

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L101/00

B01D 21/01 C02F 11/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817298.1

[43] 公开日 2004 年 12 月 1 日

[11] 公开号 CN 1551905A

[22] 申请日 2002.9.4 [21] 申请号 02817298.1

[30] 优先权

[32] 2001.9.4 [33] JP [31] 268001/2001

[32] 2001.10.11 [33] JP [31] 314507/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008974 2002.9.4

[87] 国际公布 WO2003/020829 日 2003.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.4

[71] 申请人 东亚合成株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 森嘉男 足立幸一

[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 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 组合物,两性聚合物絮凝剂及其用途

[57] 摘要

本发明提供一种包含两性聚合物的组合物,所述聚合物包含作为组成单体的阳离子单体单元、阴离子单体单元、和非必需的非离子单体单元,并且其 0.5% 盐化粘度为 10 - 120MPa · s, 其中所述两性聚合物包含满足下式(1)的第一两性聚合物,以及满足下式(2)的第二两性聚合物或满足下式(3)和(4)的第三两性聚合物: $Ca_1/An_1 \geq 1 \dots (1) Ca_2/An_2 < 1 \dots (2) Ca_3/An_3 \geq 1 \dots (3) |(Ca_1 - An_1) - (Ca_3 - An_3)| \geq 1.5 \dots (4)$ 式中, Ca_1 和 An_1 分别表示第一两性聚合物中阳离子单体单元的总摩尔数和阴离子单体单元的总摩尔数, 条件是将第一两性聚合物中所有组成单体单元的总摩尔数转换成 100 摩尔; 类似于上述条件, Ca_2 和 An_2 、 Ca_3 和 An_3 分别表示在第二和第三两性聚合物中阳离子单体单元的总摩尔数和阴离子单体单元的总摩尔数。 对于各种污泥, 特别是对于高剩余污泥的污泥而言, 所述组合物在絮

凝和脱水性能方面是优异的, 并且在造纸过程中能够用于处理收率的改进。

1. 包含两性聚合物的组合物，所述两性聚合物包含作为组成单体的阳离子单体单元、阴离子单体单元、和非必需的非离子单体单元，并且其 0.5% 盐化粘度为 10-120 mPa.s，其中所述两性聚合物包含满足下式(1)的第一两性聚合物，以及满足下式(2)的第二两性聚合物或满足下式(3)和(4)的第三两性聚合物：

$$Ca_1/An_1 \geq 1 \quad (1)$$

$$Ca_2/An_2 < 1 \quad (2)$$

$$Ca_3/An_3 \geq 1 \quad (3)$$

$$|(Ca_1 - An_1) - (Ca_3 - An_3)| \geq 1.5 \quad (4)$$

式中， Ca_1 和 An_1 分别表示第一两性聚合物中阳离子单体单元的总摩尔数和阴离子单体单元的总摩尔数，条件是将第一两性聚合物中所有组成单体单元的总摩尔数转换成 100 摩尔；类似于上述条件， Ca_2 和 An_2 分别表示在第二两性聚合物中阳离子单体单元的总摩尔数和阴离子单体单元的总摩尔数；和类似于上述条件， Ca_3 和 An_3 分别表示在第三两性聚合物中阳离子单体单元的总摩尔数和阴离子单体单元的总摩尔数。

2. 权利要求书1的组合物，包含作为两性聚合物的第一两性聚合物和第二两性聚合物。

3. 权利要求书1的组合物，包含作为两性聚合物的第一两性聚合物和第三两性聚合物，其中所述两性聚合物各自包含作为必不可少的组成单体单元的阳离子单体单元、阴离子单体单元、和非离子单体单元，并且在组合物的所有两性聚合物中，非离子单体单元相对于所有组成单体单元的比率为60%摩尔或更多。

4. 包含权利要求1的组合物两性聚合物絮凝剂。

5. 权利要求4的两性聚合物絮凝剂，包含作为两性聚合物的第一两性聚合物和第二两性聚合物。

6. 权利要求书4的两性聚合物絮凝剂，包含作为两性聚合物的第

一两性聚合物和第三两性聚合物，其中所述两性聚合物各自包含作为必不可少的组成单体单元的阳离子单体单元、阴离子单体单元、和非离子单体单元，并且在组合物的所有两性聚合物中，非离子单体单元相对于所有组成单体单元的比率为60%摩尔或更多。

7. 一种污泥脱水方法，其中将权利要求4的两性聚合物絮凝剂添加至污泥中，然后进行脱水。

8. 权利要求7的污泥脱水方法，其中所述两性聚合物包含第一两性聚合物和第二两性聚合物。

9. 权利要求7的污泥脱水方法，其中所述两性聚合物包含第一两性聚合物和第三两性聚合物，其中所述两性聚合物各自包含作为必不可少的组成单体单元的阳离子单体单元、阴离子单体单元、和非离子单体单元，并且在组合物的所有两性聚合物中，非离子单体单元相对于所有组成单体单元的比率为60%摩尔或更多。

10. 权利要求8的污泥脱水方法，其中另外还使用阴离子聚合物絮凝剂。

11. 权利要求10的污泥脱水方法，其中所述阴离子聚合物絮凝剂包含其中阴离子单体单元的共聚比为30%摩尔或更多的共聚物。

12. 权利要求9的污泥脱水方法，其中另外还使用阴离子聚合物絮凝剂。

13. 权利要求12的污泥脱水方法，其中所述阴离子聚合物絮凝剂包含其中阴离子单体单元的共聚比为5%摩尔或更多的共聚物。

14. 权利要求7的污泥脱水方法，其中以下述方式将聚合物絮凝剂添加至污泥中：在所有添加的聚合物絮凝剂中，阳离子单体单元的总量与阴离子单体单元的总量之比满足下式(5)：

$$0.3 \leq Ca_{all}/An_{all} \leq 10 \quad (5)$$

在上式(5)中， Ca_{all} 和 An_{all} 分别表示所有阳离子单体单元的总摩尔数和所有阴离子单体单元的总摩尔数，条件是将所有添加的聚合物絮凝剂中的所有阳离子单体单元的总量和所有阴离子单体单元的总量之和转换成100摩尔。

15. 权利要求8、10和11中任一项的污泥脱水方法，其中以下述方式将聚合物絮凝剂添加至污泥中：在所有添加的聚合物絮凝剂中，阳离子单体单元的总量与阴离子单体单元的总量之比满足下式(5-1)：

$$0.3 \leq Ca_{all}/An_{all} \leq 4.0 \quad (5-1)$$

在上式(5-1)中， Ca_{all} 和 An_{all} 分别表示所有阳离子单体单元的总摩尔数和所有阴离子单体单元的总摩尔数，条件是将所有添加的聚合物絮凝剂中的所有阳离子单体单元的总量和所有阴离子单体单元的总量之和转换成100摩尔。

16. 权利要求9、12和13中任一项的污泥脱水方法，其中以下述方式将聚合物絮凝剂添加至污泥中：在所有添加的聚合物絮凝剂中，阳离子单体单元的总量与阴离子单体单元的总量之比满足下式(5-2)：

$$0.5 \leq Ca_{all}/An_{all} \leq 10 \quad (5-2)$$

在上式(5-2)中， Ca_{all} 和 An_{all} 分别表示所有阳离子单体单元的总摩尔数和所有阴离子单体单元的总摩尔数，条件是将所有添加的聚合物絮凝剂中的所有阳离子单体单元的总量和所有阴离子单体单元的总量之和转换成100摩尔。

17. 用于造纸的助留剂，包含权利要求2的组合物。

18. 一种造纸方法，其中将权利要求17的助留剂添加至原料中，然后进行造纸。

19. 权利要求18的方法，其中以下述方式添加助留剂：在所有添加的助留剂中，阳离子单体单元的总量与阴离子单体单元的总量之比满足下式(5-1)：

$$0.3 \leq Ca_{all}/An_{all} \leq 4.0 \quad (5-1)$$

在上式(5-1)中， Ca_{all} 和 An_{all} 分别表示所有阳离子单体单元的总摩尔数和所有阴离子单体单元的总摩尔数，条件是将所有添加的助留剂中的所有阳离子单体单元的总量和所有阴离子单体单元的总量之和转换成100摩尔。

组合物，两性聚合物絮凝剂及其用途

技术领域

本发明涉及在各种絮凝和脱水性能方面优异的组合物和两性聚合物絮凝剂，以致使所述组合物和絮凝剂在絮凝性和脱水能力方面是优异的，具有高的过滤性能，并获得良好的絮凝物。另外，本发明还涉及其用于污泥脱水、用于造纸助留剂、以及用于其它方面的用途。

背景技术

通常，阳离子聚合物絮凝剂单独用于污泥的脱水处理，然而，在这些年来，随着所产生污泥量的增加以及污泥特性的变差，由于常规的阳离子聚合物絮凝剂在处理污泥时的处理能力、脱水污泥饼的水分含量、SS回收率、来自滤布的脱水污泥饼的剥离性能等等仍然不足，因此，不能令人满意地对污泥进行处理；因此，一直需要对这些问题进行改进。

为了改善常规阳离子聚合物絮凝剂的这些缺陷，业已提出了各种两性聚合物絮凝剂和其使用的各种脱水方法。

例如，已知有如下方法：

(1)一种污泥的脱水方法，其中，将特定的离子当量的富阳离子的两性聚合物絮凝剂添加至 pH5-8 的有机污泥中，所述污泥不含任何无机污泥，但补充有无机絮凝剂(日本专利公告(Kokoku)号 5-56199)，(2)一种污泥的脱水方法，其中，将丙烯酸酯基阳离子聚合物絮凝剂和两性聚合物絮凝剂结合添加至 pH5-8 的有机污泥中(JP2933627)，(3)一种脱水方法，其中，将无机絮凝剂添加至污泥中以便将 pH 调节至低于 5，然后添加特定成分的富阴离子型两性聚合物絮凝剂(日本专利公告(Kokoku)6-239)，和(4)一种有机性质废水的处理方法，其中，顺序地将无机絮凝剂，阴离子聚合物絮凝剂和富阳离子的两性聚合物絮凝剂添加至所述废水中(日本特许公开 6-134213)。

上述脱水方法(1)-(4)具有其各自的优点;然而, 这些方法对于近来的废水变得难于脱水的趋势不能说一定是有效的。

更具体地说, 由于要求在废水处理后的 COD 值降低, 因此, 对于整个废水, 待处理活性污泥的比例将变得更高。即, 经受脱水处理的污泥其剩余污泥含量将变得更多。另外, 在由于造纸所造成的废水的情况下, 来自废水的纤维含量的回收率将增加, 而污泥中的纤维含量将降低, 并因此产生了常规的聚合物絮凝剂和脱水方法不能应用的若干种情况。

同时, 在造纸过程中, 当含填料的原料稀释至输送至造纸机的最终浓度时或之后, 向其中添加助留剂, 以便使填料免于从造纸机流泄至白水中, 因此改善了该方法的得率。

作为助留剂, 通常使用水溶性高分子量阳离子聚合物, 其包括例如: 阳离子丙烯酰胺基聚合物, 其部分水解的产物, 其 Mannich 改性产物, 等等。最近, 提出了如下方法: 一种改善造纸工艺留着率的方法, 其中, 将阳离子聚合物添加至原料中, 然后向其中添加膨润土(日本专利公开 4-281095); 和一种将丙烯酰胺基聚合物和含铝阴离子硅胶结合添加至原料中的方法(日本专利 2945761)。上面使用的丙烯酰胺基聚合物是通过水溶液聚合等等而生产的, 其中单体的固含量设置在 10-40% 质量, 并且通过所述水溶液聚合获得的聚合物通常为高粘性浆糊状物。因此, 当用作助留剂时, 用水对聚合物浆糊状物稀释, 从而以 0.1-0.5% 质量的水溶液使用。

助留剂在造纸工艺中的添加时间和有用聚合物的分子量方面本质上不同于用于增强纸浆纤维间结合强度的纸张强度剂, 因此, 增加了断裂强度, 延展性等等。更具体地说, 就添加时间而言, 纸张强度剂在施胶剂如硫酸铝添加至原料中之后添加, 而助留剂要求在原料输送至造纸机之前直接添加, 以便纸浆的絮凝物不被破坏。就有用聚合物的分子量而论, 纸张强度剂的分子量为几十万, 而助留剂的分子量却超过一百万, 否则的话不能获得足够的留着率改进。由于这样的高分子量, 助留剂的添加量相对于纸浆为 0.01-0.05% 质量, 与 0.1-0.5% 质量的

强度剂相比，这是很小的用量。正如由上述特性可以看出的那样，要求助留剂具有与废水处理中使用的絮凝剂相近的特性。

助留剂是如上所述分子量超过一百万的聚合物，因此，是在聚合之后以含水聚合物的形式获得的，其呈浆糊状并且在水中具有极低的溶解性，由此产生了这样的问题，即需要很长的时间将其完全稀释，以便在实际造纸工艺中以水溶液的形式使用。

此外，常规的助留剂在留着性方面是不够的，并且对于碱性造纸有着明显的缺陷。近年来，提出了将造纸方法改变为封闭系统，并因此再循环水和纸浆纤维被源自填料的大量水溶性无机物等等污染，结果是，常规的助留剂在留着性方面是不够的。

本发明者进行了深入细致的研究工作，目的是为了寻找组合物，聚合物絮凝剂和脱水方法，其在各种污泥，特别是大比例废污泥的污泥的絮凝和脱水方面是优异的；另外还为了寻找在水中的溶解性和在造纸过程中的留着性方面优异的助留剂。

发明内容

作为为了解决上述问题的各种研究的结果，本发明者通过寻找包含两种或更多种两性聚合物的有效组合物，完成了本发明；所述聚合物在阳离子单体单元与阴离子单体单元的共聚比方面彼此不同。

下面将详细描述本发明。

应当指出的是，在本说明书中，(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯酰胺表示丙烯酰胺或者甲基丙烯酰胺，而(甲基)丙烯酸表示丙烯酸或者甲基丙烯酸。

1. 组合物

构成本发明组合物的两性聚合物可以是包含阳离子单体单元和阴离子单体单元作为必不可少的组成单体单元的任何共聚物。

阳离子单体包括：叔盐，例如(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯的盐酸盐和硫酸盐，如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯，(甲基)丙烯酸二乙氨基乙基酯和(甲基)丙烯酸二乙氨基-2-羟丙基酯的盐酸盐和硫酸盐；季盐，例如烷基卤加合物，如(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯的氯

代甲烷加合物, 和芳基卤加合物, 如(甲基)丙烯酸酯二烷基氨基烷基酯的苄基氯加合物; 叔盐, 例如二烷基(甲基)丙烯酰胺如 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺的盐酸盐和硫酸盐; 季盐, 例如烷基卤加合物, 如二烷基(甲基)丙烯酰胺的氯代甲烷加合物, 和芳基卤加合物, 如二烷基(甲基)丙烯酰胺的苄基氯加合物。

阴离子单体包括(甲基)丙烯酸和碱金属盐, 如(甲基)丙烯酸的钠盐或者铵盐; 马来酸等等及其碱金属盐; 丙烯酰胺烷基烷烃磺酸, 如丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及其碱金属盐或者铵盐; 和乙烯磺酸及其碱金属盐或者铵盐。

除了上述单体以外, 根据需要, 两性聚合物另外还可以包含单体, 更具体地说为非离子单体。非离子单体的例子包括: (甲基)丙烯酰胺; (甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯, 如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯; 二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺, 如二烷基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺; 和苯乙烯, 丙烯腈, 醋酸乙烯酯, (甲基)丙烯酸烷基酯, (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯, 乙烯基吡啶, 乙烯基咪唑, 烯丙胺等等。其中, 优选(甲基)丙烯酰胺。

任何单体均可单独使用或结合使用。

在本发明中, 优选的单体组合包括: (1)包含作为阳离子单体的丙烯酸二烷基氨基烷基酯的叔盐或季盐、作为阴离子单体的丙烯酸盐、和作为非离子单体的丙烯酰胺的共聚物; (2)包含作为阳离子单体的甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯的叔盐或季盐、作为阴离子单体的丙烯酸盐、作为非离子单体的丙烯酰胺的共聚物; 和(3)包含作为阳离子单体的甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯的叔盐或季盐和丙烯酸二烷基氨基烷基酯的叔盐或季盐、作为阴离子单体的丙烯酸盐、和作为非离子单体的丙烯酰胺的共聚物。

在本发明中, 两性聚合物是 0.5% 盐化 (salted) 粘度值在 10-120mPa·s 的聚合物, 该值是分子量的指标; 优选的是, 当所述聚合物用作随后描述的两性聚合物絮凝剂时, 所述粘度值在 15-90mPa·s 的范围内, 以便获得稳定的脱水处理。

在本发明中，“0.5%盐化粘度”指的是：通过将两性聚合物溶解于4%的氯化钠水溶液中以获得0.5wt%的聚合物溶液，然后，通过利用B型粘度计(1号或2号转子，60rpm)在25℃测量得到的粘度值。

两性聚合物的生产方法并没有特别的限制，但可采用通常的聚合方法。例如，在水溶液聚合的情况下，可采用这样的方法，其中利用过硫酸钾、过硫酸铵、2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)二盐酸化物、氧化还原聚合引发剂等等作为聚合引发剂，进行热自由基聚合；并且还可利用安息香型和苯乙酮型光聚合引发剂进行基于紫外线照射的光自由基聚合。此外，在反相乳液聚合的情况下，除上述聚合引发剂之外，可以利用水不溶性的引发剂如偶氮二异丁腈和过氧化苯甲酰进行聚合。

然后，通过本领域熟知的方法切割并破碎所生产的胶凝聚合物。通过干燥机如带式干燥机，转筒干燥机，远-红外线干燥机和振动流动干燥机，在60-150℃对破碎的聚合物进行干燥，通过研磨机等等制成粉末聚合物，然后进行尺寸控制。

本发明的组合物是包含两种或更多种在阳离子单体单元与阴离子单体单元的共聚比方面不同的两性聚合物的组合物，具体地说包含满足下式(1)的第一两性聚合物以及满足下式(2)的第二两性聚合物或满足下式(3)和(4)的第三两性聚合物：

$$Ca_1/An_1 \geq 1 \quad (1)$$

$$Ca_2/An_2 < 1 \quad (2)$$

$$Ca_3/An_3 \geq 1 \quad (3)$$

$$|(Ca_1 - An_1) - (Ca_3 - An_3)| \geq 1.5 \quad (4)$$

式中， Ca_1 和 An_1 分别表示第一两性聚合物中阳离子单体单元的总摩尔数和阴离子单体单元的总摩尔数，条件是将第一两性聚合物中所有组成单体单元的总摩尔数转换成100摩尔；类似于上述条件， Ca_2 和 An_2 分别表示在第二两性聚合物中阳离子单体单元的总摩尔数和阴离子单体单元的总摩尔数；类似于上述条件， Ca_3 和 An_3 分别表示在第三两性聚合物中阳离子单体单元的总摩尔数和阴离子单体单元的总摩尔数。

根据本发明的优选实施方案，将富阳离子的第一两性聚合物和富阴离子的第二两性聚合物结合用作两性聚合物。在这种情况下，第一两性聚合物优选是其中 Ca_1/An_1 为 1.5-10.0 的两性聚合物，而第二两性聚合物优选是其中 Ca_2/An_2 为 0.5-0.9 的两性聚合物。

根据本发明的另一优选实施方案，将两种富阳离子聚合物，即第一两性聚合物和第三两性聚合物结合使用；换句话说，将两性聚合物结合使用，所述聚合物在阴离子组成单体单元的量 and 阳离子组成单体单元的量之间分别存在着大和小的差别。在这种情况下，优选的是，非离子单体单元相对于组合物中所有两性聚合物中所有组成单体单元的比例为 60% 摩尔或更多，即，离子单体单元占聚合物的小于 40% 摩尔。在该实施方案中，优选的是， Ca_1/An_1 为 1.2-40.0，并且 Ca_3/An_3 为 1.2-40.0。优选的是， $|(Ca_1-An_1)-(Ca_3-An_3)|$ 为 1.5-40.0。如果该值小于 1.5 的话，当将该组合物用作絮凝剂时，将不能获得本发明所预期的絮凝性能。如果非离子单体单元的比例相对于组合物中两性聚合物中总组成单体单元小于 60% 摩尔的话，则当将该组合物用作絮凝剂时，絮凝性有时将降低。

上述第一、第二和第三两性聚合物可通过阳离子单体单元、阴离子单体单元和非必需的非离子单体单元以满足上述单体单元比率的方式进行共聚而获得。

本发明的组合物可通过将第一两性聚合物与第二两性聚合物或者第三两性聚合物进行混合而形成。另外，在下述污泥或造纸工艺的脱水中，单独地添加各组分。

对于第一、第二和第三两性聚合物的每一种而言，可一种或者两种或更多种结合使用，然而，对于上述第一、第二和第三两性聚合物，通常并且优选的是使用一种。

组合物中各两性聚合物的比例可根据用途进行适当设置；当第一两性聚合物和第二两性聚合物结合使用时，优选的是，第一两性聚合物的用量在 20-60% 质量的范围内，而第二两性聚合物的用量在 40-80% 质量的范围内；而当第一两性聚合物和第三两性聚合物结合

使用时, 优选的是, 第一两性聚合物的用量在 10-90%质量的范围内, 而第三两性聚合物的用量在 90-10%质量的范围内。

2.用途

本发明的组合物可用于各种用途。应用的例子包括聚合物絮凝剂和供涂料组合物等等使用的增稠剂。聚合物絮凝剂的例子包括污泥脱水剂,造纸用试剂如造纸过程中使用的助留剂, 等等。

在本发明中获得的组合物可用作聚合物絮凝剂,特别是用作污泥脱水剂和助留剂。下面将针对污泥脱水剂和助留剂进行说明。

1)污泥脱水剂和污泥脱水方法

当使用本发明的污泥脱水剂(在下文有时称为两性聚合物絮凝剂)时, 它可以与本领域熟知的添加剂混合, 所述添加剂包括硫酸氢钠,硫酸钠,氨基磺酸等等, 只要不产生副作用即可。

本发明的污泥脱水剂可用于各种污泥, 如有机性质的污泥, 以及包括源自污水、人粪尿和一般工业废水的絮凝和沉淀的污泥等等的混合污泥, 如食品工业污泥, 化学工业污泥, 以及制浆造纸工业污泥。

特别是, 本发明的污泥脱水剂优选能够用于纤维含量少的污泥中, 即剩余污泥比率高的污泥中。具体地说, 本发明的污泥脱水剂优选能够用于剩余污泥的比率为 5SS%或更高的污泥中, 更优选的是用于剩余污泥的比率为 5-80SS%的污泥中。第一两性聚合物和第二两性聚合物结合使用的方式适合应用于剩余污泥的比率为 20SS%或更高的污泥中, 优选的是, 适用于剩余污泥的比率为 20-80SS%的污泥。另外, 第一两性聚合物和第三两性聚合物结合使用的方式适合应用于剩余污泥的比率为 5SS%或更高的污泥中, 优选的是, 适用于剩余污泥的比率为 5-40SS%的污泥。

具体地说, 利用所述污泥脱水剂的本发明的脱水方法是其中将污泥脱水剂添加至污泥中以便形成污泥絮凝物这样的方法。絮凝物形成方法可遵照本领域熟知的方法。

如果必要的话, 另外还可使用无机絮凝剂,有机阳离子化合物,阳离子聚合物絮凝剂和阴离子聚合物絮凝剂。

无机絮凝剂的例子包括硫酸铝,多氯化铝,氯化铁,硫酸亚铁,多硫酸铁,等等。

有机阳离子化合物的例子包括聚合物聚胺,聚脘,阳离子表面活性剂等等。

在添加无机絮凝剂或者有机阳离子化合物的情况下,由于能够有效地进行处理,因此,优选将pH值调节至4-8。

就pH调节方法而言,当在添加无机絮凝剂或者有机阳离子化合物之后获得了适当的pH值时,无需进行特别的pH调节;然而,当不能满足本发明指定的pH范围时,为进行pH调节,可添加酸或碱。

酸的例子包括盐酸,硫酸,醋酸,氨基磺酸等等。另外,所述碱的例子包括苛性钠,苛性钾,氢氧化钙,氨,等等。

阳离子聚合物絮凝剂的例子包括上述阳离子单体的均聚物,上述阳离子单体和非离子单体的共聚物,等等。

阴离子聚合物絮凝剂的例子包括上述阴离子单体的均聚物,上述阴离子单体和非离子单体的共聚物,等等。

在本发明中,当使用低纤维含量的污泥,即剩余污泥比率高的污泥时,优选的是还使用阴离子聚合物絮凝剂。

在这种情况下,就将这些聚合物絮凝剂添加至污泥中的方法而言,它们可以单独添加或同时添加;然而,优选的是在添加阴离子聚合物絮凝剂之后添加两性聚合物絮凝剂,这是因为这些聚合物絮凝剂结合使用的效果将变得最大。

在第一和第二两性聚合物结合使用的情况下,所涉及的阴离子聚合物絮凝剂可以是包含阴离子单体单元的共聚物,所述阴离子单体单元的共聚比优选为30mol%或更高,更优选为40mol%或更高。

在第一和第三两性聚合物结合使用的情况下,所涉及的阴离子聚合物絮凝剂可以是包含阴离子单体单元的共聚物,所述阴离子单体单元的共聚比优选为5mol%或更高。

在这两种情况下,相对于所有聚合物絮凝剂的总量,阴离子聚合物絮凝剂和两性聚合物絮凝剂的结合比率优选使得:阴离子聚合物絮

凝剂的含量为 1-70%质量，而两性絮凝剂的含量为 99-30%质量。

另外，优选的是，以如下方式将絮凝剂添加至污泥中：在所有聚合物絮凝剂中阳离子单体单元总量与阴离子单体单元总量之比满足下式(5)：

$$0.3 \leq Ca_{all}/An_{all} \leq 10 \quad (5)$$

在上式(5)中， Ca_{all} 和 An_{all} 分别表示所有阳离子单体单元的总摩尔数和所有阴离子单体单元的总摩尔数，条件是将所有聚合物絮凝剂中的所有阳离子单体单元总量和所有阴离子单体单元总量之和转换成 100 摩尔。

在该范围之外，絮凝性能有时将变差，所有絮凝剂的需要量将大地增加，并且最终获得泥饼的水分含量将变高。

在第一两性聚合物和第二两性聚合物结合使用的情况下，另外还优选的是，以这样的方式进行添加，以便上述比率满足下式(5-1)：

$$0.3 \leq Ca_{all}/An_{all} \leq 4.0 \quad (5-1)$$

在上式(5-1)中， Ca_{all} 和 An_{all} 与上式(5)中的相同。

在第一两性聚合物和第三两性聚合物结合使用的情况下，另外还优选的是，以这样的方式进行添加，以便上述比率满足下式(5-2)：

$$0.5 \leq Ca_{all}/An_{all} \leq 10.0 \quad (5-2)$$

在上式(5-2)中， Ca_{all} 和 An_{all} 与上式(5)中的相同。

两性聚合物絮凝剂及其他絮凝剂的添加量，搅拌速度，搅拌时间等等建议遵照现有技术中采用的脱水条件。

在第一和第二两性聚合物结合使用以及第一和第三两性聚合物结合使用的情况下，优选的是，两性聚合物絮凝剂的比例相对于污泥量为 5-500ppm，并且相对于 SS 为 0.05-1%质量。将结合使用两性聚合物絮凝剂及其他聚合物絮凝剂时，优选的是，所有聚合物絮凝剂的总量满足上述比例。

通过本领域熟知的方法对如此形成的絮凝物进行脱水，以形成脱水的滤饼。

脱水机的例子包括螺旋压榨脱水机，带式压滤脱水机，过滤压榨脱

水机，螺旋沉降器等等。

另外，本发明的污泥脱水剂可用于利用具有过滤部件的用于造粒并浓缩的容器的脱水方法。

具体地说，脱水方法的例子包括如下方法：其中将无机絮凝剂添加至污泥中，然后在另外添加污泥脱水剂之后，或者与污泥脱水剂一起，将污泥引入具有过滤部件的用于造粒并浓缩的容器中之后，从过滤部件中取出滤出物，同时进行造粒，并且通过脱水机使造粒物进行脱水。

2)助留剂和造纸方法

在本发明的组合物用作助留剂的情况下，作为组合物原料的两性聚合物优选为粉末。在实际利用中，将作为原料的两性聚合物溶解于水中，并以优选为0.01-0.5%质量，更优选0.01-0.1质量%的水溶液的形式使用。

作为助留剂，其中以组合的形式包含第一和第二两性聚合物的组合物将是优选的。

助留剂的使用方法可采用常规的方法，以致使，例如当原料稀释至输入造纸机中的最终浓度时添加所述助留剂，或者在稀释之后添加。

向其中施加助留剂的原料包括在通常造纸过程中使用的那些原料，并且通常包含纸浆和填料，以及非必需的其它添加剂，具体地说添加剂包括施胶剂，固着剂，纸张强度剂，着色剂等等。

填料的例子包括：粘土，高岭土，纤滑石，滑石，碳酸钙，碳酸镁，硫酸钙，硫酸钡，氧化锌，二氧化钛，等等。施胶剂的例子包括：丙烯酸-苯乙烯共聚物等等；固着剂的例子包括硫酸铝，阳离子淀粉，烷基烯酮二聚体等等；而纸张强度剂的例子包括淀粉，阳离子或两性聚丙烯酰胺等等。

就添加助留剂的方法而言，可添加组合物的水溶液，或者可添加作为组合物原料的两性聚合物的水溶液，然后添加另一两性聚合物的水溶液。

所添加助留剂的比例相对于原料中干纸浆质量优选为0.05-0.8%质量，更优选为0.05-0.5质量%。

优选的是，以这样的方式来添加助留剂，以致使 Ca_{all} 和 An_{all} 之间的上述比例满足上述式(5-1)。

在添加助留剂之后原料的 pH 值优选保持在 5-10，更优选 5-8 的范围内。在添加助留剂之后，立即将原料输送至造纸机中。

实施例

在下文，将参考实施例和对比例具体解释本发明。

在下面的实施例中，术语“份数”表示质量份。

在各个实施例中使用的两性聚合物和阴离子聚合物絮凝剂分别是示于表 I-1 和 I-2 中的粉末状的那些物质。

在这些表中出现的缩略语如下所述：

DAC: 丙烯酸二甲基氨基乙基酯的氯代甲烷季盐

AA: 丙烯酸

AMD: 丙烯酰胺

表 I-1

两性聚合物	组成单体单元(摩尔比)	Ca/An	0.5% 盐化粘度(mPa · s)
CR-1	DAC/AA/AMD (42/5/53)	8.40	71
CR-2	DAC/AA/AMD (6 0/15/25)	4.00	70
CR-3	DAC/AA/AMD (12/2/86)	6.00	85
CR-4	DAC/AA/AMD (60/5/35)	12.00	60
AR-1	DAC/AA/AMD (30/35/35)	0.86	35
CO-1	DAC/AA/AMD	1.18	45
CO-2	DAC/AA/AMD (40/28/32)	1.43	44
CO-3	DAC/AA/AMD (19/3/78)	6.33	80

表 1-2

阴离子聚合物絮凝剂	组成单体单元(摩尔比)	0.5%盐化粘度(mPa·s)
AN-1	AA (100)	70
AN-2	AA/AMD (50/50)	120

实施例 I-1

作为两性聚合物,使用 25 份 CR-1 和 75 份 AR-1, 并混合在一起以形成组合物, 将该组合物用作两性聚合物絮凝剂 BL-1(表 I-3)。

取 200 毫升混合污泥试样并置于其中添加有两性聚合物絮凝剂的 300 毫升的烧杯中; 其中所述混合污泥由循环废纸浆废水(SS: 33,400mg/l, VSS: 16,900mg/l, 纤维含量: 290mg/l)和剩余污泥(SS:10,700mg/l,VSS:8,200mg/l,纤维含量: 80mg/l)的浮渣废水组成, 其混合比为 55: 45(SS%)。然后,将污泥转移至 300ml 的空烧杯中, 并重复该转移操作总计 5 次。然后, 利用刮刀对悬浮液搅拌 50 次以形成絮凝物,再以下面所述的三个等级为基础, 对絮凝物的絮凝性能进行评估, 并测量所获得絮凝物的直径。

其后, 通过利用作为过滤器的一块 80 目的滤布, 对上述污泥絮凝物悬浮液进行重力过滤, 并在 10 秒钟之后测量滤液的体积, 所述体积作为过滤速率。另外, 根据下述三个等级, 分别对在滤布上滤饼的自支撑能力以及滤液的外观进行评估。

用 4mm Φ 的穿孔金属将所获得的滤饼夹在中间, 加载 6.5kg \times 3 分钟的负载, 对通过穿孔(穿孔泄漏)流失的滤饼的重量进行称重, 并且根据下面三个等级, 相对于过滤布对滤饼的剥离性进行评估。

评估结果列于表 I-4 中。业已发现, 实施例 I-1 的污泥脱水方法在所有评估的絮凝性能中均是优异的。

● 絮凝性能

优异: 在搅拌时, 立即形成大直径的絮凝物。

良好：在持续搅拌一段时间之后，形成了大粒径的絮凝物。

差：甚至在持续搅拌之后，仅形成小直径的絮凝物。

● 滤液外观

优异：完全透明的。

良好：发现少量悬浮固体。

差：发现大量悬浮固体。

● 自支撑能力

在经受重力过滤时，将絮凝物悬浮液倒入圆柱形容器中，并且在过滤之后除去圆柱形容器，并进行评估。

优异：滤饼自身完全站立。

良好：滤饼轻微崩溃。

差：滤饼完全崩溃。

● 剥离能力

从滤布上剥离滤饼，并观察滤布的条件。

优异：绝对不污染。

良好：轻度污染。

差：污染。

实施例 I-2 至 I-5

作为两性聚合物絮凝剂，还提供絮凝剂 BL-2，它是利用表 I-3 中所示的两性聚合物，用类似于实施例 I-1 的方式生产的。

用与实施例 I-1 相同的方式进行污泥的脱水处理，所不同的是，将示于表 I-4 的阴离子聚合物絮凝剂添加至污泥中，然后再向其中添加示于表 I-4 中的两性聚合物絮凝剂。

用与实施例 I-1 相同的方式评估的结果示于表 I-4 中。业已发现，实施例 I-2 至 I-5 的污泥脱水方法在所有评估的絮凝性能上均是优异的。

表 I-3

两性聚合物 絮凝剂	两性聚合物(份)		在混合组成单体之间的 平均比率(摩尔比)	混合之后的 Ca/An
BL-1	CR-1 (25)	AR-1 (75)	DAC/AA/AMD (33/28/39)	1.18
BL-2	CR-2 (40)	AR-1 (60)	DAC/AA/AMD (40/28/32)	1.43

表 I-4

实 施 例	絮凝剂			评估结果						
	阴离子 聚合物 絮凝剂 (ppm)	两性聚合 物絮凝剂 (ppm)	Ca _{al} / An _{al}	絮凝性	絮凝物 直径 (mm)	过滤 速率	凝液 外观	穿孔 泄漏 (g)	自支承 能力	剥离性
I-1	0	BL-1 (180)	1.18	良好	10-13	145	良好	0.3	良好	优异
I-2	AN-1 (7)	BL-1 (173)	0.99	优异	10-20	165	良好	0.0	优异	优异
I-3	AN-2 (11)	BL-1 (169)	1.01	优异	10-15	160	良好	0.0	优异	良好
I-4	AN-1 (15)	BL-2 (165)	1.00	优异	8-15	155	良好	0.1	优异	良好
I-5	AN-2 (25)	BL-2 (155)	1.00	优异	5-10	150	良好	0.2	优异	良好

对比例 I-1

用与实施例 I-1 相同的方法进行污泥脱水处理，所不同的是，将示于表 I-5 中的两性聚合物絮凝剂应用于污泥中。

用与实施例 I-1 相同的方式评估的结果示于表 I-5 中。

对比例 I-1 中使用的两性聚合物絮凝剂 CO-1 中组成单体之间的比率与实施例 I-1 中使用的两性聚合物絮凝剂 BL-1 中组成单体之间混合之后的比率相同，但发现，所有评估的絮凝性能均是不足的。

对比例 I-2 和 I-3

用与实施例 I-2 至 I-5 相同的方法，在对比例 I-2 和 I-3 的每一个中进行污泥脱水处理，所不同的是，将示于表 I-5 中的阴离子聚合物絮凝剂和两性聚合物絮凝剂应用于污泥中。

用与实施例 I-1 相同的方式评估的结果示于表 I-5 中。

对比例 I-2 和 I-3 中分别使用的两性聚合物絮凝剂 CO-1 和 CO-2 中组成单体之间的比率与混合之后两性聚合物絮凝剂 BL-1 和 BL-2 中组成单体之间的比率相同，但发现，所有评估的絮凝性能均是不足的。

表 I-5

对 比 例	絮凝剂			评估结果						
	阴离子 聚合物 絮凝剂 (ppm)	两性聚合 物絮凝剂 (ppm)	Ca _{ad} / An _{ad}	絮凝性	絮凝物 直径 (mm)	过滤 速率	凝液 外观	穿孔 泄漏 (g)	自支承 能力	剥离性
I-1	0	CO-1 (180)	1.18	差	1-2	45	混浊	4	良好	差
I-2	AN-1 (10)	CO-1 (170)	1.00	差	1-2	80	混浊	2	良好	差
I-3	AN-1 (16)	CO-2 (164)	0.99	差	1-2	85	混浊	3	良好	差

实施例 II-1

作为两性聚合物,使用 30 份 CR-1 和 70 份 CR-3, 并混合在一起以形成组合物, 将该组合物用作两性聚合物絮凝剂 BL-3(表 II-1)。

取 200 毫升混合污泥试样并置于 300 毫升其中添加有两性聚合物絮凝剂的烧杯中, 其中所述污泥由造纸/制浆废水(SS:

47,900mg/l,VSS:29,000mg/l,纤维含量: 8,500mg/l)组成。然后,将污泥转移至 300ml 的空烧杯中,并重复该转移操作总计 5 次。然后,利用刮刀对悬浮液搅拌 50 次以形成絮凝物,然后以与实施例 I-1 相同的三个等级为基础,对絮凝物的絮凝性能进行评估,在预定的搅拌次数之后测量所获得絮凝物的直径。

其后,通过利用作为过滤器的一块 80 目的滤布,对上述污泥絮凝物悬浮液进行重力过滤,并在 10 秒钟之后测量滤液的体积,所述体积作为过滤速率。另外,根据与实施例 I-1 相同方式的三个等级,分别对在滤布上滤饼的自支承能力,滤液的外观,以及相对于过滤布的剥离能力进行评估。

按照如下获得滤饼的水分含量:将获得的污泥絮凝物置于一块滤布上,并借助运行速度为 0.5 米/分钟且压力为 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的小型带式压榨机对其进行 3 段挤压;然后于 105°C 对滤饼加热 12 小时,并由如此获得的滤饼的重量减少而得到水含量。

评估结果列于表 II-2 中。业已发现,实施例 II-1 的污泥脱水方法在所有评估的絮凝性能方面均是优异的。

表 II-1

两性聚合物 絮凝剂	两性聚合物 (份)		混合的组成单 体之间的平均 比例(摩尔比)	$(\text{Ca}_1-\text{An}_1)-(\text{Ca}_2-\text{An}_2)$	非离子单体 /所有单体 (摩尔%)	混合后 Ca/An
BL-3	CR-1 (30)	CR-3 (70)	DAC/AA/AMD (19/3/78)	27	78	6.3

表 II-2

实 施 例	絮凝剂		评估结果						
	两性絮凝剂 (ppm)	Ca_d/An_d	絮凝性	絮凝物直径 (mm)	过滤 速率	滤液 外观	水含量 (%)	自支承 能力	剥离性
II-1	BL-3 (60)	6.33	良好	3-5	90	良好	61.1	良好	良好

对比例 II-1

用与实施例 II-1 相同的方法进行污泥脱水处理，所不同的是，将示于表 II-3 中的两性聚合物絮凝剂应用于污泥中。

用与实施例 II-1 相同的方式评估的结果示于表 II-3 中。

对比例 II-1 中使用的两性聚合物絮凝剂 CO-3 中组成单体之间的比率与混合之后实施例 II-1 中使用的两性聚合物絮凝剂 BL-1 中组成单体之间的比率相同，但发现，所有评估的絮凝性能均是不足的。

表 II-3

对 比 例	絮凝剂		评估结果						
	两性聚合物 絮凝剂 (ppm)	Ca _{cl} /An _{cl}	絮凝性	絮凝物直径 (mm)	过滤 速率	滤液 外观	水含量 (%)	自支承 能力	剥离性
II-1	CO-3 (60)	633	差	1-2	50	混浊	63.1	良好	差

实施例 III-1 和 III-2

作为助留剂,使用包含 0.05%质量混合物的水溶液,所述混合物由 70 份 CR-1 和 30 份 AR-1 组成。按照如下生产助留剂:在搅拌下将 CR-1 和 AR-1 添加至水中,在添加之后在 30 分钟内溶解,并另外再搅拌 30 分钟。所得到的称之为助留剂 BL-4(表 III-1)。

用与上述相同的方式生产包含 0.05%质量混合物的水溶液,所述混合物由 60 份 CR-4 和 40 份 AR-1 组成。所得到的称之为助留剂 BL-5(表 III-1)。

通过将 LBKP 浆板破碎并进行打浆而制备 CSF 等于 450 毫升的 1%质量的纸浆;在 1000rpm 搅拌下,顺序将下列组分(1)-(5)添加至所述的纸浆中,并通过动态排水罐法测量总留着率。所获得的评估结果列于表 III-2 中。纸浆最终的 pH 值为 7.2。

(1)轻质碳酸钙: 20%质量(相对于纸浆中纸浆固含量的比例,以下

简称为“相对于纸浆”)

(2)阳离子淀粉:0.3 质量%(相对于纸浆)

(3)硫酸铝:1.7 质量%(相对于纸浆)

(4)纸张强度剂(由 DAC/AA/AM(20/10/70 摩尔比)制得的共聚物的 15 质量%的水溶液, 粘度 3,500 mPa·s): 0.5 质量% (相对于纸浆)

(5)助留剂:250ppm(相对于纸浆的固含量)

实施例 III-3

用与实施例 III-1 相同的方式对助留剂的性能特性进行评估, 所不同的是, 作为助留剂, 以 70ppm 添加两性聚合物 AR-1 的 0.05 质量%的水溶液(相对于纸浆的固含量), 然后以 175ppm 添加两性聚合物 CR-1 的 0.05 质量%的水溶液(相对于纸浆的固含量)。 所获得的评估结果列于表 III-2 中。

对比例 III-1

作为助留剂,使用这样的水溶液, 其包含 0.05 质量%的阳离子丙烯酸类聚合物 (DAC:AM=10/90(摩尔比)的共聚物,0.5%盐化粘度=70mPa·s,糊状产物)。按照如下生产助留剂:在搅拌下将阳离子 A 添加至水中, 并用 180 分钟的时间使阳离子 A 完全溶解。 其称为助留剂阳离子 A。

用与实施例 III-1 相同的方式对助留剂的性能特性进行评估, 所不同的是, 以 250ppm 使用阳离子 A(相对于纸浆的固含量)。 所获得的评估结果列于表 III-2 中。

表 III-1

助留剂	两性聚合物 (份)		混合的组成单体间的平均比例 (摩尔比)	混合后 Ca/An
BL-4	CR-1 (70)	AR-1 (30)	DAC/AA/AMD (38/15/47)	2.57
BL-5	CR-4 (60)	AR-1 (40)	DAC/AA/AMD (46/19/35)	2.39

表 III-2

	助留剂(ppm)					总留着率(%)
	第一次添加				第二次添加	
	BL-4	BL-5	AR-1	阳离子 A	CR-1	
实施例 III-1	250	-	-	-	-	86.6
实施例 III-2	-	250	-	-	-	87.1
实施例 III-3	-	-	75	-	175	87.2
对比例 III-1	-	-	-	250	-	84.1

工业实用性

当本发明的组合物用作两性聚合物絮凝剂时,所述组合物在絮凝和脱水性能方面均是优异的,因此,对于各种污泥,特别是高比率剩余污泥的污泥而言,过滤速率迅速;并且所获得的絮凝物直径较大,自支承能力和剥离能力优异。另外,作为助留剂,本发明的组合物在造纸过程中能够取得处理收率的改进。