(本文中记录的所有用量都以此为基准)用量时共混物就可达到约 120 毫升/10 秒的排水速率，而要达到此排水速率，实施例 4 的较高结构化
15 聚合物所需的用量稍高于 12 磅/吨。相对于使用单个聚合物本身而言，聚合物共混物的絮凝剂用量明显下降。

图 1 (实际上还有图 2—5) 说明了如何设计本发明的聚合物共混物以符合所规定的特性特征。在这方面，尽管高的排水速率通常是较好的，但在工业上在许多情况下仅需要使排水超过某一限值。因此，大部分有价值的商品
20 通常在最低用量时就能达到该限值量。图 1 说明了对给定待脱水的固体悬浮液，对线型或较小结构化的聚合物进行用量-特性试验作为“低端”参照，对较高结构化的聚合物进行类似试验作为“高端”参照，这是一种比较简单的方法，为达到相同的特性，所述用量率低于较高结构化聚合物所需的用量。
25 事实上，简单地通过使用单个聚合物对有关悬浮固体种类的用量-特性特征的知识，本领域的技术熟练者通常凭经验就能配制出符合足够接近商业用途的规定特性标准的共混物，而无需对共混物本身进行用量-特性试验。

图 2

30 此图说明了下述各物质的用量特性曲线：

(i) 实施例 6 的线型聚合物，

(ii) 实施例 4 的中等结构化的聚合物, 和

(iii) 实施例 9 制得的 90/10 wt% 这两种聚合物的共混物。

如图 1 所示的情况, 形成共混物的各聚合物带有相同的阳离子电荷 (55 摩尔 % AETAC)。

5 再一次清楚地证实了共混物在较低的用量时达到高排水速率的优越性。

这样, 共混物达到与实施例 4 中等结构化聚合物相类似、或略微更高、最大的排水速率, 但共混物达到此排水速率时所需的用量比单个聚合物的少约 2 磅/吨。

10 图 3

此图说明了两种聚合物和两种共混物的用量特性曲线, 即

(i) 实施例 3 的略微结构化的阳离子型聚合物,

(ii) 实施例 2 的较高结构化的阳离子型聚合物,

(iii) 实施例 10 中制得的实施例 2 和 3 的 50:50 聚合物共混物, 和

15 (iv) 在实施例 11 中制得的另一种实施例 2 和 3 的聚合物共混物, 它包含 90wt% 实施例 2 的较高结构化聚合物。

在这种情况下, 形成共混物的两种聚合物带有不同的阳离子电荷, 即实施例 2 聚合物含有 35 摩尔 % AETAC, 实施例 3 聚合物含有 55 摩尔 % AETAC。

将两种共混物的用量-特性曲线与共混物中单个聚合物组分的相比较,
20 可以看出两种共混物具有最佳的絮凝用量, 与用实施例 2 较高结构化聚合物达到相同程度的脱水特性所需的用量相比, 两种共混物在较低的用量率时就能达到给定程度的脱水特性。实施例 10 的 50/50 共混物的最佳排水速率低于实施例 11 的 90/10 共混物的最佳排水速率, 对于许多商业应用来说, 前者应是絮凝剂的选择, 因为仅在 10 磅/干吨的用量时它就能达到约 110 毫升
25 /10 秒的较高的排水速率, 所述用量明显低于 50/50 共混物或实施例 2 的聚合物所需的用量。

图 4

此图说明了下述各物质的用量特性曲线:

30 (i) 实施例 1 的略微结构化的聚合物,

(ii) 实施例 2 的中等结构化的聚合物, 和

(iii) 实施例 12 中制得的线型/中等结构化聚合物的 50/50 共混物。

在此试验中，所有使用的聚合物都带有大致上相同的阳离子电荷，即在 35—40 摩尔%的范围内。

再一次地显示出本发明共混物的优越性。特别可以看出与略微结构化聚合物的相比，共混物在较高用量时持续良好的特性，这样过度用量将不会是一个潜在的问题。

图 5

在此图中说明了下述各物质的用量-特性曲线：

- 10 (i) 实施例 3 的略微结构化的聚合物，
- (ii) 实施例 4 的中等结构化的聚合物，和
- (iii) 实施例 8 中制得的实施例 4/实施例 2 聚合物的 70/30 共混物。

在此试验中，形成共混物的两种聚合物都带有相同的阳离子电荷（55 摩尔%AETAC）。

- 15 将 70/30 共混物的用量-特性曲线与图 1 所示相同聚合物的 50/50 共混物的相比，可以看出与 50/50 共混物一样，70/30 共混物在比实施例 4 中等结构化阳离子型聚合物达到同样特性所需的用量明显低的用量率下就能获得高的排水速率。这与图 1 一起也证实了可以提供有用脱水特性的宽范围的共混比。

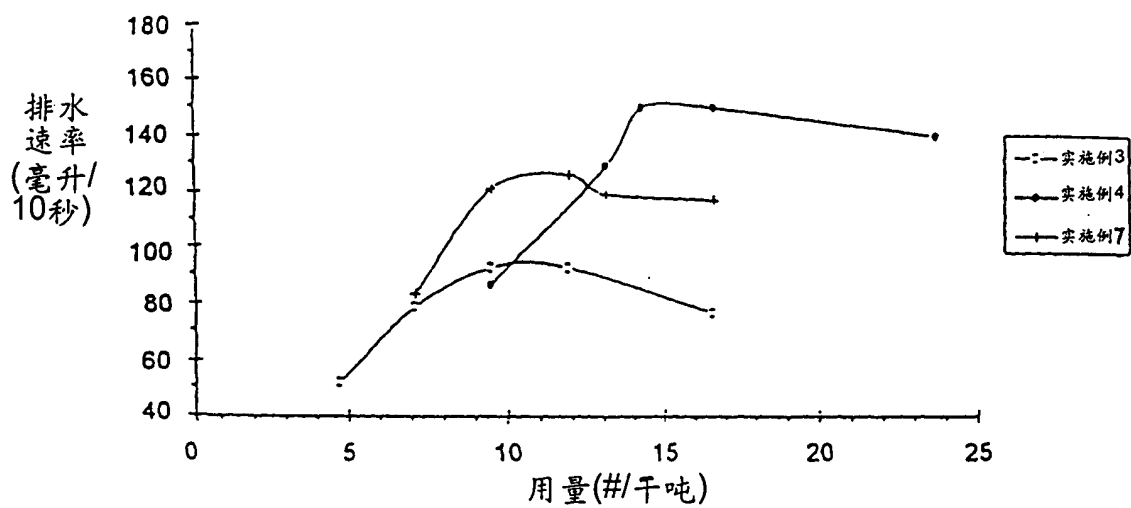


图 1

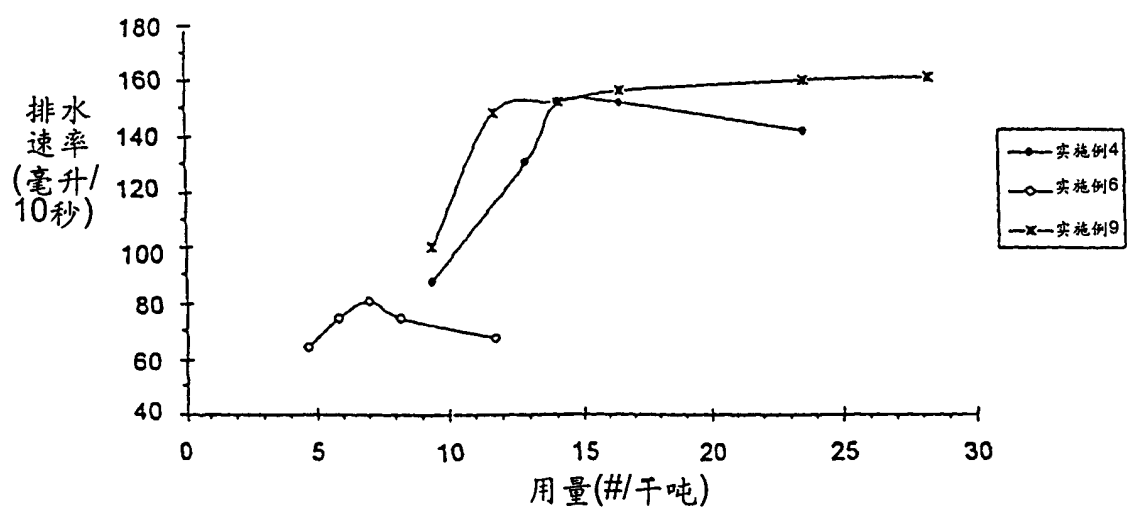


图 2

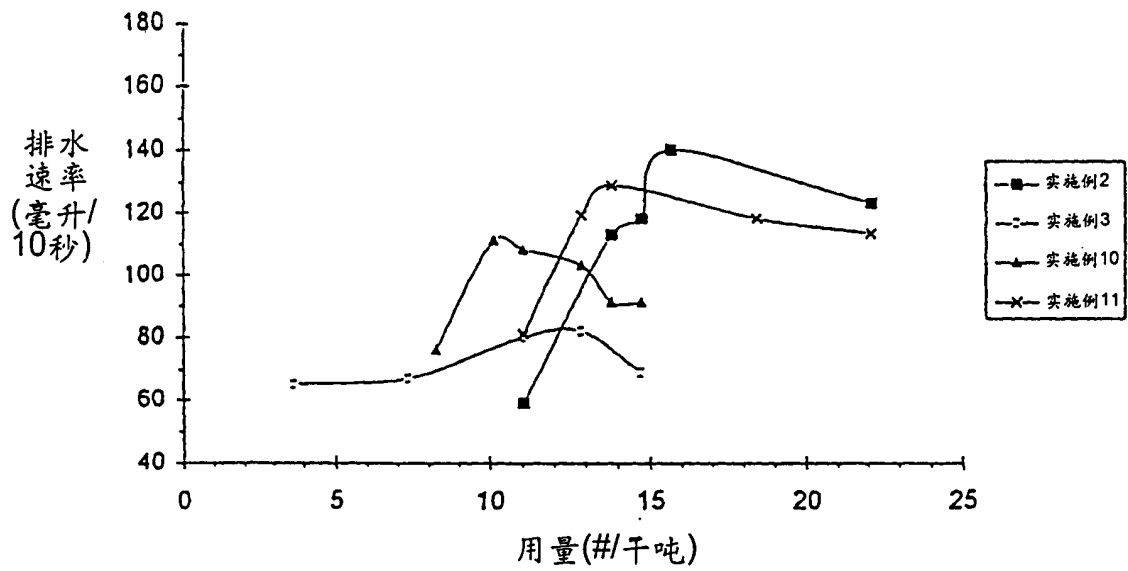


图 3

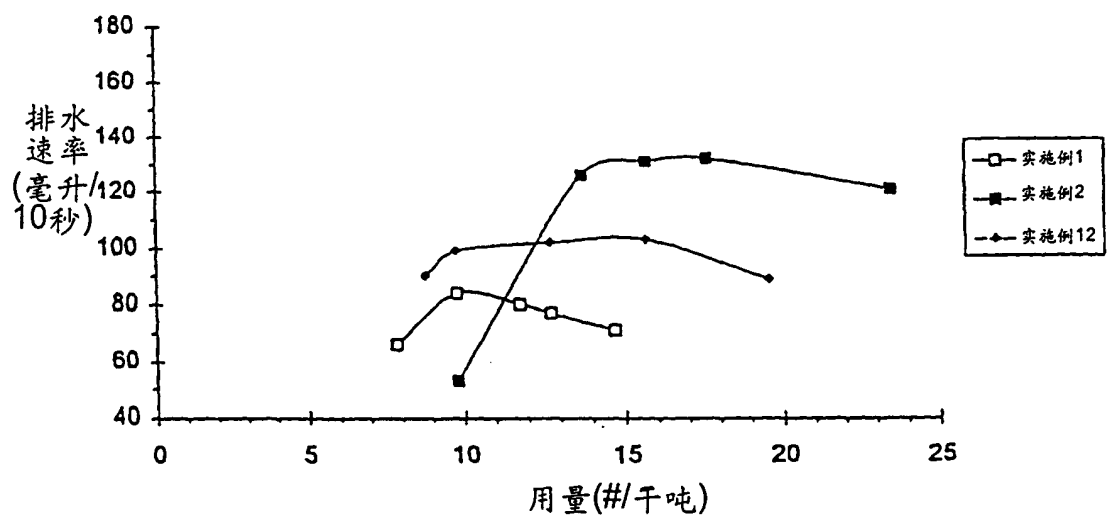


图 4

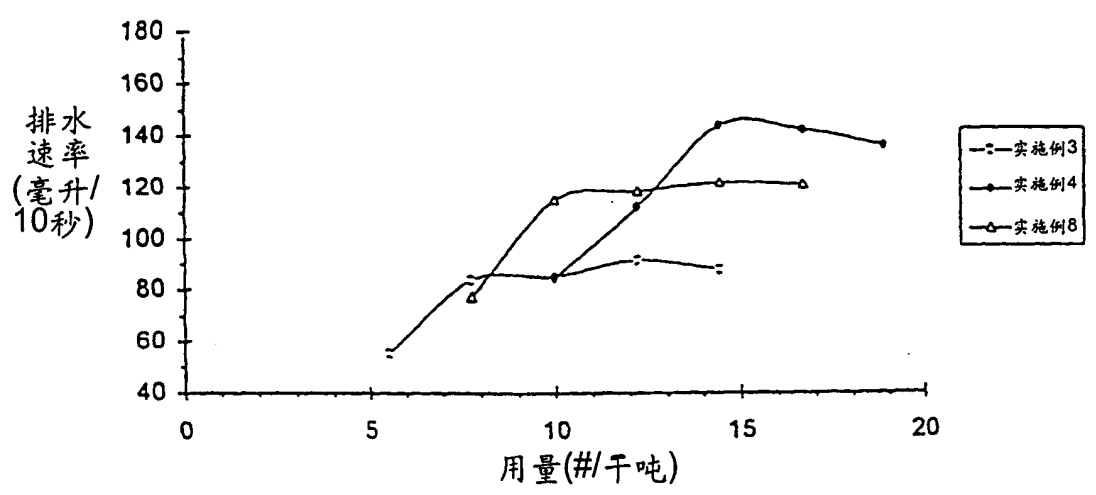


图 5