

两亲离子型高分子絮凝剂 P(AM/DAC/AA/DMAM)的合成及性能评价*

徐玉霞 赵林 占程程 马超 马光阳 邹明华

油气钻采工程省重点实验室, 长江大学石油工程学院, 湖北荆州, 434023

摘要: 用氧化还原引发剂将丙烯酰胺 (AM)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DAC)、丙烯酸 (AA)、N,N-二甲基丙烯酰胺 (DMAM) 在水溶液中共聚合得到两亲离子型共聚物 P(AM/DAC/AA/DMAM), 设计 $L_{16}(4^5)$ 的正交实验的平均收率为 90.61%。用红外光谱图确认了共聚物的结构。以 0.3% 的硅藻土充当模拟污水, 研究了不同加量和 pH 值下的共聚物的絮凝性能 (通过沉降速度和透光率测定)。共聚物的加量为 20mg/l 时透光率就可以高达 96.5%; pH 值在等电点附近时絮凝效果较差, 共聚物具有较宽的 pH 值适应范围, 是一种性能比较优良的高分子絮凝剂。

关键词: 两亲离子型 高分子絮凝剂 共聚物 应用性能 污水处理

高分子絮凝剂是一种能将水中悬浮物、胶体或溶质形成絮体沉淀, 或使其悬浮于液面的聚合物。絮凝剂在工业用水、废水处理以及固液分离中具有十分重要的作用。在石油勘探开发及炼油化工过程中, 高分子絮凝剂广泛用于注入水、产出污水、石油化工用水、废水、钻井泥浆、废泥浆处理及污泥脱水等方面^[1]。本文根据高分子絮凝剂的现状及发展趋势, 将高分子絮凝剂的最新研究领域 (两性高分子絮凝剂) 与水溶性高分子研究的最新领域 (疏水缔合聚合物) 的研究成果相结合, 合成的高分子絮凝剂含有阳离子、阴离子和疏水基团。利用两性高分子絮凝剂絮凝、沉降速率高; 季铵盐具有的杀菌、缓蚀功能; 同时引入疏水性官能团, 进一步提高其絮凝性能, 解决污泥脱水的棘手问题; 再加入丙烯酰胺用来提高其分子量, 降低聚合物成本, 从而合成了一种全新的高效多功能的高分子絮凝剂^[2]。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酰胺 (AM): 分析纯; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DAC): 纯度 78%, 东亚合成; 丙烯酸 (AA): 分析纯; N,N-二甲基丙烯酰胺 (DMAM): 分析纯; 过硫酸铵: 分析纯, 氧化性引发剂; 亚硫酸钠: 分析纯, 还原性引发剂; 蒸馏水: 二次重蒸后待用; 硅藻土: 化学纯。

1.2 共聚物的合成

将计量的丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺按一定的比例加入三颈瓶中, 用适量的水在搅拌的状态下将反应物溶解, 通 N_2 30min 后加入引发剂, 搅拌均匀, 在 N_2 保护下反应 10 小时, 得到凝胶状的粗产物。将粗产物溶于水, 用无

*湖北省自然科学基金项目 (项目编号: 2003ABA089; 项目名称: 两亲离子型高分子絮凝剂及絮凝机理研究; 第一作者: 徐玉霞, 女, 1981 年生, 硕士研究生, 主要从事油田化学方面的研究。)

水乙醇沉淀洗涤，再沉淀洗涤，如此反复 2~3 次，在真空烘箱中干燥、造粒，得到 P (AM/DAC/AA/DMAM) 样品，平均收率为 90.61%。

1.3 聚合物的结构与组成表征

用 Nicolet-20s XB 红外光谱仪，KBr 压片测定聚合物样品的红外光谱。用乌氏粘度计测定聚合物的特性粘数。

1.4 合成产物的絮凝性能评价

在 100mL 具塞量筒中，先加入 0.3%浓度（质量浓度）的硅藻土悬浮液，再加入不同浓度的聚合物，聚合物的加入浓度分别为 8mg/l、15mg/l、20mg/l、25mg/l、30mg/l、50mg/l、80mg/l、100mg/l、300mg/l、600mg/l，往返摇匀 20 次，静置并测定不同时间内絮凝物的高度和 1 小时后的界面沉降高度 Hmax，求得沉降时间 $t_{1/2}$ (界面沉降至 1/2Hmax 所对应的时间)。再将体系静止 20 min，取距液面 30mm 处的上清液，用 721 型分光光度计测定 670 nm 处的透光率。

2 结果与讨论

2.1 正交实验合成方案的优选

表 1 为 $L_{16} (4^5)$ 正交实验得到的 16 组聚合物，将各最终产物的收率和特性粘数作为试验指标，对正交实验的各因素各水平进行极差分析得到：第 12 组为最好的试验设计方案^[3]。

Table 1 Data from the $L_{16} (4^5)$ orthogonal designed experiment

Serial Number	DAC/AM/AA/DMAM (mol %)	Concentration of the Monomer (wt%)	Concentration of initiating agent (wt%)	Temperature ()	PH Value	Yield(%)	Intrinsic Viscosity [](ml/g)
1	10:80:9:1	10	0.02	35	3	91.77	547.09
2	10:80:9:1	15	0.05	40	4	95.87	485.06
3	10:80:9:1	20	0.08	45	5	96.52	380.13
4	10:80:9:1	30	0.1	50	6	97.71	273.92
5	20:67:10:3	10	0.05	45	6	72.11	342.86
6	20:67:10:3	15	0.02	50	5	97.53	299.16
7	20:67:10:3	20	0.1	35	4	94.45	449.12
8	20:67:10:3	30	0.08	40	3	93.44	471.32
9	30:54:11:5	10	0.08	50	4	92.74	344.48
10	30:54:11:5	15	0.1	45	3	94.42	630.71
11	30:54:11:5	20	0.02	40	6	72.44	380.93
12	30:54:11:5	30	0.05	35	5	98.82	680.09
13	35:44:14:7	10	0.1	40	5	72.89	197.97
14	35:44:14:7	15	0.08	35	6	91.13	522.58
15	35:44:14:7	20	0.05	50	3	97.43	378.29
16	35:44:14:7	30	0.02	45	4	90.52	410.83

2.2 P (AM/DAC/AA/DMAM) 的结构表征

图 1 为两亲离子型高分子絮凝剂 P (AM/DAC/AA/DMAM) 的红外光谱图。其中 3440.68 cm^{-1} 为 AM 酰胺基 - CONH₂ 中 NH₂ 的反对称伸缩振动峰； 2929.04 cm^{-1} 和 951.91 cm^{-1} 分别为羧基二聚体的 O - H 伸缩振动和二分子缔合体 O - H 非平面摇摆振动吸收； 2120.28 cm^{-1} 为

DAC 中季铵盐基团上 C - H 的对称伸缩振动峰， 1736.34 cm^{-1} 是酰胺基和酯基中羰基伸缩振动峰的叠合； 1450.70 cm^{-1} 为甲基的反对称伸缩振动峰。从以上结果可以看出，本文所用到的四种单体的官能团都出现在红外光谱图中，证实了聚合物中各单体结构单元的存在^[4]。

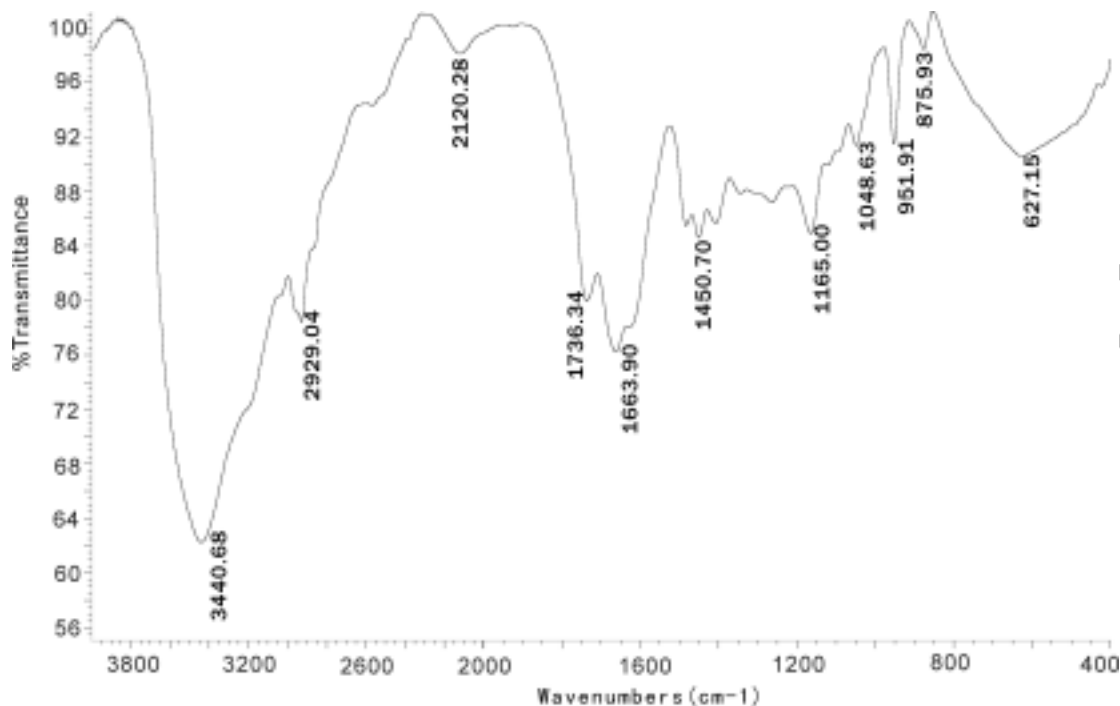


Fig. 1 The Infrared Spectrogram of P (AM/DAC/AA/DMAM)

2.3 合成产物的絮凝性能评价

2.3.1 聚合物的加量对 0.3% 硅藻土悬浮液的透光率的影响

图 2 为 No. 12 聚合物的加量对 0.3% 硅藻土悬浮液的透光率的影响图。从图中可以看出，透光率随着聚合物加量的增加而增加，当加量增至 20mg/l 时透光率达到最大，而后透光率开始呈下降趋势，由此可以看出聚合物絮凝剂的最佳投加量为 20mg/l。絮凝剂的作用首先是吸附，LaMer^[5]根据絮体形成和破坏的速度关系式求得了平衡絮体的半径 R_{θ} ，其关系式如下：

$$R_{\theta} = \frac{K_1}{K_2} (n_0)^2 \theta (1 - \theta)^2$$

式中 θ - 高分子对胶体粒子的表面覆盖率；

n_0 - 单位体积的粒子数；

K_1, K_2 - 碰撞速率常数；

由上面公式可以得到，当表面覆盖率 θ 为 0.5 时，平衡絮体的半径 R_{θ} 最大。絮凝剂用量太少时电性中和少，吸附架桥作用较弱，用量增大时吸附量随之增大，有利于吸附架桥；但是用量过大时大量的高分子絮凝剂吸附在悬浮颗粒表面将其包覆，使颗粒保持分散，其絮凝性能反而变差^[6]。

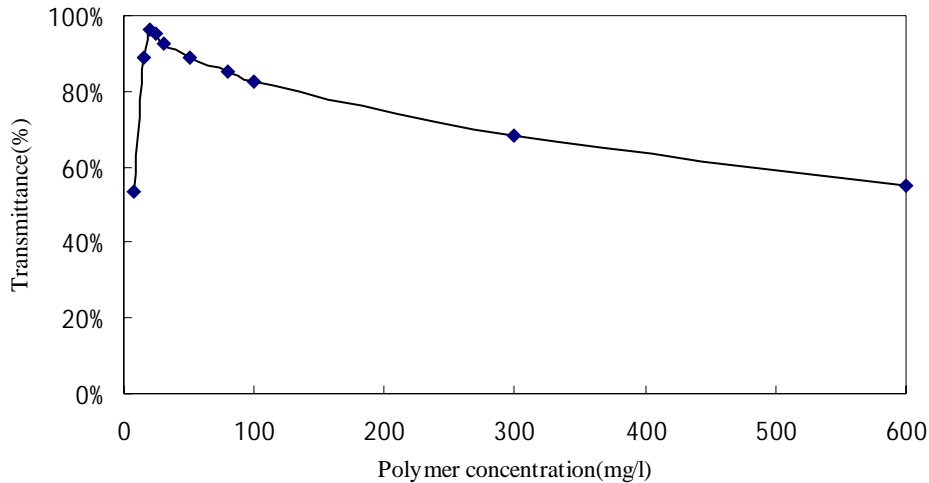


Fig. 2 Effect of polymer concentration on transmittance of 0.3% diatomite suspension

2.3.2 聚合物的加量对 0.3%硅藻土悬浮液的沉降速率的影响

图 3 为 No. 12 聚合物的加量对 0.3%硅藻土悬浮液的沉降速率的影响图。由图可以看出，沉降速率最初随着加量的增加而增大，20 mg/l 时达到最大，之后开始下降，下降到 30 mg/l 时然后开始上升，此后沉降速率再次随着聚合物加量的增加而增大，但是当聚合物的加量达到 300mg/l 以上时，100ml 量筒的上清液中留有很多的悬浮小颗粒，并且絮凝体挂壁现象严重。随着絮凝剂加量的增加，吸附量随之增大，有利于架桥和电性中和，粒径增大，因而沉降速率增加。吸附量的增加虽有利于架桥，但吸附了聚合物的粒子的扩散系数将降低，随着加量进一步增加，当扩散系数的降低对沉降速率的影响超过了粒径增大的影响时，沉降速率就会下降。而当加量再增加时，可能粒子表面的吸附对扩散系数的影响已趋于平缓，但粒子还未重新分散，架桥作用还在增加，粒径继续增加，沉降速度又会增加^[7]。

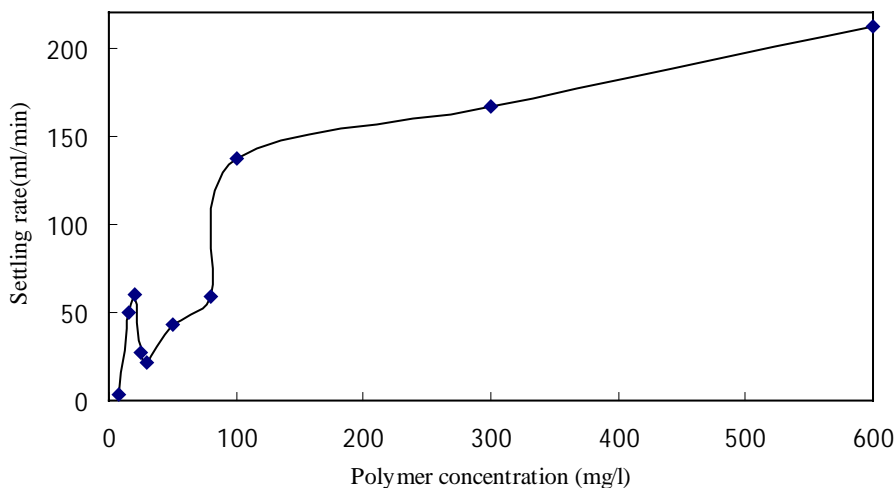


Fig. 3 Effect of polymer concentration on settling rate of 0.3% diatomite suspension

2.3.3 pH 值对 0.3%硅藻土悬浮液的透光率的影响

在固定 No. 12 聚合物的加量为 20 mg/l 时，研究不同 pH 值对 0.3%硅藻土悬浮液的透光率的影响如图 4 所示。pH 值的改变不但会影响悬浮体系胶体粒子表面的化学结构和双电层，

同时也会影响两亲离子型高分子絮凝剂的带电性质和构象特性，其絮凝性能的改变是这两方面影响的综合结果^[8]。本试验用于模拟污水体系的硅藻土等电点为 $\text{pH} = 4.2$ ，加入自来水中配成模拟悬浮体系，测得 $\text{pH} = 6.0$ ，此时胶体粒子的电势为 -20mV 左右^[9]。从图中可以看出，在酸性条件下， pH 值为 $2 \sim 3$ 时透光率在 90% 左右，随着 pH 值的增加，透光率逐渐增加至 97% 。当 $\text{pH} = 4.5$ 左右时，接近硅藻土的等电点，此时电势接近于零，双电层被压缩到很小，悬浮的胶体粒子最容易碰撞聚集，上清液透光率最高。 pH 值在等电点以下继续降至 2 的时候，悬浮胶粒的电势绝对值上升，不利于颗粒的聚集，絮凝透光率有所下降。在等电点附近透光率下降至最低，这是因为随着 pH 值的升高，胶粒的电势的负电性加大，分散稳定性进一步提高，同时大量的 OH^- 屏蔽了絮凝剂高分子链上的阳离子，本来伸展的高分子线团变得紧缩而导致絮凝性能降低。在碱性条件下，随着 pH 值的增加，透光率又开始上升，在 pH 值为 10 时达到最高点，然后随着 pH 值的进一步升高，透光率又开始下降。 pH 值进一步升高，高分子链上的 $-\text{CONH}_2$ 发生部分水解，使得高分子线团重新伸展开来，架桥作用增强，有利于促进颗粒的聚集，因此透光率有所升高。在 $\text{pH} = 10$ 的时候，硅藻土部分成分会被溶解，絮凝沉降过程变得复杂。

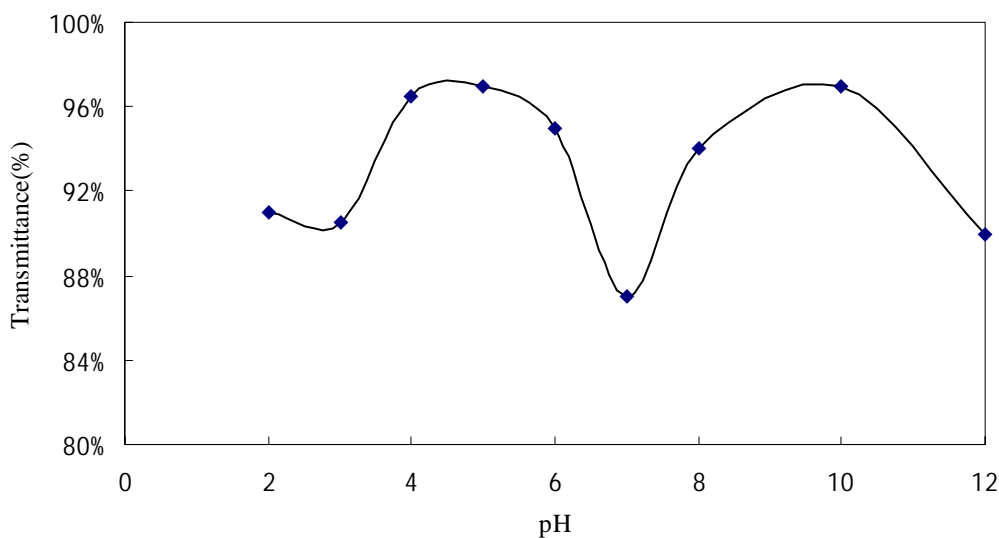


Fig. 4 Effect of pH on transmittance of 0.3% diatomite suspension

3. 结论

(1) 采用氧化还原引发体系通过水溶液聚合法合成了 $\text{P}(\text{AM}/\text{DAC}/\text{AA}/\text{DMAM})$ 两亲离子型高分子絮凝剂，平均收率达到了 90.61% 。

(2) 用 $\text{P}(\text{AM}/\text{DAC}/\text{AA}/\text{DMAM})$ 两亲离子型高分子絮凝剂处理 0.3% 浓度的硅藻土悬浮液，投加量为 $20\text{mg}/\text{l}$ 时透光率可以达到 96.5% 。

(3) $\text{P}(\text{AM}/\text{DAC}/\text{AA}/\text{DMAM})$ 两亲离子型高分子絮凝剂在等电点附近絮凝性能较差，但是它具有较宽的 pH 值适应范围，在工业上应用比较容易。

参考文献：

- [1] Shah SB, Patel CP, Trivedi HC, Journal of Applied Polymer Science, 1994, 51: 1421 ~ 1422
- [2] Shah SB, Patel CP, Trivedi HC, High Perform Polymer, 1992, 4: 151 ~ 155
- [3] 陈魁, 试验设计与分析, 北京: 清华大学出版社, 1996
- [4] 邓芹英, 刘岚, 邓慧敏, 波谱分析教程, 北京: 科学出版社, 2003
- [5] T.W.Healy, V.K.LaMer, Journal of Colloid Science, 1964, 19: 323 ~ 326
- [6] Bri an A, Jane B, Sol uble Polymers in water puri fication, Prog. Polymer Science, 1995, 20(6): 1014 ~ 1016
- [7] Xi ao H. , Liu Z , Wi seman N , Journal of Colloid and Interface Science , 1999 , 216(2) : 409 ~ 413
- [8] Kubota , Isamu et al , United States Patent Application , 20040132896
- [9] 王泽民, 硅藻土助滤剂在过滤水中的应用, 工业水处理, 2000, 20(8): 4 ~ 7

Synthesis and Performance Evaluation of P(AM/DAC/AA/DMAM) as Hydrophilic-Lipophilic Ionic Polymer Flocculating Agent

Xu Yuxia Zhaolin Zhan Chengcheng Machao Ma Guangyang Zou Minghua

Province Key Lab of Drilling & Exploration of Oil and Gas Engineering, Petroleum Engineering College of Yangtze University, Jingzhou, Hubei, 434023

Abstract: Hydrophilic-lipophilic ionic copolymer P(AM/DAC/AA/DMAM) is synthesized by copolymerization of acrylamide(AM), acryloyl oxy-ethyl trimethyl ammonium chloride(DAC), acrylic acid(AA), N,N-dimethylacrylamide(DMAM) at the presence of oxidation-reduction initiating agent in aqueous solution. The average yield of the copolymer from the $L_{16} (4^5)$ orthogonal designed experiment is 90.61%. The structure of the copolymer is identified by infrared spectrogram. Take the 0.3%(weight percent) diatomite as the simulative sewage, the flocculating performance of the polymer is studied through light transmittance and settling velocity at different dosage of the copolymer and different pH values. High light transmittance of 96.5% is observed when the dosage of the copolymer is 20 mg/l and excellent flocculating performance is maintained when pH value ranges widely, but bad flocculating effect is observed when pH is around 7. P(AM/DAC/AA/DMAM) is a polymer flocculating agent with excellent performance.

Keywords: hydrophilic-lipophilic ionic polymer flocculating agent copolymer applied performance sewage treatment