[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
B01J 47/10
C25D 21/22

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95195683.3

[43]公开日 1997 年 9 月 24 日

[11] 公开号 CN 1160362A

[22]申请日 95.8.8

[30]优先权

[32]94.8.26 [33]FR[31]94/10318

[86]国际申请 PCT/FR95/01063 95.8.8

[87]国际公布 WO96/06677 法 96.3.7

[85]进入国家阶段日期 97.4.16

[71]申请人 埃尔夫阿托化学有限公司

地址 法国上塞纳省

[72]发明人 克劳丁·比维尔 让-皮埃尔·奎尔

弗朗科伊斯·德尔马斯

弗朗科伊斯·加西亚

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

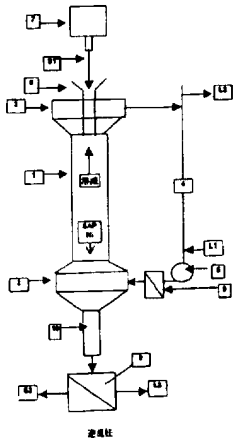
代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 降低水溶液中多价阳离子含量的方法

[57]摘要

该方法包括使要净化的液体和超吸收剂优选聚丙烯酸型流过一柱体，所述液体的向上速度选择为使得在该柱中仅呈膨胀态的超吸收剂保持静态动力状况，而载有多价离子的超吸收剂沉降在该柱的底部（图 1）。应用于对经镀镍处理的物品的水漂洗处理。



权　利　要　求　书

1. 降低水溶液中多价阳离子含量的方法，该方法通过在一柱中将所述重阳离子吸附在超吸收剂聚合物上来实现，在该柱的预部加入超吸收剂并在其底部加入要提取的水溶液，在顶部排出净化过的水溶液并在底部排出富集的超吸收剂，其特征在于所处理的物流以向上运动在所述柱中穿行，其速度低于所述超吸收剂载有多价阳离子时的沉降速度。

2. 如权利要求 1 的方法，其特征在于在所述柱体中溶液向上的速度为使得在超吸收剂聚合物中结合的重离子的量对应于其重离子吸附容量的至少 60 %。

3. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于超吸收剂聚合物是在水溶液中不溶解但膨胀的产物，由丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的碱金属盐的交联聚合物、或与其它不饱单体的共聚物组成。

4. 如权利要求 1 、 2 或 3 的方法，其特征在于超吸收剂聚合物是丙烯酸或甲基丙烯酸及它们的钠盐的交联聚合物。

5. 如权利要求 3 的方法，其特征在于在水溶液中不溶解但膨胀的产物是丙烯酸或甲基丙烯酸与烯烃如乙烯、丙烯或苯乙烯的交联共聚物。

6. 如权利要求 3 的方法，其特征在于在水溶液中不溶解但膨胀的产物是丙烯酸或甲基丙烯酸与其它丙烯酸单体如丙烯酰胺，或磺酸如丙烯酰氨基甲基丙磺酸，或含有络合金属官能团例如天冬氨酸、亚氨二乙酸官能团的丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物或它们的碱金属盐的交联共聚物。

7. 如权利要求 1 至 6 的方法，其特征在于所述多价阳离子是铜、锌、铬、镉、铅或元素周期分类表中 IB 、 IIB 、 IIIA 、 IVA 、 VIB 、 VIIB 和 VIII 族金属的任何其它阳离子。

8. 如权利要求 1 至 6 的方法，其特征在于多价阳离子是镍阳离子。

9. 用于对出自化学或电镀镍处理槽浴的物品进行漂洗的设备，包括至少一个漂洗槽且优选数个逆流漂洗槽，其特征在于，与单独的漂洗槽或与第一漂洗槽平行，它还包括在顶部加入超吸收剂并在其底部加入要提取的含水排出物的柱，并在顶部排出净化过的排出物且在底部排出富集的超吸收剂，其特征在于排出物流以向上运动方式在所述柱体中穿行，其速度低于所述超吸收剂载有多价阳离子时的沉降速度。

10. 如权利要求 9 的用于对出自化学或电镀镍处理槽浴的物品进行漂洗的设备，其特征在于它使用如权利要求 3 至 6 所述的超吸收剂聚合物。

说　明　书

降低水溶液中多价阳离子含量的方法

技术领域

本发明涉及的是对除其它工业废水排弃物外还载有重金属的水溶液进行处理所牵涉的问题。

现有技术

已有人指出，当用于水及水溶液的超吸收剂(superabsorbent)丙烯酸聚合物(SAP)、特别是聚丙烯酸与含有多价金属离子的溶液接触时，它们初始以相当大的比例膨胀(swelling)，然后在结合了多价离子之后，它们排出一定比例的膨胀水。这一特性已应用于废水排放前对其净化(参见，例如法国专利申请No. 93 06711)。膨胀现象是改进离子在聚合物上吸收动力学的因素。但它导致的缺点是吸收剂床的体积有相当大的变化，这使得它在固定床塔中不能实际使用。

与这些现象相关联的后果是在吸收－膨胀－缩小机理过程中超吸收剂颗粒的密度改变。首先由于受水溶液的相当大的膨胀作用使每一颗粒的密度下降。因而，当在25 %呈丙烯酸形态且75 %呈丙烯酸钠形态的聚丙烯酸超吸收剂的情况下，其密度从干颗粒状态的约1.6变至已膨胀颗粒形态的接近于1的数值，这时其组成极接近于：聚丙烯酸盐1至5 %(重量)，水90－95 %，然后，由于排出大部分水及截留重离子，该密度再次上升。依据所截留的离子，这时该密度位于1.1至1.5g/cm^{3}之间。这些现象过去仅以好奇待之，直至目前未在任何场合对其进行任何应用。

本发明的概述

本发明依据的原始想法是，如果将颗粒状超吸收剂悬浮在向上运动推动的多价离子溶液的直立脉管(vein)中使得处于最大膨胀态的颗粒呈静止动态情况，也就是说，它们既不沉降、也不被液体脉管夹带，然后载有重离子的全部颗粒都会发生沉降并可在柱的底部回收。因此本发明包括一种降低水溶液中多价阳离子含量的方法，该方法通过在一柱中将所述重阳离子吸附在超吸附剂聚合物上来进行，在该柱的顶部加入超吸收剂并在其底部加入要提取

的溶液，并在顶部排放净化过的溶液且在底部排放富集的超吸收剂，其特征在于水溶液以向上运动方式在柱体中穿行，其速度低于所述超吸收剂载有多价阳离子时的沉降速度。

附图的简要说明

本方法在图 1 给出的示意图所示的柱中实现。它包括安装在柱底部 2 上的圆柱体 1，该圆柱体 1 支撑一展宽部分 3，该部分 3 通向环回到柱底部并由泵 5 驱动的循环回路 4。柱底部延续有一锥体或另外还有体积约 1.5 升的管 10。该设备的全部体积首先经入口(L1)充填要净化的溶液。在规范状态下，系统按如下操作：经浸入式漏斗 6 从加料斗 7 连续在水平面(S1)引入干或湿的 SAP。在水平面(L1)连续引入要净化的液体，而一方面，净化过的液体在水平面(L2)溢出，另一方面，将被重离子饱和并沉降在柱底部的低位部分 10 的 SAP 排出。与柱相连或在其外部的脱水装置 8 使得可将脱水后的 SAP(S2)及脱水液体(L3)分离，后者可在(L1)循环或添加到排出口(L2)。可将过滤器 9 插入循环回路。调节泵 5 的物料通过量使得在柱体中液体向上的速度对应于刚膨胀的 SAP 颗粒处于静止状态。在这些情况下，柱体中水溶液遗留在超吸收剂聚合物中的重离子的量对应于它的重离子吸收容量的至少 60 %。举例来说，在水或具有约相同粘度的水溶液中膨胀的 SAP 的下降速度约为每小时 20 米，而被镍饱和的相同 SAP 的对应速度为约 75m/小时，操作点对应的泵的物料通过量为在柱体中产生 20m/小时的液体运动。在络合铜和钙的过程中获得了相似的体积变化。

实施本发明的基本原理

可用于本发明的 SAP 是丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的碱金属盐的交联聚合物，或它们与其它不饱和单体的共聚物，所述不饱和单体可以是烯烃如乙烯、丙烯或苯乙烯，或其它丙烯酸单体如丙烯酰胺，或磺酸例如丙烯酰氨基甲基丙磺酸，或含有络合金属官能团，例如天冬氨酸或亚氨二乙酸官能团的丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物。当要处理的水溶液含有强的金属络合剂如柠檬酸或 EDTA 或它们的碱金属盐及类似物时，后一类单体特别有效。

用相对于组成单体总和为 0.005 % 至 5 %、优选 0.01 % 至 5 % 重量的交联剂含量制备这些聚合物。它们是不溶于水溶液中的产物，然而一旦它们在其中分散就会膨胀并因而每克聚合物吸收 10 至多于 1000 克数量级的水。

以超吸收剂丙烯酸粉末对这些产物进行的叙述可见于专利 EP

0176664(Seitetsu kagaku Co.)、 EP 0275763(Societe Chimique de Charbonnages de France)、 EP 0441507(Seitetsu Kagaku Co.)中，或者另外见于法国专利申请No.FR 9209959(Elf Atochem S.A)中。这些聚合物可以个体颗粒的形态采用(以这种形式使用，在干燥状态的颗粒尺寸优选大于 50 μ m)、或者以个体颗粒的附聚物形态采用。

上述方法的各种替换形式也构成本发明的组成部分。特别是，该方法可接受除干燥态以外的 SAP，例如在柱底部收集的 SAP 进行再生所产生的产物。

实施例

实施例 1

按照附图 1 中示意图制备的柱包括一个直径为 0.07m、高度约为 1.20m 的圆柱体 1。泵 5 的操作方式为使得在柱体中的液体向上的速度稳定在 15 ~ 20m/小时。一方面以 50g/小时的速度加入干 SAP(Elf Atochem S.A. Aquakeep^{R} 50D，一种 25 % 呈丙烯酸形态 75 % 呈丙烯酸钠形态的 SAP)，另一方面，以 2 l/小时的速率加入经分析为每升含 5 克 Ni^{++} 的硫酸镍溶液。排出如下物质：在(L2)，以 1 l/小时的速率连续排出现在分析仅含镍 0.1g/l 的水溶液，并且，以 1kg 小时的平均速率在柱的底部半连续的排出沉降在柱的底部部分 10 载有镍的 SAP 浆状物，并将其在 8 处分离成每 g 引入的 SAP 含 0.2g 镍的 SAP，导向后处理池，并分离成一种浸渍液体，该浸渍液体是一种含镍 0.1g/l 的溶液，将其与(L2)排出物合并。

在柱顶部溢出的液体是清洌的液体，在展宽部分 3 液体的速度减小，其数值大大低于下沉回柱体的湿 SAP 的沉降速度。

实施例 2(相反实施例)

柱如实施例 1 所述，在实施例 1 的条件下操作，不同之处是在柱体中液体向上的速度控制在 13m/小时。以 1 l/小时的速率在(L2)连续排出经分析含镍 0.25g/l 的水溶液。在柱底部回收固体(S2)0.1kg/小时及液体(L3) 0.9kg/小时。

该实施例表明，向上的速度低于实施例 1，使超吸收剂与要排放的溶液之间的接触时间缩短，超吸收剂的效率下降(在 L2 0.25g/l，而先前的为 0.1)。

实施例 3(相反实施例)

柱如实施例 1 所述，在实施例 1 的条件下操作，不同之处是在柱体中液

体向上的速度控制在 25m/小时。在柱体顶部部分观察到 SAP 积累。结果引入 SAP 数量的四分之一经 4 夹带进入循环回路并在过滤器 9 截止。

操作 30 分钟后，由于在柱的顶部积累的吸附剂堵塞了新 SAP 的入口，SAP 的引入必须终止。

实施例 4

在已经过化学镀镍处理的物品的漂洗路线中插入本发明的装置。

该实施例说明当采用 SAP 时可发现的优点，理由是:

- 回收大量的镍，因而使后续处理更容易。就沉淀来说：淤泥量减少。就树脂的来说：树脂的操作寿命延长。
- 在具有充分漂洗质量的条件下所采用的漂洗水的数量减少。

在离开镀镍槽时，新镀镍的物品按图 2 所示逆流经过一系列漂洗槽。用于按本发明进行处理的柱添加到第一漂洗槽，它可是静态的或逆流的。

下表汇总了按照漂洗路线的布置获得的各种结果，其中的参数如下:

- 镀液中镍浓度 = 5g/l ;
- 夹带量 = 0.2 l/m^2;
- SAP 效率 = 0.1g/l(这是使用 SAP 处理柱在第一漂洗槽所保持的镍浓度);
- SAP 的镍容量 = 0.1g/g ;
- 分配系数 = 10 l/g(该分配系数是在 SAP 中的镍浓度与溶液中镍浓度的比值)。

汇总表

槽	吸附柱	物料通过量 l/m²	SAP 浓度 g/m²	Ni 回收%	Rd(Ni)	无 SAP Rd
3 CC	无	3		0	3500	3500
3 CC	有	2	8	80	5500	1000
1 “静态” + 2C	有	2	10	98	5000	<500
1 “静态” + 2C	有	5	10	98	31 250	1250
1 “静态” + 2C	有	8	10	98	80 000	3200
1 “静态” + 2C	无	8	0	0	3200	3200
2 CC	有	8	2	20	2000	1600
2 CC	有 + CC	6	4	40	4000	1000

(a)3CC： 3 个逆流漂洗槽。

(b)2CC： 2 个逆流漂洗槽。

(c)1 “静态” + 2CC： 1 个静态漂洗槽和 2 个逆流漂洗槽。

(d)物料通过量(l/m^2)：每 m^2 处理表面采用的漂洗水的数量。

(e)SAP(g/m^2)：每 m^2 处理表面引入柱中的 SAP 的数量。

(f)由 SAP 回收的 Ni %。

(g)Rd 是稀释比值，也就是高浓度的沉积槽浴与最稀释的最后的漂洗槽之间的浓度比值。该参数被表面加工者普遍采用。一般来说，他们认为，为了达到有效的漂洗，要求 Rd > 1000。这自然适用于槽浴中的每种组分。

这里，R'd(无 SAP)是不采用任何 SAP 根据漂洗条件(槽的数目，水通过量，静态或逆流漂洗)所获得的稀释比值。它适用于槽浴中的所有组分。Rd(Ni)是采用 SAP 柱及任选分散的 SAP 所获得的镍的稀释比值。由于 SAP 仅对镍(或存在的其它多价阳离子)起作用，镀镍槽浴中的其它组分(例如亚磷酸盐、有机酸等)的稀释比仍与 Rd(无 SAP)相等。

在表中标有“柱”的栏中“有”意义是指在第一漂洗槽使用了 SAP 柱，

而“无”为无 SAP 柱的普通操作，“有 + CC ”(参看最后一行)为在第一漂洗槽使用 SAP 柱加上处理的改进，该改进在于在第二漂洗槽中分散 SAP，这种未被镍完全饱合的 SAP 被漂洗水夹带流向第一槽使其一旦饱和后最终沉降在 SAP 柱的底部。从表中可看出这种混和处理(SAP 柱十分散的 SAP)使得可回收两倍的镍并且可采用 6 l/m^2 的漂洗水而不是 8 l/m^2。

本方法首要目的是将水溶液中的重离子含量降至一般浓度。如需要，可将附加处理与该技术组合使用，例如流经离子交换树脂以使这些溶液的重离子含量达到实际上为零的程度。那样则本方法可发挥其最大能力，因为直接处理排出物的标准离子交换柱当重离子的先导(leadnig)浓度过高时过快饱和以至于在技术和经济上不可行。

工业应用的可能性

在化学或电镀镍工厂中本方法是特别优异的，这些工厂面临去除镀镍物品漂洗排出物的问题，经分析表明所述排出物含镍数百 mg/l。然而该方法并不仅局限于这种离子，同样可应用于含铜、锌、铬、镉和铅的排出物，这些金属离子可存在于表面处理工业的排出物中，另外该方法还可应用于周期分类表(如见于物理化学手册(Handbook of Chemistry and Physics)，CRC 出版社，1980)的 IB、IIB、IIIA、IVA、VIB、VIIB 和 VIII 族金属的任何其它阳离子，只要当这些阳离子在 SAP 中结合时它们能引起足够大的密度改变。

说 明 书 附 图

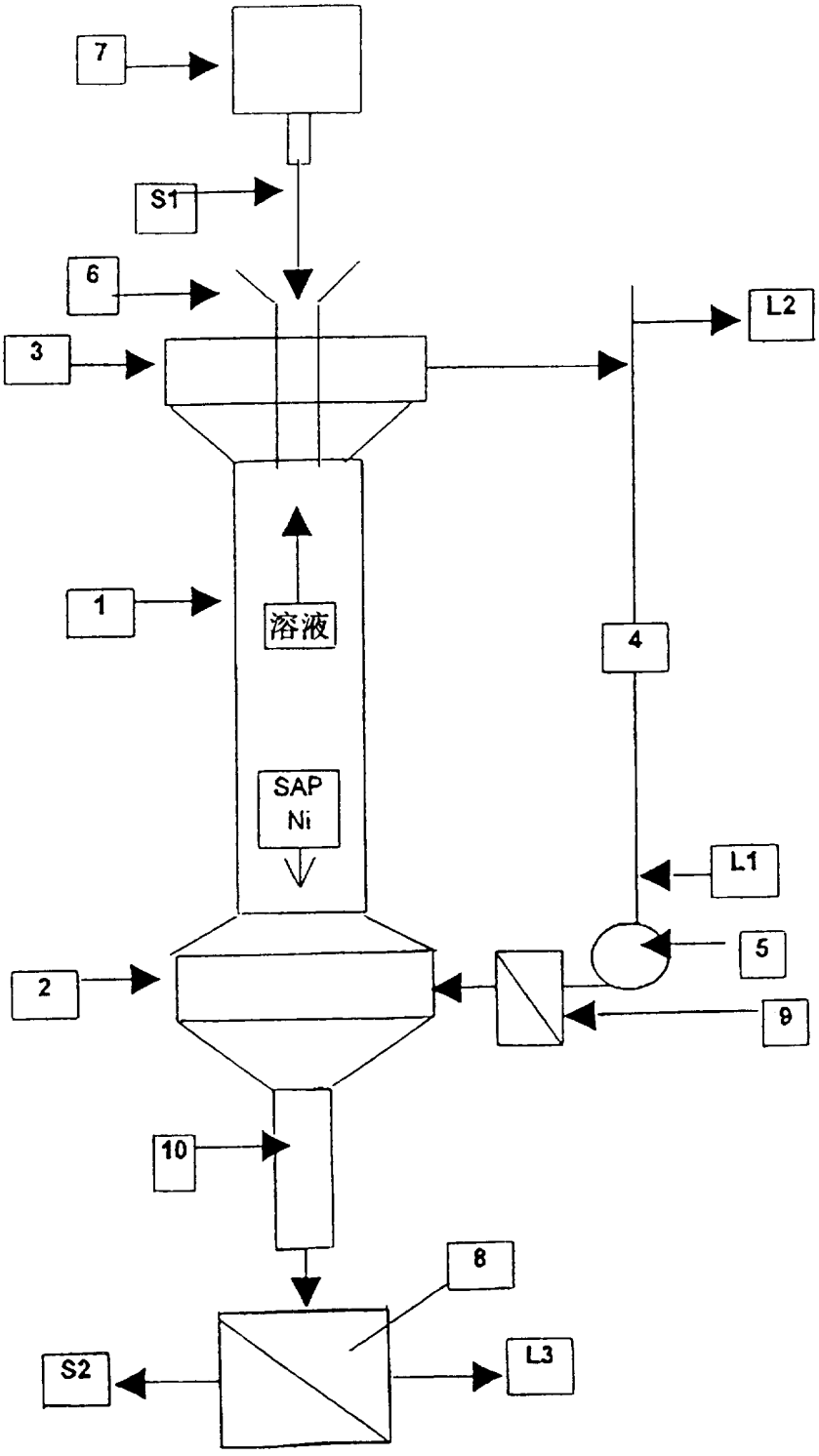


图 1: 逆流柱

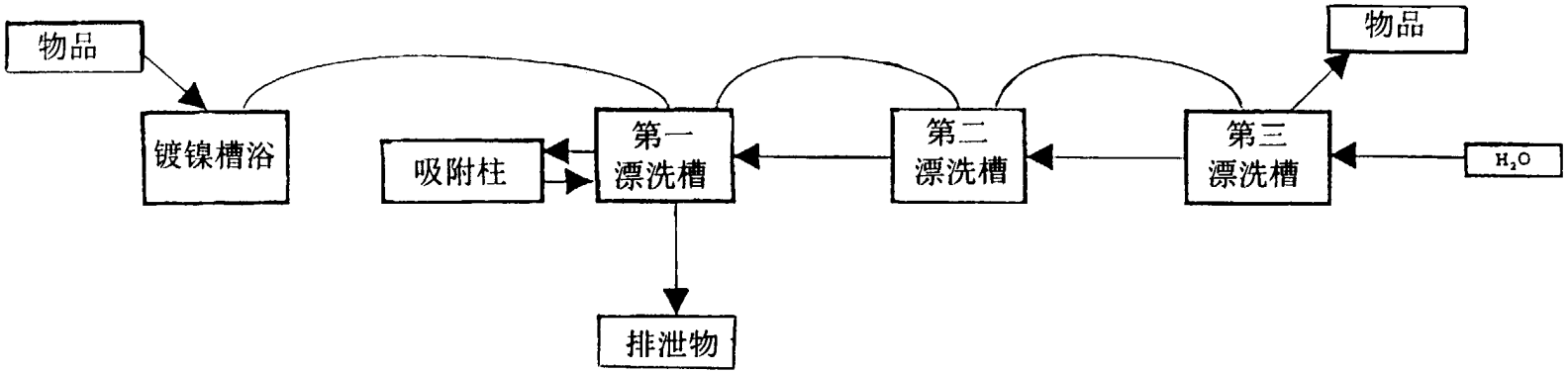


图 2: 逆流漂洗槽浴