



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111511691 B

(45) 授权公告日 2022.10.25

(21) 申请号 201880080295.4

(22) 申请日 2018.12.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111511691 A

(43) 申请公布日 2020.08.07

(30) 优先权数据
20176124 2017.12.15 FI

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2018/050923 2018.12.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/115883 EN 2019.06.20

(73) 专利权人 凯米拉公司
地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 约纳斯·利坎德 罗萨·卡塞列尔

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
专利代理师 李杰

(51) Int.Cl.
C02F 11/147 (2019.01)
C08F 265/10 (2006.01)
C08F 222/38 (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2017/0226696 A1, 2017.08.10
CN 1868911 A, 2006.11.29
WO 2005/095291 A1, 2005.10.13
CN 1726236 A, 2006.01.25

审查员 田海鹏

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

使用聚合物絮凝剂使生物污泥脱水的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于使生物污泥脱水的方法。它包括向包含水相和悬浮的固体有机物质的生物污泥中添加絮凝剂,使污泥絮凝和脱水。絮凝剂包含聚合物组合物,该聚合物组合物包含选自交联聚胺的阳离子交联第一聚合物和阳离子第二聚合物,该阳离子第二聚合物是通过(甲基)丙烯酰胺和阳离子单体的聚合获得的聚合物,第二阳离子聚合物在阳离子第一聚合物的存在下被聚合。

1. 用于使生物污泥脱水的方法,包括
 - 向生物污泥中添加絮凝剂,并使所述污泥絮凝,所述污泥是城市废水污泥或农业污泥并且所述污泥包含水相和悬浮的固体有机物质,
 - 使所述污泥脱水,其特征在于
所述絮凝剂包含聚合物组合物,所述聚合物组合物包含
 - 5-15重量%的阳离子交联第一聚合物,其为交联聚乙烯胺,和
 - 阳离子第二聚合物,其是通过(甲基)丙烯酰胺和由用于所述第二聚合物的单体的量计算的30-60mol%的至少一种阳离子单体的聚合获得的共聚物,所述阳离子第二聚合物在所述阳离子交联第一聚合物的存在下聚合。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一聚合物和所述第二聚合物彼此可混溶。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在所述第二聚合物的聚合过程中,所述第一聚合物和所述第二聚合物的聚合物链物理且不可分离地缠结。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一聚合物具有至少10 000g/mol的重均分子量。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一聚合物具有在120 000-350 000g/mol的范围内的重均分子量。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,用于所述第二聚合物的所述阳离子单体选自由下述组成的组:丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯苄基氯、丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯二甲基硫酸酯、甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯二甲基硫酸酯、[3-(丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵、和二烯丙基二甲基氯化铵。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第二聚合物是通过在至少一种交联剂的存在下使(甲基)丙烯酰胺和阳离子单体聚合获得的交联聚合物。
8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述交联剂的量在0.25-100mg/kg单体的范围内。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第二聚合物是线性聚合物。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述聚合物组合物具有3.5-5mPa·s的标准粘度SV,所述标准粘度SV是在25℃下,使用带有UL适配器的布氏DVII T粘度计,在1M NaCl水溶液中的0.1重量%固体含量下测量的。
11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,包含所述聚合物组合物的所述絮凝剂以1-40千克/吨干污泥的量添加。
12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述生物污泥具有>50mg/l的生物需氧量和/或在5-80g/l范围内的干固体含量。

使用聚合物絮凝剂使生物污泥脱水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种根据所附独立权利要求的前序部分的用于使生物污泥脱水的方法。

背景技术

[0002] 城市和工业废水以及污水在生物污泥法中处理,其中微生物降解有机物质并去除废水中存在的营养素以产生具有高质量流出物的流出物。生物污泥含有大量需氧细菌和其他水生生物,它们被悬浮并与曝气池中的废水混合。从过程中去除多余的污泥以进行污泥的后处理。通常,会形成大量的湿污泥,必须先将其脱水才能进行处置。可以通过使用重力、过滤、压力或离心力进行脱水。在脱水和其他后处理步骤期间,污泥暴露于各种力,例如高剪切力。

[0003] 生物污泥通常难以脱水。可在脱水之前通过添加化学物质(例如,铁的无机化合物和石灰)或有机化合物(例如,聚合物凝结剂和絮凝剂)将污泥进行调理。添加化学物质以改善污泥处理,将悬浮物凝结和/或絮凝成更大的团块并提高脱水效果。当通过使用化学添加使生物污泥絮凝时,形成的絮凝物应抵抗各种力,例如剪切力,而不会破坏絮凝物。这将确保从脱水步骤获得具有低浊度的高质量水相,并且确保脱水后污泥的固体含量高。

[0004] 需要新的有效絮凝剂,其可用于将废水纯化中,特别是城市或农业废水或食品或饮料生产中的废水的纯化中的生物污泥脱水。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的是最小化或甚至消除现有技术中存在的缺点。

[0006] 目的还在于提供一种聚合物组合物,其可提供生物污泥的有效脱水。

[0007] 本发明的另一个目的是提供一种聚合物组合物,其在脱水期间,特别是在高剪切条件下,提供改善的污泥性能。

[0008] 这些目的通过具有在独立权利要求的特征部分中的以下呈现的特征的本发明来实现。在从属权利要求中公开了一些优选的实施方式。

[0009] 除非另有明确说明,否则从属权利要求和说明书中的实施方式中叙述的特征可相互自由组合。

[0010] 本文中呈现的示例性实施方式及其优点通过可应用的部分与本发明的所有方面相关,即使这并不总是单独提及。

[0011] 根据本发明的用于使生物污泥脱水的典型方法包括

[0012] -向包含水相和悬浮的固体有机物质的生物污泥中添加絮凝剂,并使污泥絮凝,

[0013] -使污泥脱水,

[0014] 其中絮凝剂包含聚合物组合物,所述聚合物组合物包含

[0015] -阳离子交联第一聚合物(cationic crosslinked first polymer,交联的阳离子第一聚合物,阳离子交联的第一聚合物),其选自交联聚胺(crosslinked polyamine,交联

多胺),和

[0016] -阳离子第二聚合物,其是通过(甲基)丙烯酰胺和至少一种阳离子单体的聚合获得的共聚物,第二阳离子聚合物在阳离子第一聚合物的存在下聚合。

[0017] 现在令人惊奇地发现,当絮凝剂包含聚合物组合物时,在生物污泥的脱水方面获得了明显的改善,该聚合物组合物通过在第一聚合物的存在下使第二聚合物聚合获得。因此,第一聚合物充当主体聚合物并且充当第二聚合物的聚合介质。由交联聚胺与(甲基)丙烯酰胺和阳离子单体的阳离子共聚物的组合形成的聚合物组合物为絮凝剂提供了性能,通过该性能可以实现针对污泥的提高了的脱水率、滤液质量、剪切阻力(shear resistance,耐剪切性)和干固体含量。据推测,聚合物组合物能够以产生更坚固的絮凝物并增强脱水性能的方式与污泥的固体成分相互作用。此外,包含限定的聚合物组合物的絮凝剂充分耐受工艺变化。

[0018] 在本上下文中,术语“生物污泥”表示源自废水和/或污水的生物处理过程的污泥。生物污泥包含水相和悬浮的固体有机物质,并且它通常富含细菌来源的物质以及其他水生生物。生物污泥可具有>50mg/l的生物需氧量(BOD),和/或5-80g/l、优选为10-40g/l的干固体含量。根据本发明的一个优选的实施方式,待脱水的生物污泥来自处理城市或农业废水的过程。因此,生物污泥可以是城市废水污泥或农业污泥。可替代地,生物污泥可以源自工业过程,特别是源自废水处理或源自食品或饮料生产或源自食品或饮料加工。

[0019] 生物污泥的脱水包括向生物污泥中添加絮凝剂,以在使污泥脱水之前使污泥絮凝。优选地,在脱水之前立即添加絮凝剂。根据一个实施方式,在开始脱水之前30s,优选20s,更优选15s添加絮凝剂。可以将絮凝剂直接添加到管道等中,其中污泥被输送以脱水。污泥的脱水可以通过使用机械脱水装置,例如一个或多个离心机、带式压力机或室式压力机,优选一个或多个离心机来进行。

[0020] 絮凝剂包含聚合物组合物,该聚合物组合物包含选自交联聚胺的阳离子交联第一聚合物。在聚合物组合物的生产过程中,第一聚合物用作第二聚合物的聚合介质,即,将第二聚合物的单体添加到第一聚合物的聚合物溶液中,并且第二聚合物的聚合在第一聚合物的存在下进行。这导致第一和第二聚合物的聚合物链的物理三维缠结。第一聚合物和第二聚合物变得彼此不可分离,而不会破坏聚合物链,即在第二聚合物的聚合过程中,第一聚合物和第二聚合物的聚合物链物理缠结并且不可分离地缠结。然而,优选地,在第一聚合物和第二聚合物之间没有化学键,但是它们的链不可分离地缠绕在一起。第一聚合物优选在其结构中没有反应性可聚合基团,例如碳-碳双键。在一个优选的实施方式中,当在第一聚合物的存在下聚合时,第二聚合物的单体彼此反应并且不与作为聚合介质存在的第一聚合物形成共价键。因此,第一聚合物优选基本上仅作为聚合介质存在。第一聚合物和第二聚合物之间的共价键对于向聚合物组合物提供三维结构不是必需的,因为第一聚合物和第二聚合物物理缠结,并且它们的聚合物链彼此不可分离地相互缠绕或交织。

[0021] 第一聚合物和第二聚合物是完全可混溶的(miscible,能混溶,易混溶)并且彼此相容。所得聚合物组合物不是乳液或分散体形式。这意味着所获得的聚合物组合物不包含不同聚合物的两相或更多相。聚合物组合物还优选不含聚合物颗粒,该聚合物颗粒包含大部分(>40%)的仅一种聚合物。聚合物组合物是水溶性的。

[0022] 第一聚合物是交联聚胺,根据本发明的一个实施方式,其可以选自包括下述的组:

环氧氯丙烷(epichlorohydrin,表氯醇)和二甲胺的交联共聚物;环氧氯丙烷、二甲胺和乙二胺的交联共聚物;交联聚酰胺基胺(polyamidoamine,聚酰胺胺);和交联聚乙烯胺。优选地,第一聚合物是环氧氯丙烷、二甲胺和乙二胺的交联共聚物。

[0023] 第一聚合物可具有至少10 000g/mol、优选在10 000-350 000g/mol的范围内、更优选为30 000-275 000g/mol、甚至更优选为50 000-250 000g/mol的重均分子量。根据本发明的一个实施方式,第一聚合物可具有在120 000-350 000g/mol的范围内、优选为125 000-275 000g/mol、更优选为135 000-250 000g/mol的重均分子量。第一聚合物优选具有分子量,已观察到该分子量改善聚合物组合物的性能及其絮凝能力。

[0024] 可以通过缩合聚合获得第一聚合物。

[0025] 根据本发明的一个实施方式,聚合物组合物可包含至少1重量-%、优选1-30重量-%、更优选3-20重量-%、甚至更优选5-15重量-%的第一聚合物,由组合物的总干聚合物材料的重量计算。当第一聚合物充当用于第二聚合物的聚合介质时,第一聚合物的量提供合适的粘度,同时提供与生物污泥的成分的有效相互作用以及良好的絮凝和脱水能力。

[0026] 用作絮凝剂的聚合物组合物还包含阳离子第二聚合物,该阳离子第二聚合物是通过(甲基)丙烯酰胺和至少一种阳离子单体的聚合获得的共聚物。在阳离子第一聚合物的存在下使第二阳离子聚合物聚合。因此,用于第二聚合物的聚合介质包括第一聚合物的水溶液,优选为无颗粒的水溶液。聚合介质优选不含任何油相。聚合介质也不包含高浓度的任何无机盐。通常,无机盐的量小于5重量-%,优选小于2.5重量-%,更优选小于1.5重量-%。已经观察到,第二聚合物改善了所形成的絮凝物的坚固性。

[0027] 第二聚合物通过游离自由基聚合获得。例如,第二聚合物可以通过凝胶聚合,例如通过绝热凝胶聚合获得。可以通过凝胶聚合获得具有更高聚合物含量的聚合物组合物,从物流的角度考虑,这使得组合物更具成本效益。高聚合物含量具有改善微生物稳定性的额外好处。

[0028] 聚合物组合物可优选为干粉或颗粒材料或颗粒产品的形式,并且在其使用前将它溶解于水中并稀释至所需的适当进料浓度。可以将获得的聚合物组合物干燥并且任选地研磨至合适的粒度。根据一个实施方式,呈颗粒产品或颗粒材料或粉末形式的干聚合物组合物可具有至少80重量-%、优选至少85重量-%、更优选至少90重量-%的固体含量。干颗粒聚合物组合物易于运输和存储并且具有成本效益,仍长时间保持稳定,并且耐微生物降解。

[0029] 用于第二聚合物的阳离子单体可以选自由下述组成的组:丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯(ADAM)、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(ADAM-C1)、丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯苄基氯(2-(dimethylamino)ethyl acrylate benzylchloride,2-(二甲基氨基)乙基丙烯酸酯苄基氯)、丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯二甲基硫酸酯(2-(dimethylamino)ethyl acrylate dimethylsulphate,2-(二甲基氨基)乙基丙烯酸酯二甲基硫酸酯)、甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯(MADAM)、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(MADAM-C1)、甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯二甲基硫酸酯、[3-(丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵(APTAC)、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵(MAPTAC)、和二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)。优选地,阳离子单体是[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(ADAM-C1)或二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)。通常,对于在其结构中含有季氮的那些列出的单体,阳离子度不依赖于pH,这是优选的特征。

[0030] 根据本发明的一个实施方式,第二聚合物可以通过(甲基)丙烯酰胺与由用于第二聚合物的单体的量计算的至少10mol-%的阳离子单体、优选10-90mol-%的阳离子单体、更优选20-70mol-%的阳离子单体、甚至更优选30-60mol-%的阳离子单体的共聚获得。

[0031] 根据一个实施方式,第二聚合物是线性聚合物。

[0032] 根据另一个优选的实施方式,第二聚合物可以是交联共聚物。交联的第二聚合物可以通过在至少一种交联剂的存在下使(甲基)丙烯酰胺和阳离子单体聚合来获得。已经观察到,当第二聚合物交联时,形成的生物污泥的絮凝物非常坚固,并且良好地抵抗高剪切力。合适的交联剂可以选自亚甲基双丙烯酰胺、乙二醇二乙烯基醚、二(乙二醇)二乙烯基醚和三(乙二醇)二乙烯基醚。亚甲基双丙烯酰胺优选作为交联剂。交联剂的量可以在例如,0.25-100mg/kg单体的范围内,优选为0.5-10mg/kg单体,更优选为0.75-5mg/kg单体。

[0033] 用作生物污泥的絮凝剂的聚合物组合物可以具有3.5-5mPas、优选3.8-4.8的标准粘度SV,所述标准粘度SV是在25℃下,使用带有UL适配器的布氏DVII T粘度计,在NaCl水溶液(1M)中的0.1重量-%固体含量下测量的。

[0034] 包含聚合物组合物的絮凝剂可以1-40千克/吨干污泥、优选2-30千克/吨干污泥、优选4-20千克/吨干污泥的量添加,以活性聚合物形式给出。

具体实施方式

[0035] 实验

[0036] 在以下非限制性实施例中描述了本发明的一些实施方式。

[0037] 实施例中使用的聚合物组合物

[0038] 根据本发明,在以下污泥脱水实施例中两种不同的聚合物组合物C1和C2:

[0039] 组合物C1包含作为第一聚合物的交联聚乙酰胺。在第一聚合物的存在下聚合的第二聚合物是丙烯酰胺和30mol-%的[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(ADAM-C1)的共聚物。基于第二聚合物的单体,第一聚合物的量以活性物计为9重量-%。

[0040] 组合物C2包含作为聚合物的交联聚乙酰胺。在第一聚合物的存在下聚合的第二聚合物是丙烯酰胺和30mol-%的[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(ADAM-C1)的共聚物。亚甲基双丙烯酰胺在聚合中用作交联剂。基于第二聚合物的单体,第一聚合物的量以活性物计为9重量-%。

[0041] 实施例中使用的方法

[0042] 表1给出了污泥脱水实施例中使用的设备和方法。

[0043] 表1污泥脱水实施例中使用的设备和方法。

[0044]

性质	设备/标准
pH	Knick Portamess 911pH
干固体	SFS 3008
悬浮的固体	SFS 3008
浊度	HACH 2100AN IS浊度仪//ISO 7027

[0045] 用Polytest测试污泥的重力脱水性。使用在底部有透气度为5400m³/m²h的金属丝布的直径为10cm的Polytest圆筒过滤污泥样品。轮距/cm为13.0/5.9。污泥样品量为200-400g,但在所比较的样品之间始终相同。聚合物组合物的混合在挡板混合容器中用马达搅

拌器进行。混合速度为1000rpm,混合时间为10-30秒,但所比较的样品之间始终相同。

[0046] 离心后,污泥干固体含量用贺利氏实验室离心机测试。对于该测试,在重力脱水测试后从Polytest钢丝中取出污泥样品。在放置在离心管上部的50目塑料过滤器中测量约6克污泥样品。离心时间为60秒,转速为每分钟1000转(rpm)。离心后,从离心管底部收集废水,并从塑料过滤器中离心分离出污泥。

[0047] 污泥脱水实施例1

[0048] 该实施例模拟了城市污水处理厂中厌氧消化过程后的生物污泥的脱水并生物除磷。在投加聚合物组合物之前,生物污泥的干固体含量为29g/l。

[0049] 在投加到污泥之前,将聚合物组合物稀释至0.1%浓度。如上所述用Polytest测试脱水率。聚合物剂量为5、6和6.5千克/吨干污泥。混合时间为10秒。15秒后测量排水量。测量排出的废水中的浊度。这些实验的结果呈现在表2中。

[0050] 表2实施例1的排水和废水浊度的结果。

聚合物	剂量 [kg/t]	排水 15 s [g]	废水浊度 [NTU]
R1	5.0	41.4	290
R1	6.0	54.0	205
R1	6.5	63.0	181
C1	5.0	53.3	202
C1	6.0	10.8	105
C1	6.5	97.6	102

[0051] 从表2的结果可以看出,根据本发明的聚合物组合物C1的使用提供了比参考聚合物R1更好的性能。在所有测试剂量下,与参考聚合物R1相比,聚合物组合物C1产生更快的脱水和更好的废水质量。所有这些因素对于经济的污泥脱水都很重要。

[0052] 污泥脱水实施例2

[0053] 该实施例模拟了城市污水处理厂中厌氧消化过程后的生物污泥的离心并生物除磷。在投加聚合物组合物之前,生物污泥的干固体含量为29g/l。

[0054] 在投加到污泥之前,将聚合物组合物稀释至0.1%浓度。如上所述,用台式离心机测试离心后的污泥干固体。聚合物剂量为5、6和6.5千克/吨干污泥,混合时间为10秒;以及6、7和8千克/吨干污泥,混合时间为20秒。在1000rpm下离心60秒后,测量污泥的干固体含量。这些实验的结果呈现在表3中。

[0055] 表3实施例2中离心后的干固体含量结果。

聚合物	剂量 [kg/t]	混合时间 [s]	干固体 [%]
R1	5.0	10	9.8
R1	6.0	10	9.9
R1	6.5	10	10.2
C1	5.0	10	10.2
C1	6.0	10	10.6
C1	6.5	10	10.7
R1	6.0	20	9.2
R1	7.0	20	9.6
R1	8.0	20	10.6
C1	6.0	20	9.4
C1	7.0	20	10.4
C1	8.0	20	10.8

[0057] 从表3的结果可以看出,根据本发明的聚合物组合物C1的使用提供了比参考聚合物R1更好的性能。在所有测试剂量下,与参考聚合物R1相比,在10秒和20秒混合下离心后,聚合物组合物C1产生更高的干固体含量。将混合时间从10秒更改为20秒表示有效离心所需的剪切力增加。所有这些因素对于生物污泥的经济脱水都很重要。

[0058] 污泥脱水实施例3

[0059] 该实施例模拟了城市污水处理厂中厌氧消化过程后的生物污泥的脱水并化学除磷。在投加聚合物组合物之前,污泥的干固体含量为25g/l。

[0060] 在投加到污泥之前,将聚合物组合物稀释至0.1%浓度。如上所述用Polytest测试脱水率。聚合物剂量为7、8和9千克/吨干污泥,混合时间为10秒;以及9、10和11千克/吨干污泥,混合时间为30秒。10秒后测量排水量。测量排出的废水中的浊度。结果呈现在表4中。

[0061] 表4实施例4中排水和废水浊度的结果。

聚合物	剂量 [kg/t]	混合时间 [s]	排水 10 s [g]	废水浊度 [NTU]
R1	7.0	10	95.6	396
R1	8.0	10	125.2	301
R1	9.0	10	118.3	391
C2	7.0	10	93.9	345
C2	8.0	10	136.7	349
C2	9.0	10	130.1	286
R1	9.0	30	64.4	490
R1	10.0	30	77.9	452
R1	11.0	30	127.1	275
C2	9.0	30	84.4	382
C2	10.0	30	128.7	293
C2	11.0	30	133.8	259

[0062] 从表4的结果可以看出,根据本发明的聚合物组合物C2的使用提供了比参考聚合物R1更好的性能。与参考聚合物R1相比,聚合物组合物C2产生更快的脱水和更好的废水质量。聚合物组合物C2的确也具有更好的耐剪切性,这在对絮凝物产生更大的剪切力的较长的混合时间的实验中看到。所有这些因素对于经济的污泥脱水都很重要。

[0065] 即使参考目前似乎是最实用和优选的实施方式描述了本发明,但应理解,本发明不应限于上述实施方式,而是本发明也旨在涵盖在所附权利要求范围内的不同修改和等同技术方案。